

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FLORESANS AKTİF ÖZELLİĞE SAHİP STEROİD İÇEREN
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

SEVİNÇ İLKAR

KOCAELİ 2013

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

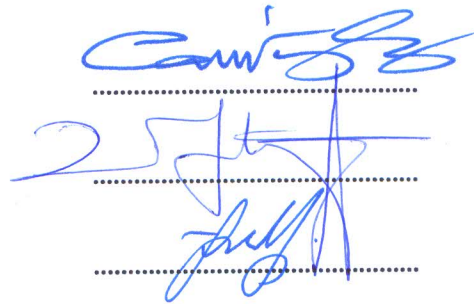
**FLORESANS AKTİF ÖZELLİĞE SAHİP STEROİD İÇEREN
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

SEVİNÇ İLKAR

**Prof.Dr. Cavit UYANIK
Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Ufuk YILDIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Doç.Dr. Faruk YILMAZ
Jüri Üyesi, GYTE**



Tezin Savunulduğu Tarih: 11.07.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Kolesterol ve piren uç grupları içeren lineer polimerlerin sentez ve karakterizasyonu ilk defa gerçekleştirilen bir çalışmadır. Bu çalışma ile birlikte bilim dünyasına yeni bileşikler kazandırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin biyobozunur, biyouyumlu ve floresans aktif birer madde olmalarından ötürü çalışmanın ve sentezlenen bu yeni bileşiklerin önemi bir kat daha artmaktadır.

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sayın hocam Prof. Dr. Cavit UYANIK'a,

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Faruk YILMAZ'a ve değerli vaktini bana ayırıp bu süreçte büyük emeği olan Arş. Gör. Erdi DOĞANCI'ya,

Roma La Sapienza Üniversitesi'nde bulunduğum sürede beni evimde gibi hissettiren, her zaman yardımcı olan ve bana inanılmaz katkıda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Rinaldo Marini BETTOLO, Prof. Dr. Luisa Maria MIGNECO, Francesca LEONELLI, Francesca CECCACI ve laboratuvar arkadaşlarım Andrea TROMBETTA ve Azzurra MOSTARDA'ya,

Laboratuvardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Olcay KOCA, Funda Gül BOZTAŞ ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma,

Çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm annem Pamuk, babam Halit, kardeşlerim Serpil, Ekrem, Hakan ve Tolga Tarık İLKAR'a

Ve son olarak yaşadığım tüm bu süreçte yanımda olan ve desteğine her zaman ihtiyaç duyacağım sevgili Ferhat Erdem ERDAĞI'na gösterdikleri sabır ve anlayış için sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Temmuz-2013

Sevinç İlkar

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Steroidler.....	4
1.1.1. Steroidlerin sınıflandırılması.....	5
1.1.2. Steroidlerin konformasyonel analizleri.....	8
1.1.3. Steroidlerin biyolojik aktivitesi.....	10
1.1.4. Bazı önemli steroidler	11
1.1.4.1. Kolesterol	11
1.1.4.2. Kolesterolün biyolojik önemi.....	12
1.2. Piren Hakkında Genel Bilgi	14
1.2.1. Piren'in yapısı ve sentezi	14
1.3. Polimerler.....	17
1.3.1. Polimerlerin tarihçesi	17
1.3.2. Steroid içeren polimerler.....	18
1.3.2.1. Kolesterol içeren polimerler.....	20
1.3.3. Piren içeren polimerler.....	21
1.3.4. Kolesterol ve piren içeren polimerler.....	23
1.3.5. Polimerizasyon teknikleri.....	26
1.3.5.1. Halka-açılma polimerizasyonu.....	27
1.3.5.2. Laktonların polimerleşmesi.....	27
1.3.5.3. Halka açılma polimerizasyonunda kullanılan katalizör	28
1.4. "Click" Kimyası Hakkında Genel Bilgi.....	30
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	31
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
2.1.1. Monomerler.....	31
2.1.1.1. ε-Kaprolakton.....	31
2.1.2. Çözücüler	31
2.1.3. Diğer kimyasallar	31
2.2. Kullanılan Yöntemler.....	32
2.2.1. Manyetik karıştırıcı ve mantolu Isıtıcı	32
2.2.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	32
2.2.3. Infrared spektrometresi (ATR-IR)	32
2.2.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	32
2.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	32
2.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	33

2.2.7. UV spektrofotometrisi.....	33
2.2.8. Floresans spektroskopisi	33
2.3. Deneysel Kısım	34
2.3.1. Kolesterol ile başlayan polimerizasyon reaksiyonları.....	35
2.3.1.1. P20-OH polimerinin sentezi.....	36
2.3.1.2. P20-Br polimerinin sentezi	36
2.3.1.3. P20-Br polimerinin sodyum azidür ile reaksiyonu	37
2.3.1.4. P20-N ₃ polimerinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu	38
2.3.1.5. P40-OH polimerinin sentezi.....	38
2.3.1.6. P40-Br polimerinin sentezi	39
2.3.1.7. P40-N ₃ polimerinin sentezi	39
2.3.1.8. P40-Pyr polimerinin sentezi	39
2.3.1.9. P60-OH polimerinin sentezi.....	40
2.3.1.10. P60-Br polimerinin sentezi	40
2.3.1.11. P60-N ₃ polimerinin sentezi	40
2.3.1.12. P60-Pyr polimerinin sentezi	41
2.3.1.13. P80-OH polimerinin sentezi.....	41
2.3.1.14. P80-Br polimerinin sentezi	41
2.3.1.15. P80-N ₃ polimerinin sentezi	42
2.3.1.16. P80-Pyr polimerinin sentezi	42
2.3.2. Etanol ile başlayan polimerizasyon reaksiyonları	42
2.3.2.1. ε-CL’nun etanol ile halka açılma polimerizasyonu	42
2.3.2.2. P1-Br polimerinin sentezi	43
2.3.2.3. P1-Br polimerinin sodyum azidür ile reaksiyonu	43
2.3.2.4. P1-N ₃ polimerinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu	43
2.3.3. Kolesterol ile başlayan reaksiyonlar	44
2.3.3.1. Kolesterolün 4-bromoklorit ile reaksiyonu	44
2.3.3.2. 3-Br maddesinin sodyum azidür ile reaksiyonu.....	45
2.3.3.3. 3-N ₃ maddesinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu	45
2.3.3.4. Kolesterolün 8-bromooktanoik asit ile reaksiyonu	46
2.3.3.5. 7-Br maddesinin sodyum azidür ile reaksiyonu.....	46
2.3.3.6. 7-N ₃ maddesinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu	46
3. BULGULAR	47
3.1. Kolesterol ile Başlayan Polimerlerin Karakterizasyonu	47
3.1.1. P20-OH polimerinin karakterizasyonu	47
3.1.2. P20-Br polimerinin karakterizasyonu	51
3.1.3. P20-N ₃ polimerinin karakterizasyonu	55
3.1.4. P20-Pyr polimerinin karakterizasyonu.....	59
3.1.5. P40-OH polimerinin karakterizasyonu	64
3.1.6. P40-Br polimerinin karakterizasyonu	69
3.1.7. P40-N ₃ polimerinin karakterizasyonu	73
3.1.8. P40-Pyr polimerinin karakterizasyonu.....	77
3.1.9. P60-OH polimerinin karakterizasyonu	82
3.1.10. P60-Br polimerinin karakterizasyonu	87
3.1.11. P60-N ₃ polimerinin karakterizasyonu	91
3.1.12. P60-Pyr polimerinin karakterizasyonu.....	95
3.1.13. P80-OH polimerinin karakterizasyonu	99
3.1.14. P80-Br polimerinin karakterizasyonu	104

3.1.15. P80-N ₃ polimerinin karakterizasyonu	108
3.1.16. P80-Pyr polimerinin karakterizasyonu.....	112
3.2. Etanol ile Başlayan Polimerin Karakterizasyonu.....	117
3.2.1. P1-OH polimerinin karakterizasyonu	117
3.2.2. P1-Br polimerinin karakterizasyonu	122
3.2.3. P1-N ₃ polimerinin karakterizasyonu	126
3.2.4. P1-Pyr polimerinin karakterizasyonu.....	130
3.3. Kolesterol ile Başlayan Ürünlerin Karakterizasyonu.....	135
3.3.1. 3-Br ürününün karakterizasyonu	135
3.3.2. 3-N ₃ ürününün karakterizasyonu.....	138
3.3.3. 3-Pyr ürününün karakterizasyonu	140
3.3.4. 7-Br ürününün karakterizasyonu	144
3.3.5. 7-N ₃ ürününün karakterizasyonu.....	146
3.3.6. 7-Pyr ürününün karakterizasyonu	148
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	153
4.1. Kolesterol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması	153
4.2. Etanol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması.....	158
4.3. Kolesterol ve Piren Taşıyan Polimerizasyonların Yorumlanması	163
4.4. Kolesterol ile Başlayan Piren Bağlı Ürünlerin Yorumlanması	165
4.4.1. 3 ürünlerinin yorumlanması	165
4.4.2. 7 ürünlerinin yorumlanması	167
4.5. Kolesterol ile Başlayan Piren Bağlı Ürünlerin Yorumlanması	169
KAYNAKLAR	174
ÖZGEÇMİŞ	178

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	En basit steroid olan gonane'nin yapısı	4
Şekil 1.2.	Fizyolojik steroidlerin temel omurga yapıları.....	6
Şekil 1.3.	Kolesterol ve Lanosterol'ün açık yapıları.....	7
Şekil 1.4.	Ergosterol'ün açık yapısı	7
Şekil 1.5.	Stigmasterol ve sitosterol'ün açık yapıları.....	7
Şekil 1.6.	Kolik asitin açık yapısı.....	8
Şekil 1.7.	5 α ve 5 β -steroidlerinin aksiyal ve ekvatoriyal konformasyonları	9
Şekil 1.8.	Kolesterolün stereokimyasal gösterimi.....	10
Şekil 1.9.	Kolesterolün açık yapısı.....	11
Şekil 1.10.	Kolesteril grubun açık yapısı	13
Şekil 1.11.	Kolestrol üzerindeki saldırı konumları	14
Şekil 1.12.	Pirenin yapısı	15
Şekil 1.13.	Piren için Kekulé yapısı	15
Şekil 1.14.	[14]annulen ve trans-15,14-Dimetil dihidropiren'nin yapıları	16
Şekil 1.15.	Polimerizasyon tepkimesi	18
Şekil 1.16.	CNT tüpün şekillendirilmesi.....	21
Şekil 1.17.	Piren içeren yan-zincir sıvı kristal polimerin sentezi.....	22
Şekil 1.18.	Yan zincir sıvı kristal polimer	23
Şekil 1.19.	Kolesterol ve piren taşıyan polimerler	24
Şekil 1.20.	Kolesterol ve piren içeren tabaka.....	25
Şekil 1.21.	Misel ve polianyaonun etkileşimi	26
Şekil 1.22.	Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	27
Şekil 1.23.	ϵ -kaprolaktonun anyonik halka açılma polimerizasyonu	28
Şekil 1.24.	Kalay(II) 2-etilhekzanoat [Sn(Oct) ₂]	28
Şekil 1.25.	Aktifleştirilmiş monomer mekanizması.....	29
Şekil 1.26.	Laktonların halka açılması polimerleşmesi	29
Şekil 1.27.	Huisgen'in siklokatalizme mekanizması.....	30
Şekil 2.1.	Polimer sentezi genel reaksiyon mekanizması	47
Şekil 2.2.	Ürün sentezi genel reaksiyon mekanizması	47
Şekil 3.1.	P20-OH polimerinin yapısı	47
Şekil 3.2.	P20-OH polimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.3.	P20-OH polimerine ait FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 3.4.	P20-OH polimerinin GPC kromatogramı	50
Şekil 3.5.	P20-OH polimerinin TGA termogramı.....	50
Şekil 3.6.	P20-OH polimerinin DSC eğrisi.....	51
Şekil 3.7.	P20-Br polimerinin yapısı.....	51
Şekil 3.8.	P20-Br polimerine ait ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil 3.9.	P20-Br polimerine ait FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 3.10.	P20-Br polimerine ait GPC kromatogramı	53
Şekil 3.11.	P20-Br polimerine ait TGA termogramı.....	54
Şekil 3.12.	P20-Br polimerine ait DSC eğrisi	54

Şekil 3.13.	P20-N ₃ polimerinin yapısı	55
Şekil 3.14.	P20-N ₃ polimerine ait ¹ H NMR spektrumu	56
Şekil 3.15.	P20-N ₃ 'ün FT-IR spektrumu	57
Şekil 3.16.	P20-N ₃ polimerine ait GPC kromotogramı.....	57
Şekil 3.17.	P20-N ₃ polimerine ait TGA termogramı	58
Şekil 3.18.	P20-N ₃ polimerinin DSC eğrisi	58
Şekil 3.19.	P20-N ₃ polimerinin POM görüntüleri.....	59
Şekil 3.20.	P20-Pyr polimerinin yapısı	59
Şekil 3.21.	P20-Pyr polimerine ait ¹ H NMR spektrumu	60
Şekil 3.22.	P20-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 3.23.	P20-Pyr polimerinin GPC kromotogramı	62
Şekil 3.24.	P20-Pyr polimerinin TGA termogramı.....	62
Şekil 3.25.	P20-Pyr polimerinin DSC eğrisi	63
Şekil 3.26.	P20-Pyr polimerinin UV-vis spektrumu	63
Şekil 3.27.	P20-Pyr polimerinin emisyon spektrumu	64
Şekil 3.28.	P20-Pyr polimerinin POM görüntüleri	64
Şekil 3.29.	P40-OH polimerin yapısı	65
Şekil 3.30.	P40-OH polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.31.	P40-OH polimerinin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 3.32.	P40-OH polimerine ait GPC kromotogramı	67
Şekil 3.33.	P40-OH polimerine ait TGA termogramı	68
Şekil 3.34.	P40-OH polimerine ait DSC eğrisi	68
Şekil 3.35.	P40-Br polimerinin yapısı.....	69
Şekil 3.36.	P40-Br polimerinin ¹ H NMR spektrumu	70
Şekil 3.37.	P40-Br polimerinin FT-IR spektrumu	71
Şekil 3.38.	P40-Br polimerine ait GPC kromotogramı	71
Şekil 3.39.	P40-Br polimerine ait TGA termogramı.....	72
Şekil 3.40.	P40-Br polimerine ait DSC eğrisi	72
Şekil 3.41.	P40-N ₃ polimerinin yapısı	73
Şekil 3.42.	P40-N ₃ polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.43.	P40-N ₃ polimerinin FT-IR spektrumu	75
Şekil 3.44.	P40-N ₃ polimerine ait GPC kromotogramı.....	75
Şekil 3.45.	P40-N ₃ polimerine ait TGA termogramı	76
Şekil 3.46.	P40-N ₃ polimerine ait DSC eğrisi.....	76
Şekil 3.47.	P40-N ₃ polimerinin POM görüntüleri	77
Şekil 3.48.	P40-Pyr polimerinin yapısı	77
Şekil 3.49.	P40-Pyr polimerinin ¹ H NMR spektrumu	78
Şekil 3.50.	P40-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu.....	79
Şekil 3.51.	P40-Pyr polimerinin GPC kromatogramı	80
Şekil 3.52.	P40-Pyr'nin TGA termogramı	80
Şekil 3.53.	P40-Pyr polimerinin DSC eğrisi	81
Şekil 3.54.	P40-Pyr polimerinin UV-vis spektrumu	81
Şekil 3.55.	P40-Pyr polimerinin emisyon spektrumu	82
Şekil 3.56.	P40-Pyr polimerinin POM görüntüleri	82
Şekil 3.57.	P60-OH polimerin yapısı	83
Şekil 3.58.	P60-OH polimerinin ¹ H NMR spektrumu	84
Şekil 3.59.	P60-OH polimerinin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 3.60.	P60-OH polimerine ait GPC kromotogramı	85

Şekil 3.61.	P60-OH polimerinin TGA termogramı.....	86
Şekil 3.62.	P60-OH polimerinin DSC eğrisi.....	86
Şekil 3.63.	P60-Br polimerinin yapısı.....	87
Şekil 3.64.	P60-Br polimerinin ^1H NMR spektrumu	88
Şekil 3.65.	P60-Br polimerinin FT-IR spektrumu	89
Şekil 3.66.	P60-Br polimerine ait GPC kromotogramı	89
Şekil 3.67.	P60-Br polimerinin TGA termogramı	90
Şekil 3.68.	P60-Br polimerinin DSC eğrisi.....	90
Şekil 3.69.	P60-N ₃ polimerinin yapısı	91
Şekil 3.70.	P60-N ₃ polimerinin ^1H NMR spektrumu.....	92
Şekil 3.71.	P60-N ₃ polimerinin FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 3.72.	P60-N ₃ polimerine ait GPC kromotogramı.....	93
Şekil 3.73.	P60-N ₃ polimerinin TGA termogramı.....	94
Şekil 3.74.	P60-N ₃ polimerinin DSC eğrisi.....	94
Şekil 3.75.	P60-N ₃ polimerinin POM görüntüleri	95
Şekil 3.76.	P60-Pyr polimerinin yapısı	95
Şekil 3.77.	P60-Pyr polimerinin ^1H NMR spektrumu	96
Şekil 3.78.	P60-Pyr polimerinin FTIR spektrumu	97
Şekil 3.79.	P60-Pyr polimerinin GPC kromatogramı	98
Şekil 3.80.	P60-Pyr polimerinin TGA termogramı.....	98
Şekil 3.81.	P60-Pyr polimerinin DSC eğrisi	99
Şekil 3.82.	P60-Pyr polimerinin POM görüntüleri	99
Şekil 3.83.	P80-OH polimerin yapısı	100
Şekil 3.84.	P80-OH polimerinin spektrumu.....	101
Şekil 3.85.	P80-OH polimerinin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 3.86.	P80-OH polimerine ait GPC kromotogramı	102
Şekil 3.87.	P80-OH polimerinin TGA termogramı.....	103
Şekil 3.88.	P80-OH polimerinin DSC eğrisi.....	103
Şekil 3.89.	P80-Br polimerinin yapısı.....	104
Şekil 3.90.	P80-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu	105
Şekil 3.91.	P80-Br polimerinin FT-IR spektrumu	106
Şekil 3.92.	P80-Br polimerine ait GPC kromotogramı	106
Şekil 3.93.	P80-Br polimerinin TGA termogramı	107
Şekil 3.94.	P80-Br polimerinin DSC eğrisi.....	107
Şekil 3.95.	P80-N ₃ polimerinin yapısı	108
Şekil 3.96.	P80-N ₃ polimerinin ^1H NMR spektrumu.....	109
Şekil 3.97.	P80-N ₃ polimerinin FT-IR spektrumu	110
Şekil 3.98.	P80-N ₃ polimerine ait GPC kromotogramı.....	110
Şekil 3.99.	P80-N ₃ polimerinin TGA termogramı	111
Şekil 3.100.	P80-N ₃ polimerinin DSC eğrisi	111
Şekil 3.101.	P80-N ₃ polimerinin POM görüntüleri.....	112
Şekil 3.102.	P80-Pyr polimerinin yapısı	112
Şekil 3.103.	P80-Pyr polimerinin ^1H NMR spektrumu	113
Şekil 3.104.	P80-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu.....	114
Şekil 3.105.	P80-Pyr polimerine ait GPC kromotogramı	115
Şekil 3.106.	P80-Pyr polimerine ait TGA termogramı	115
Şekil 3.107.	P80-Pyr polimerinin DSC eğrisi	116
Şekil 3.108.	P80-Pyr polimerinin UV-vis spektrumu	116

Şekil 3.109. P80-Pyr polimerinin floresans spektrumu	117
Şekil 3.110. P80-Pyr polimerinin POM görüntüleri	117
Şekil 3.111. P1-OH polimerinin yapısı	118
Şekil 3.112. P1-OH polimerinin ¹ H NMR spektrumu	118
Şekil 3.113. P1-OH polimerinin FTIR spektrumu	119
Şekil 3.114. P1-OH polimerinin GPC kromatogramı	120
Şekil 3.115. P1-OH polimerine ait TGA termogramı	121
Şekil 3.116. P1-OH polimerinin DSC eğrisi.....	121
Şekil 3.117. P1-Br polimerinin yapısı.....	122
Şekil 3.118. P1-Br polimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	123
Şekil 3.119. P1-Br polimerinin FT-IR spektrumu	124
Şekil 3.120. P1-Br polimerine ait GPC kromatogramı	124
Şekil 3.121. P1-Br polimerinin TGA termogramı	125
Şekil 3.122. P1-Br polimerinin DSC eğrisi.....	125
Şekil 3.123. P1-N ₃ polimerinin yapısı.....	126
Şekil 3.124. P1-N ₃ polimerine ait ¹ H NMR spektrumu	127
Şekil 3.125. P1-N ₃ polimerinin FT-IR spektrumu.....	128
Şekil 3.126. P1-N ₃ polimerinin GPC kromatogramı.....	128
Şekil 3.127. P1-N ₃ polimerinin TGA termogramı	129
Şekil 3.128. P1-N ₃ polimerinin DSC eğrisi	129
Şekil 3.129. P1-Pyr polimerinin yapısı	130
Şekil 3.130. P1-Pyr polimerinin karakterizasyonu	131
Şekil 3.131. P1-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu.....	132
Şekil 3.132. P1-Pyr polimerinin GPC kromatogramı	132
Şekil 3.133. P1-Pyr polimerinin TGA termogramı.....	133
Şekil 3.134. P1-Pyr polimerinin DSC eğrisi	133
Şekil 3.135. P1-Pyr polimerinin UV- vis spektrumu	134
Şekil 3.136. P1-Pyr polimerinin emisyon spektrumu	135
Şekil 3.137. P1-Pyr polimerinin POM görüntüleri	135
Şekil 3.138. 3-Br maddesinin yapısı	136
Şekil 3.139. 3-Br maddesinin ¹ H NMR spektrumu.....	137
Şekil 3.140. 3-Br maddesinin FT-IR spektrumu.....	138
Şekil 3.141. 3-N ₃ maddesinin yapısı.....	138
Şekil 3.142. 3-N ₃ maddesinin ¹ H NMR spektrumu	139
Şekil 3.143. 3-N ₃ maddesinin FT-IR spektrumu	140
Şekil 3.144. 3-Pyr maddesinin yapısı.....	140
Şekil 3.145. 3-Pyr maddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	141
Şekil 3.146. 3-Pyr maddesinin FT-IR spektrumu	142
Şekil 3.147. 3-Pyr maddesinin UV-vis spektrumu.....	143
Şekil 3.148. 3-Pyr maddesinin floresan emisyon spektrumu	143
Şekil 3.149. 3-Pyr maddesinin 60°C' de POM görüntüsü	144
Şekil 3.150. 7-Br maddesinin yapısı	144
Şekil 3.151. 7-Br maddesinin ¹ H NMR spektrumu.....	145
Şekil 3.152. 7-Br'nin FT-IR spektrumu.....	146
Şekil 3.153. 7-N ₃ maddesinin yapısı.....	146
Şekil 3.154. 7-N ₃ maddesinin ¹ H NMR spektrumu	147
Şekil 3.155. 7-N ₃ maddesinin FT-IR spektrumu	148
Şekil 3.156. 7-Pyr maddesinin yapısı.....	148

Şekil 3.157. 7-Pyr maddesinin ^1H NMR spektrumu	149
Şekil 3.158. 7-Pyr maddesinin FT-IR spektrumu	150
Şekil 3.159. 7-Pyr maddesinin UV-vis spektrumu.....	151
Şekil 3.160. 7-Pyr maddesinin floresan emisyon spektrumu	151
Şekil 3.161. 7-Pyr maddesinin oda sıcaklığında POM görüntüsü	151
Şekil 4.1. P20 polimerlerinin toplu NMR spektrumu	154
Şekil 4.2. P20 polimerlerinin toplu FT-IR spektrumu	155
Şekil 4.3. P20 polimerlerinin toplu GPC kromatogramları.....	156
Şekil 4.4. P20 polimerlerinin toplu TGA gösterimi	157
Şekil 4.5. P20 polimerlerinin toplu DSC eğrileri gösterimi	157
Şekil 4.6. P1 polimerlerinin toplu NMR spektrumu	159
Şekil 4.7. P1 polimerlerinin toplu FT-IR spektrumu	160
Şekil 4.8. P1 polimerlerinin toplu GPC kromatogramları.....	161
Şekil 4.9. P1 polimerlerinin toplu TGA gösterimi	162
Şekil 4.10. P1 polimerlerinin toplu DSC eğrileri	162
Şekil 4.10. P1 polimerlerinin toplu DSC eğrileri	162
Şekil 4.11. Piren bağlı tüm polimerlerin toplu TGA gösterimi.....	164
Şekil 4.12. Tüm polimerlerin toplu DSC eğrileri.....	164
Şekil 4.13. 3 ürününe ait toplu ^1H NMR spektrumları	166
Şekil 4.14. 3 ürününe ait FTIR spektrumları.....	167
Şekil 4.15. 7 ürününe ait toplu ^1H NMR spektrumları gösterimi	168
Şekil 4.16. 7 ürününe ait toplu FTIR spektrumları	169
Şekil 4.17. Piren ve kolesterol içeren ürünlerin toplu Uv-vis spektrumları.....	169
Şekil 4.18. Piren ve kolesterol içeren ürünlerin floresans-emisyon spektrumu.....	171
Şekil 4.19. Oda koşullarında renk gösterimi	171
Şekil 4.20. UV lamba altında görünüm	172

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. P20 polimerlerine ait DSC verileri	158
Tablo 4.2. P1 polimerlerine ait DSC verileri	163
Tablo 4.3. Tüm polimerlerin toplu DSC eğrileri.....	165

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	: Centigrade degrees(Santigrat derece)
CDCl_3	: Dötöro Kloroform
cm	: Santimetre
δ	: Kimyasal Kayma
$\epsilon\text{-CL}$	: ϵ -Kapolakton
g	: gram
J	: Joule
ml	: mililitre
mmol	: milimol
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
NaN_3	: Sodyum azidür
NaSO_4	: Sodyum sülfat
ppm	: parts per million (milyonda bir)
Pyr	: 1-Etinil Piren
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	: Kalay(II) Oktoat

Kısaltmalar

CNT	: Carbon Nano Tube (Karbon nano tüp)
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FTIR	: Infrared Specroscopy (Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel geçirgenlik kromatografisi)
LC	: Liquid Cyrstal (Sıvı Kristal)
NMR	: Nükleik Magnetik Rezonans
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCL	: Poli(ϵ -kapolakton)
PDI	: Poli Dispersite İndeksi
POM	: Polarize Optik Mikroskop
ROP	: Ring Opening Polymerization (Halka Açılması Polimerleşmesi)
TEA	: Trietilamin
TGA	: Termal Gravimetrik analiz
UV	: UV-visible Spektrofotometresi (UV-görünür Spektrofotometre)
UV	: Ultra viole (Mor ötesi)

FLORESANS AKTİF ÖZELLİĞE SAHİP STEROİD İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında, α -kolesterol and ω -piren fonksiyonlandırılmış lineer polimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Amaç kapsamında; kolesterol ve etanol bileşikleri ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomerinin halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı ve OH uç gruplarına sahip polimerler elde edildi. Bu polimerler, Trietilamin (TEA) bazı varlığında Diklorometan'da (DCM) 2-bromo-2-metilpropionil bromür ile etkileştirilerek bromür uç gruplarına sahip lineer polimerler hazırlandı. Bromür uçlu olarak hazırlanan polimerler, Dimetilformamid'te (DMF) sodyum azidür (NaN_3) ile azitlenmesi sağlandı. Sentezlenen polimerlere “click kimyası” tekniğinden faydalanarak, her bir PCL kolunun uçları piren molekülü ile sonlandırıldı. Ayrıca polimerler ile karşılaştırılmak üzere farklı metilen grubu içeren piren uçlu kolesterol türevleri sentezlendi. Bu türevler kolesterol başlangıç maddesi olmak üzere sırasıyla 4-bromobutiril klorit, 8-bromodekanoik asit ve 11-bromoundekanoik asit ile reaksiyona sokularak bromür uç gruplarına sahip ürünler sentezlendi. Bromür uçlu ürünlerin daha sonra DMF'te sodyum azidür ile azitlenmesi sağlandı. Sentezlenen ürünler “click kimyası” tekniğinden faydalanarak, her bir ürün piren molekülü ile sonlandırıldı. Sentezlenen polimerlerin ve kolesterol türevlerinin karakterizasyonunda Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$), İnfrared (ATR-IR), Ultra Viyole (UV) ve Floresans Spektroskopisi teknikleri kullanıldı. Polimerlerin; termal davranışları Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersite indisleri Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC) kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: “click kimyası”, floresans, kolesterol, piren, poli- ϵ -kaprolakton.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STEROID CONTAINING POLYMERS WITH FLUORESCENCE ACTIVE PROPERTY

ABSTRACT

In this study, linear polymers that have cholesterol and pyrene end groups were synthesized. For this purpose, cholesterol and ethanol compounds were used as initiators for the ring opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) monomer. Thereby, polymers that have OH end groups were obtained. Next, these polymers were reacted with 2-bromo-2-methylpropionyl bromide in the presence of triethylamine (TEA) and in dichloromethane (DCM) in order to obtain linear polymers with Br end groups. Later, Br ends of the polymers were converted to N_3 by reacting with NaN_3 in Dimethylformamide (DMF). Finally, each PCL units with pyrene end group were synthesized by using “click chemistry” technique. Moreover, pyrene end-capped cholesterol derivatives also were synthesized by the means of comparison. Cholesterol was reacted with 4-bromobutyl chloride and 8-bromodecanoic acid respectively. Then Br ends of the derivatives were converted to N_3 by reacting with NaN_3 in Dimethylformamide (DMF). Finally, cholesterol with pyrene end group was synthesized by using “click chemistry” technique. The synthesized polymers and products were characterized by Nuclear Magnetic Resonance (1H -NMR), Infrared (ATR-IR) Ultraviolet (UV) and Fluorescence Spectroscopy techniques. Also, thermal properties of the synthesized polymers were investigated by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), so were average molecular weights and polydispersity indexes by Gel Permeation Chromatography (GPC).

Keywords: “click chemistry”, fluorescence, cholesterol, pyrene, poly- ϵ -caprolactone.

GİRİŞ

Canlı organizmalar için steroidlerin öneminden dolayı steroid destekli polimerlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çok sayıda kolik asit ve kolesterol içeren polimerler sentezlenmiştir. Steroid bağlı polimerlerin sentetik dönüşümleri çalışılmıştır [9]. Kolesterol biriminin seçimi onun hücre zarına karşı olan yüksek termodinamik ilgisi, zar geçirgenliği ve akışkanlığını değiştirme yeteneğinden kaynaklanır. Bu özellikler kolesterolü ilgi çekici bir biyoaktif biyometaryal bileşen yapar [15]. Kolesterol içeren polimerler, kolesterolün kirallik, amfifilik, sıvı kristal ve biyouyumluluk gibi önemli özelliklerinin yanında fiziksel ve kimyasal çapraz bağlı polimerlerin mekanik özelliklerini açıklamak için sentezlenmişlerdir.

Diğer adı ile benzo[def]fenantren olarak bilinen piren, düz bir aromatik sistem meydana getiren, kaynaşmış dört benzen halkasının oluşturduğu bir polisiklik aromatik hidrokarbondur (PAH). Piren, büyük bir konjuge aromatik halka olarak hem yüksek fotoluminesans verimliliği, yüksek taşıyıcı hareketliliği, hemde çoklu florenler ve poliflorenlerden daha fazla gelişmiş delik-enjeksiyon yeteneğine sahiptir [22-27].

Kolesteril grupları taşıyan polimerler yüksek sıcaklıklarda sıvı kristal (LC) özellik gösterirler. Sıvı kristal özellik taşıyan polimerlere piren grupları kopolimerizasyon ile bağlanmıştır. Kolesterol ve piren içeren bu polimerlerde, kolesterol ve piren sırasıyla mezogen ve kromofor olarak seçilmiştir.

Sentetik biyo-bozunabilir polimerler önemi olan ve yaygın olarak ilaç taşınım ve doku mühendisliği alanlarını kapsayan biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır.

Bu anlamda hidrofilik karakter ve fonksiyonel grupların varlığı büyük önem taşımaktadır. Polimer zinciri ile ilişkili lipidler, hormonlar, vitaminler ve peptidler gibi biyoaktif ve biyouyumlu bileşikler verilebilir [12-14].

Biyobozunur plastikler arasında poli(ϵ -kaprolakton), esnekliği ve biyobozunabilirliği ve hidrofobik doğasından dolayı çok ilgi çekici olmuştur. PCL genellikle biyobozunur poliestere olarak tanımlanır ve biyolojik olarak bozunması sonrası meydana gelen bozunma ürünleri vucüt tarafından metabolize edilir, herhangi toksik etki yaratmadan yok edilir. Bu bakış açısı ile biyoçözünür hatta bazı şartlarda biyoaşındırıcı olarakta tanımlanabilir [6]. Bir tür yaşayan polimerizasyon türü olan, halka açılma polimerizasyonu (ROP), moleküler ağırlık, dönüşüm oranı ve düşük polidispersite indeksi gibi özelliklerin kontrolü açısından polyesterler sentezinde etkili bir metoddur [59].

Polimerizasyon reaksiyonunda katalizör seçimi de çok önemlidir. Katalizör olarak kullanılan bis(2-ethylhexanoate)tin (stannous) octoate, ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), yüksek verimde polimerler, moleküler ağırlığın kontrolü ve dar moleküler ağırlık dağılımı elde edilmesi nedeniyle, hidroksil fonksiyonlu bileşiklerin başlatıcı olarak kullanıldığı ROP’da katalizör olarak yararlanılmaktadır [57].

Polimerlerin yüksek dönüşüm oranları ile fonksiyonel grup değişimi makromoleküler alanda çok önemli bir görevdir. Bu anlamda “click” kimyası tekniği son 9 yıl, ılımlı reaksiyon sıcaklıklarında fonksiyonel gruplara ve çözücülere yüksek toleranslı olan ve yüksek verimde (genellikle %95’in üzerinde) reaksiyonlar gerçekleştirmek için çok amaçlı bir teknik olan “click” kimyası tekniğini bildiren makalelerin sayısında patlamaya şahit olmuştur. Aktifleşmemiş alkin ve alkil veya aril azür arasındaki Cu(I) katalizli Huisgen “click” reaksiyonu ise “click” kimyasının özel bir durumudur ve yüksek bölgesel seçicilikle ürünler vermektedir (triazol halka oluşumu) [58, 60].

Click kimyası olarak bilinen reaksiyonlar 20 kcal/mol’lük düşük termodinamik entalpilere de çalışmakta, bu reaksiyon koşullarında ve kısa sürede yüksek hassasiyetle ulaşmaktadır [56]. Genel olarak “click” reaksiyonu; kantitatif verimler, yüksek toleranslı fonksiyonel gruplar, protik/ aprotik, yada polar/ apolar karakterlerine bakılmaksızın solventlere karşı duyarsız reaksiyonlar, katı/sıvı, sıvı/sıvı, ya da katı/ katı gibi çeşitli ara yüzeylerde reaksiyon olanakları sağlar.

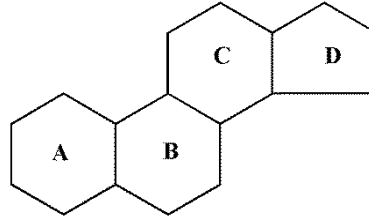
Bu tez çalışmasında, başlatıcı olarak seçilen kolesterol bileşiği ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomerinin halka açılma polimerizasyonunda kullanıldı ve OH uç gruplarına sahip lineer polimerler elde edildi. Elde edilen OH uç grubuna sahip polimerleri, ikinci aşamada 2-bromo-2-metilpropionil bromür ile etkileştirilerek bromür uç gruplarına sahip polimerler hazırlandı. Bromür uçlu olarak hazırlanan polimerlerin sodyum azidür ile azitlenmesi sağlandı. Sentezlenen polimerlere “click kimyası” tekniğinden faydalanılarak, her bir PCL kolunun uçları piren molekülü ile sonlandırıldı. Sentezlenen lineer polimerler ^1H NMR, FT-IR, GPC, TGA, DSC, UV ve Floresans Spektroskopi ile karakterize edildi. Ayrıca karşılaştırma amacıyla kolesterol içermeyen etanol bileşiği başlatıcı olarak kullanılarak piren molekülü içeren lineer polimer sentezlendi ve kolesterolün polimerlerdeki etkisi incelendi. Aynı zamanda polimer zinciri içermeyen piren uç grubuna sahip kolesterol türevleri sentezlendi ve polimerler ile kıyaslandı.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Steroidler

Membran lipidleri arasında bulunan steroidler, bazı hormonlar ve yağda çözünen vitaminlerin bazıları, üç adet altı karbonlu sikloheksan halkası (A,B,C) ile bir adet beş karbonlu siklopentan halkasının (D) kondanse olması sonucu oluşan ve temel steroid yapısı steran halkasını (steroid çekirdek) taşımaktadırlar [1].

Steroid çekirdeğini Şekil 1.1’de görüldüğü gibi birbirine bağlı yirmi karbon atomunun oluşturduğu dört kaynaşmış halka meydana getirir ve siklopenta[a]fenantren iskeleti olarak adlandırılır. Steroidlere bağlı gruplar, grupların konumu ve steroid çekirdeğinin (ya da gonane) yapılandırılması birbirinden farklılık gösterir. Farklı steroidler bu halkalara bağlı olan fonksiyonel gruplar bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Steroidlerin moleküler yapılarında küçük değişiklikler biyolojik faaliyetlerde önemli farklılıklar üretebilir [2].



Şekil 1.1. En basit steroid olan gonane’nın yapısı [2]

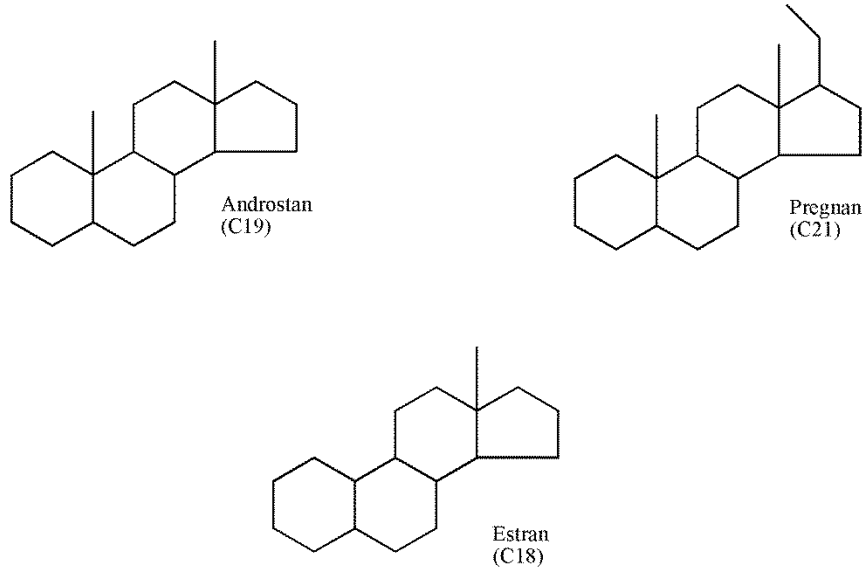
Karbon atomları steroid adlandırılması için kurala göre numaralandırılır. Halkalara soldan sağa göre harf atanır. Gonane (ayrıca steroid çekirdeği olarak da bilinir) yapısında, çıkarma, değiştirme veya bir defada birkaç atom eklenerek bu yollarla sınırsız sayıda modifiye edilebilir [3]. Genel olarak steroid bileşiklerinde karbon-10 ve karbon-13’de metil grupları ihtiva eder. Ayrıca C-17’de bir alkil yan zinciri bulunur.

Steran halka sistemini oluşturan B, C ve D halkaları daha dayanıklı bir yapı oluşturan trans konumunda bulunmaktadır. Bu yapı, hemen hemen düzlemsel ve oldukça katıdır; birleşik halkalar C-C bağlarında rotasyona izin vermez.

Doğal kaynaklardan veya total sentez ile sentezlenen tüm steroidler, aynı esnek olmayan (rigid), düzenlenmiş, üç boyutlu yapıyı paylaşırlar. Steroidlerin kimyasal özelliklerinin çoğu tıpkı özel konumlarındaki fonksiyonel grupların reaktivitesine bağlı olarak, steroid çekirdeklerinin sterik özellikleri ile belirlenirler. Çekirdek yan zincir hesap edilmeden çok sayıda kiral merkez ile birleşir. Örneğin, kolesterol teoride 512 stereo izomerden daha fazla içerir. Bu bileşik aslında bir tek kiral türlerden meydana gelir, aslında diğer steroid-temelli ürünlerde olduğu gibi. Bu bileşiklerin kimyası buyüzden kimyasal reaktivite üzerine stereokimyanın etkilerini çalışmak için zengin bir kaynak sağlar [4].

1.1.1. Steroidlerin sınıflandırılması

Bitkiler, hayvanlar ve mantarlarda yüzlerce çeşit steroid tanımlanmıştır. Biyolojik olarak benzer steroidler için kullanılan isimler aksi belirtilmedikçe doğru stereokimyayı gösterir (örneğin, kolestrol için, steroid 3 β -hidroksil, 17 β konumunda dallanmış 8-karbonlu yan zincire sahip olması gerekir). Ancak, her bir steroid için kimyasal bir adlandırma vardır ki bu bileşik için benzersiz bir yapıyı temsil eder. Bu adlandırma Şekil 1.2.'de gösterilen dört olası omurgada yapılan değişikliklerin tanımlanması ile gerçekleştirilir.

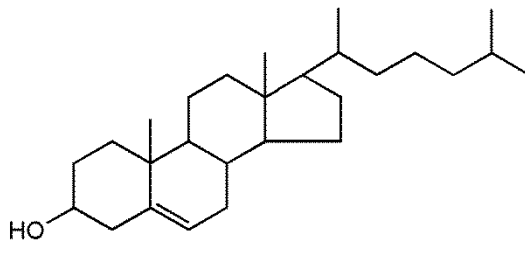


Şekil 1.2. Fizyolojik steroidlerin temel omurga yapıları [3]

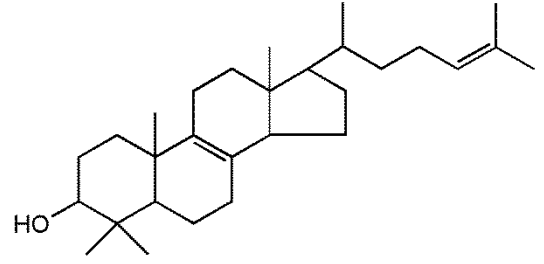
Tüm steroidler steran halkası taşırlar. Steran halkasını taşıyan ve biyolojik öneme sahip bu maddeler sterinler, safra asitleri, cinsiyet hormonları, adrenal korteks hormonları, vitamin D grubu maddeleri olarak 5 grup altında toplanır.

Sterinler, sterol olarakta adlandırılan bu maddeler bir steran halkası ve bir yan zincir taşırlar. Sterinlerin tamamında 3 numaralı karbon atomunda alkolik bir hidroksil grubu bulunur. Sterol kelimesinin anlamı katı alkol demektir. Sterinlerde kendi arasında zoosterinler, mukosterinler (mantar ve maya sterinleri), fitosterinler olmak üzere 3 gruba ayrılırlar.

Zoosterinler (zoosteroller), yalnızca hayvansal dokularda bulunurlar. Antihemolitik etkiye sahiptirler. Beyin, sinir dokusu, adrenal bezler ve yumurta sarısında bulunurlar. Şekil 1.3'te gösterilen kolesterol ve 7-dehidrokolesterol zoosterinlere örnektir.



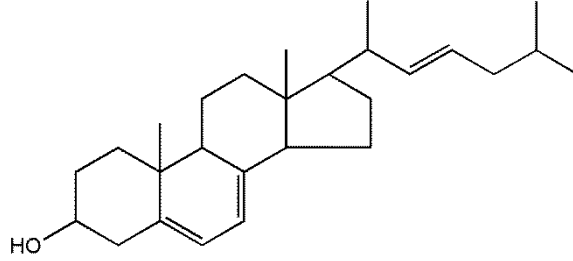
Kolesterol



Lanosterol

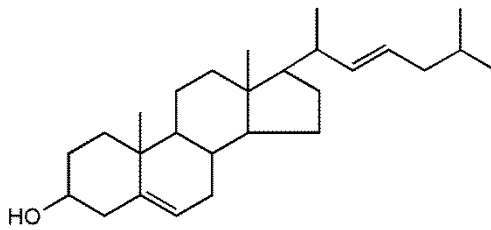
Şekil 1.3. Kolesterol ve Lanosterol'ün açık yapıları [4]

Mukosterinler ise maya ve mantarlarda bulunur. Şekil 1.4'te gösterilen ergosterol mukosterinlere örnektir. Ergosterol ultraviyole ışık altında D₂ vitaminine dönüşür.

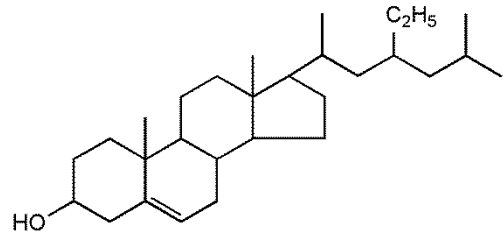


Şekil 1.4. Ergosterol'ün açık yapısı [4]

Fitosterinler, bitkisel kaynaklı sterollerdir. Şekil 1.5'te gösterilen stigmasterol ve sitosterol fitosterinlere örnektir. Stigmasterol özellikle soya fasülyesinde ve sitosterol ise tahıl tanelerinde bulunur.



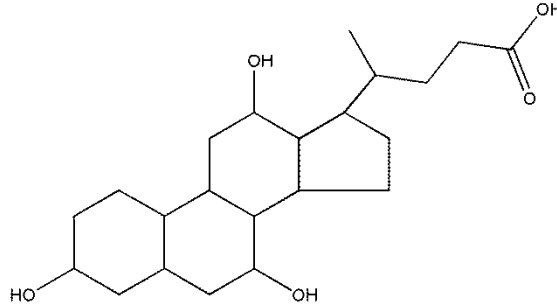
Stigmasterol



Sitosterol

Şekil 1.5. Stigmasterol ve sitosterol'ün açık yapıları [4]

Kolesterolün yan zincirindeki son üç karbon atomu oksidasyona uğrayarak parçalanır ve karboksil grubu oluşarak safra asitlerini meydana getirir. Kolonoik asitin oksitürevleridir. Şekil 1.6'da gösterilen kolik asit safra asitlerine örnektir.



Şekil 1.6. Kolik asitin açık yapısı [4]

Steroid hormonlar, hormon olarak iş gören steroidlerdir. Memelilerde steroid hormonlar bağlandıkları reseptörlere göre beş gruba ayrılırlar: glukokortikoidler, mineralokortikoidler, androjenler, estrogenler ve progestajenler. Doğal steroid hormonları genelde eşeyssel bezlerde (gonadlarda) ve adrenal bezlerde kolesterolde sentezlenirler. Kanda steroid hormonları kendilerine özgül taşıyıcı proteinler tarafından taşınırlar (seks hormon bağlayıcı globülin ve kortikosterid hormon bağlayıcı globülin gibi). Karaciğer, çevre (periferal) dokular ve hedef dokularda bu hormonlar başka bileşiklere dönüşebilir veya yıkıma uğrayabilirler.

Şekil 1.7'de bazı önemli steroid hormonlar (progesteronlar (gebelik teşvik), androjenler (erkeksi özelliklerin gelişimine yardımcı) ve kardionik steroidler (uygun kalp işlevini kolaylaştırmak)) gösterilmiştir.

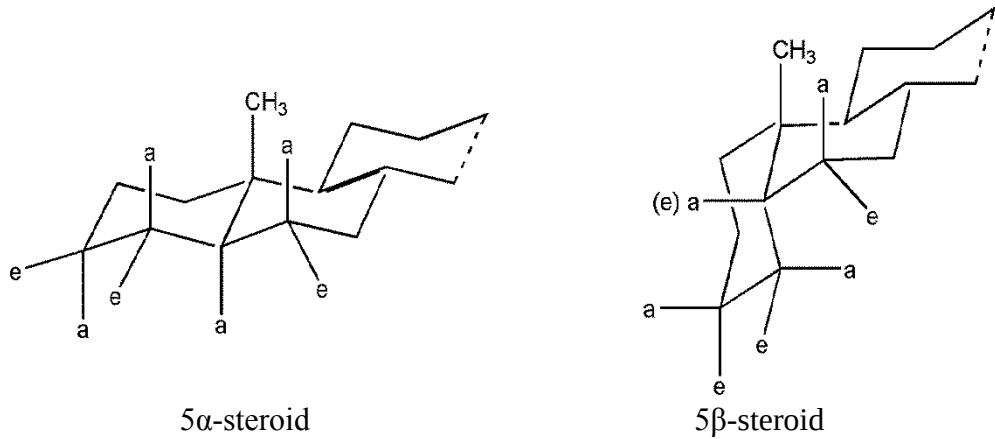
1.1.2. Steroidlerin konformasyonel analizleri

Substituentlerin halka düzlemindeki konumuna göre; halka düzlemi üzerinde ise β ile substituentler halka düzlemi altında ise α ile belirtilir. Sandalye konformasyonunda trans A/B kaynaşmış halkası, B halkasını düzeltme eğiliminde iken benzer şekilde trans C/D halka birleşimi, C halkasını sandalye formunda kabaca düzeltir. (Şekil 1.8'de 3 ve 17 konumlarında gösterilen hidrojenler).

α ve β arasındaki fark aktif ve aktif olmayan bileşikler arasındaki farktır. Her halka bitişik halka ve halkalarla ilişkili ekvatoriyal bağlar içerir. Tek istisna A ve B halkalarının *cis* anlamda kaynaştıkları 5β -steroidlerdedir. Bu durumda A ve B halkasının Şekil 2.6'da gösterildiği gibi iki sandalyeye karşılık gelen konformasyonları tercih edilir. Bu halkalar diğerine karşı bir aksiyal bağ içerirler, buda 5β -steroidleri genellikle 5α -steroidlerden daha kararlı yapar. D halkalarının konformasyonları kesin olmamakla beraber halkada var olan substituentlerin doğasına bağlıdır [5].

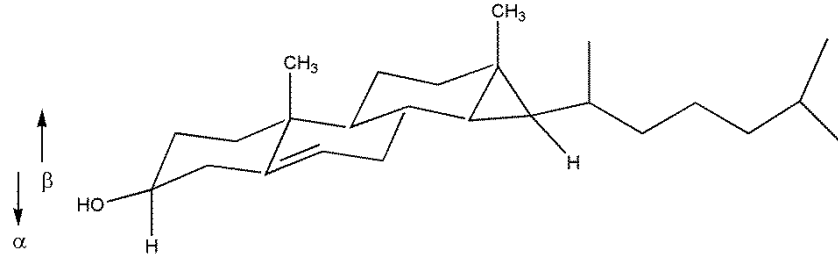
Steroid çekirdeği üç boyutlu bir yapı olup, atom veya grupları uzaysal olarak yönlendirilmiş bağ tarafından bağlanmıştır. Bu çekirdeğin çok sayıda stereoizomerleri (sentez edilebilir) mümkün olmasına rağmen, doğal steroidlerin çoğu sınıfının yapıları A ve B halkalarının birleşimi dışında benzerdir.

Basitleştirilmiş üç boyutlu diyagramlar stereokimyasal ayrıntılar göstermek için kullanılabilir. Örneğin, androstan, iki şekilde bulunabilir. A ve B halka birleşimleri sırasıyla *cis* ve *trans* olarak adlandırılır. *cis* izomerinde metil grubu CH_3 ve H atomu her ikisinde molekülün geri kalanı tarafından tanımlanan düzlemden yukarı doğrudur, oysaki *trans* izomerinde metil grubu yukarı ve hidrojen atomu aşağı doğrudur [1].



Şekil 1.7. 5α ve 5β -steroidlerinin aksiyal ve ekvatoriyal konformasyonları [1]

Şekil 1.8'de kolesterol halkadındaki 3-hidroksil, 18- ve 19- metil grupları ve yan zincire bağlı 17-karbon kaynaşmış halka sisteminin düzlemi üzerindedir.



Şekil 1.8. Kolesterolün stereokimyasal gösterimi [5]

1.1.3. Steroidlerin biyolojik aktivitesi

Steroidlerin canlılarda genel olarak en önemli işlevi hormon olmalarıdır. Hücre çekirdeğinde büyük bir rol oynarlar. Hücre membranları oldukça hızlı bir şekilde geçer ki bu lipofilik karakterlerinden kaynaklanır. Sitoplâzmadaki öncü kimyasal değişikliklere maruz kalabilirler. Steroid veya dönüştüğü ürün steroid hormonlar için hücre içi sıvısında var olan reseptör alıcılara bağlanırlar. Steroid hormonlar reseptör proteinlere bağlanarak fizyolojik etkilerini gösterirler. Bu reseptörlere bağlanınca gen transkripsiyonu ve hücre fonksiyonunda değişimlere neden olurlar. Eströjen gibi bazı steroid türleri nükleer eströjen reseptörleri ile kompleks oluştururlar. Steroid-reseptör kompleksi daha sonra çekirdeğe girer [4].

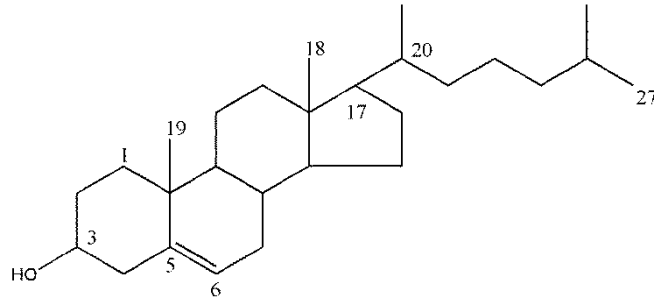
Steroidlerin en önemli özelliği polariteleridir. Oksijen içeren çözücülerdeki (su ve alkoller) çözünürlükleri hidrokarbon çözücülerinkinden (heksan ve benzen) daha fazladır. Steroid molekülündeki hidroksil, ketonik veya iyonlaşabilen (elektiriksel yüklü parçacıklar oluşturmak için ayrılma yeteneğine sahip) gruplar polarlığı artırır ve moleküldeki atomların uzaysal düzenlenmelerini çok güçlü etkiler [3].

Steroid grubu tüm seks hormonları, adrenal kortikal hormonlar, safra asitleri ve omurgalıların sterollerinin yanı sıra, böcek ve hayvanların, bitkilerin, diğer birçok fizyolojik aktif maddelerin deri değiştirme hormonlarını içerir. Tedavi değeri olan sentetik steroidler arasında, anti-enflamatuar ajanlar, çok sayıda anabolik (büyüme-uyarıcı) ajanlar ve oral kontraseptif vardır. İnsan fizyolojisi ve tıpta en önemli steroidler kolesterol, steroid hormonlar, onların öncülleri ve onların metabolitleridir. Kandaki steroidler taşıyıcı proteinlere bağlıdır.

1.1.4. Bazı önemli steroidler

1.1.4.1. Kolesterol

Hayvan dokularındaki en önemli sterol olan kolesterol, bir polar baş grup (C-3'deki hidroksil grubu) ve açık zincir halinde yaklaşık 16- karbolu bir yağ asidi kadar uzun bir apolar hidrokarbon gövdeye (steroit çekirdek ve C-17'deki hidrokarbon zinciri) sahip ve çift yönlüdür (amfipatik) [6]. Steran halkasındaki 5. ve 6. karbonlar arasındaki çift bağdan dolayı doymamış özellik gösterir [1]. Kolesterolün yapısı Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Kolesterolün açık yapısı [1]

Steroller zar yapısındaki görevlerine ek olarak, belirli biyolojik aktiviteleri olan çeşitli ürünler için öncül maddelerdir. Örneğin, steroid hormonları, gen ifadenmesini düzenleyen etkili biyolojik sinyallerdir. Bağırsakta deterjan görevi yapan safra asitleri, öğündeki yağları emülsifiye ederek (küçük parçalara ayırarak) sindirici lipazların kolayca ulaşabilmelerini sağlayan polar kolesterol türevleridir.

Golgi ve plazma membranının % 40 kadarını kolesterol oluşturmaktadır [1]. Dokularda ve plazma lipoproteinlerinde serbest kolesterol veya uzun zincirli yağ asiti ile birleşmiş olarak, kolesteril esteri halinde bulunur. Birçok dokuda astil-KoA'dan sentezlenir ve sonunda, vücut safrasında kolesterol veya safra tuzları halinde atılır. Kolesterol bütün hücre zarlarının bir bileşenidir ve vücutta kortikosteroidler, cinsiyet hormonları, safra asitleri ve D₃ vitamini gibi diğer tüm steroidlerin öncüsüdür [7]. Hayvan metabolizmasının tipik bir ürünüdür ve dolayısıyla yumurta sarısı, et, karaciğer ve beyin gibi hayvan kaynaklı besinlerde

bulunur [8]. Vücudun belli başlı dokularına sürekli kolesterol sağlanması önemlidir. Bu gereksinimi karşılamak üzere bir seri kompleks taşıma, biyosentetik ve düzenleyici mekanizmalar gelişmiştir. Karaciğer kolesterol dengesinin düzenlenmesinde merkezi bir rola sahiptir. Örneğin karaciğerin kolesterol havuzuna bazı kaynaklardan kolesterol gelir ve karaciğer tarafından kolesterolün elimine edilmesi şu şekillerde olur: safrada değişmemiş kolesterol olarak, periferik dokulara gönderilen plazma lipoproteinlerinin bileşeni olarak veya barsak lümenine salgılanan safra tuzları olarak gösterilir.

Kolesterol önemli bir steroid alkolü olup hücre zarlarında yaygınca bulunur. Vücuttaki kolesterolün fazla miktarda bulunması ateroskleroz gibi hastalıklara ve diğer sorunlara yol açabilir. Çoğu diğer steroid kolesterolden sentezlenir. Ayrıca çeşitli hormonlar, omurgalı hayvanlarda bulunan cinsiyet hormonları da dahil olmak üzere, kolesterolden üretilir.

1.1.4.2. Kolesterolün biyolojik önemi

Kolesterol amfipatik bir lipiddir ve bu nedenle zarların ve plazma lipoproteinlerinin dış katmanının vazgeçilmez bir yapı taşıdır. Kolesterolün hidrofobik özelliğinden dolayı, ya bir lipoprotein parçasının bir bileşeni olarak proteinle birlikte ya da safradaki fosfolipid ve safra tuzları tarafından çözünmüş halde taşınmalıdır [7].

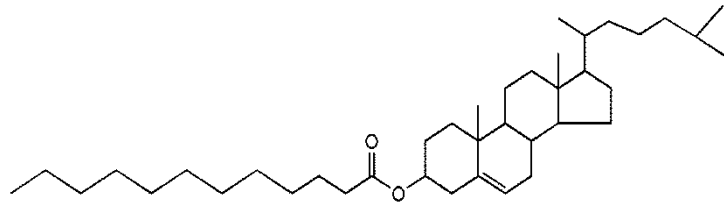
Lipoproteinler, diğer lipoproteinler ve zarlardaki kolesterol ile hızla dengelenebilen serbest kolestrolü dolaşımda taşır. Şekil 1.10'da gösterilen kolesteril esteri, dokuların çoğunda bulunan, kolestrolün depo halidir. Lipoproteinlerin hidrofob çekirdeğinde yük olarak taşınır. LDL, kolesterol esterinin dokulara alınmasında aracılık yapar. Serbest kolesterol dokulardan HDL tarafından uzaklaştırılarak, ters kolesterol taşınması olarak bilinen bir süreçle, safra asitlerine dönüştürülmek üzere karaciğere taşınır. Kolesterol safra taşlarının temel yapıtaşıdır. Ancak, bunun patolojik olaylardaki esas rolü, yaşamsal arterlerdeki ateroskleroz oluşumunda etmen olarak bazı damar hastalıklarına yol açmasıdır.

Karaciğer, bağırsak, adrenal korteks ve yumurtalıklar, testisler ve plasentayı kapsayan üreme dokuları vücudun kolesterol havuzuna en büyük katkıyı yapmasına rağmen, kolesterol insanlarda hemen hemen tüm dokularda sentezlenir. Vücuttaki kolesterolün yarısından biraz fazlası, sentezle (yaklaşık 700 mg/dL), geri kalanı ise, ortalama bir diyetten sağlanır. İnsandaki toplam sentezin yaklaşık %10'unu karaciğer, diğer bir %10'unu ise barsaklar gerçekleştirir.

Çekirdekli hücre içeren dokuların hemen hepsi kolesterol sentez edebilir. Hücredeki kolesterol sentez edebilir. Hücredeki kolesterol sentezinden esas olarak, mikrozomal (endoplazmik retikulum) ve sitozolik bölümler sorumludur [8].

Kolesterol aslında hidrofobik yapısından dolayı suda çözünmez. Vücutta, kolesterolün büyük çoğunluğu hücre membranları ile ilişkilidir ve membran akışkanlığını devam ettirmek için önemli bir role sahiptir.

Taşıyım (HDL ve LDL de) ve depolanma (hücreler arası yağ damlalarında) sırasında molekülün hidrofobilitasını artırmak için 3 pozisyonundaki hidroksil bir yağ asidi ile esterleştirilerek modifiye edilir.



Şekil 1.10. Kolesterol grubun açık yapısı [8]

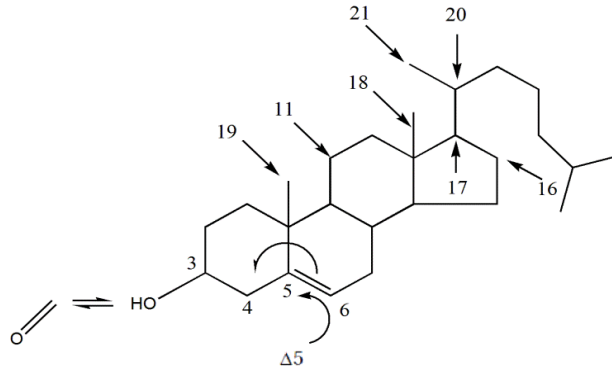
Kalp hastalıkları ile kan kolesterol düzeyi ve diyetle alınan doymuş yağlar arasındaki ilişki bilinmektedir. Doymuş hayvansal yağlar ile bazı kanser türleri arasında ilişki bulunduğu belirtilmiştir. Doymuş hayvansal yağlar kan kolesterol konsantrasyonunu artırmakta, doymuş hayvansal yağları düşük ve doymamış yağları yüksek olan besinler azaltmaktadır. Karaciğerde sentez edilen ve tüm dokularda bulunan kolesterol, birçok besinde bulunmaktadır.

Vücutta sentez edildiği için besinlerle alınması zorunlu olmayan kolesterolün diyetle fazla miktarda alınması, kan kolesterolünün artmasına neden olmaktadır.

Damar duvarlarında biriken kolesterol, kan akımının yavaşlamasına ve ateoskleroz adı verilen kalp hastalıklarına kan taşıyan damarların tıkanmasına yol açarak kalp krizine, beyin damarlarında kan akımını engelleyerek inmeye neden olabilmektedir. Aterosklerozun, kalbe ve kan ile oksijen taşınmasının engellemesinin yol açtığı kalp krizinin (miyokard infarktı) ve koroner kalp hastalıklarının (kalbe kan akımının azalması) en belirgin göstergesi bazı lipoproteinlerin konsantrasyonlarındaki değişikliklerdir [8].

Hormonların üretimi kolesterol yapısındaki bir dizi değişiklik ile sağlanır. Bu değişiklikler Şekil 1.11’de gösterildiği üzere 11, 16, 17, 18, 19, 20, ve 21 pozisyonlarına saldırıyı (3-hidroksilin ketona dönüşümü, ve 5-6 çifte bağının 4-5 pozisyonuna izomerizasyonu) içerir.

Diğer değişiklikler ise steroid hormonlarının inaktif metabolitlere dönüşümü sırasında meydana gelir. Steroid omurgasının her değişimi steroid alıcısının ilgisine göre değişir.



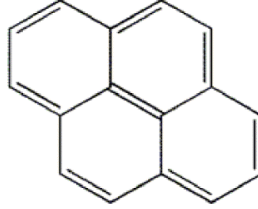
Şekil 1.11. Kolestrol üzerindeki saldırı konumları [8]

1.2. Piren Hakkında Genel Bilgi

1.2.1. Piren’in yapısı ve sentezi

Diğer adı ile benzo[def]fenantren olarak bilinen piren, düz bir aromatik sistem meydana getiren, kaynaşmış dört benzen halkasının oluşturduğu bir polisiklik aromatik hidrokarbondur (PAH). PAH’lar kömür, yağ, gaz ve çöp gibi ürünler yandığında ama yanma süreci tamamlanmadığında meydana gelirler. Sarı toz halde

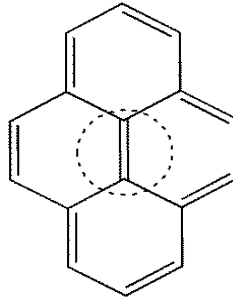
bulunur ve etanol, benzen, hekzan gibi organik çözücülerde çözünür. Çevresel olarak kaynaşmış PAH (halkaların birden fazla yüzle kaynaşmış olduğu yapılar) sınıfının en küçük üyesidir. Piren, organik bileşiklerin tamamlanmamış yanması sırasında oluşur. Şekil 1.12’de piren molekülünün yapısı görülmektedir.



Şekil 1.12. Pirenin yapısı [17]

Pirenin vücuda alınımının en kolay yolu kirli havayı teneffüs etmektir. Bu tehlikeli atık sitelerinde çalışmakla maruz kalınır ve bu yolla akciğerlere kadar gider. Diğer bir yol ise PAH’lar ile kirlenen yiyecek ve içecekleri tüketmekle olur.

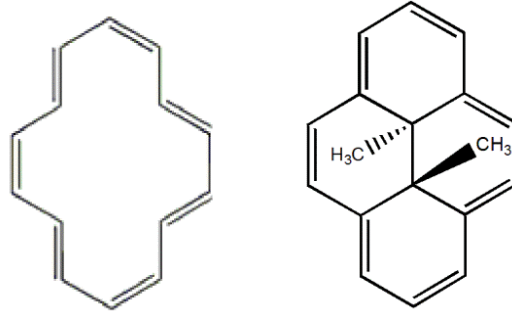
Piren kendisi uzun zamandır bilinmesine karşın türevleri Hückel kuralının ilgi çekici uygulamasını içeren çalışmalara çokca konu olmuştur. Bu özel çalışmaları anlayabilmek için piren için Şekil 1.13’de görülen Kekulé yapısına dikkat edilmesi gerekir.



Şekil 1.13. Piren için Kekulé yapısı [17]

Pirendeki toplam π elektronları sayısı 16’dır. Onaltı bir Hückel sayısı değildir ve Hückel kuralı sadece monosiklik bileşiklere uygulanabilir ancak piren bilindiği üzere tetrasiklidir. Eğer pirende bulunan Şekil 1.13’te daire içine alınan iç çift bağ göz ardı edilirse ve sadece çevresel bakılırsa 14 π elektronlu düzlemsel bir halka görülür. Bu çevre, Şekil 1.14’te verilen [14]annulen’in yapısına çok benzer. Bu

şekilde 14 π elektronlu ($4n+2$ Hückel sayısı) Hückel kuralına uyan ve iç çift bağının varlığına bakılmaksızın aromatik bir sistem olur. Bu tahmin V.Boekelheide trans-15,16-Dimetildihidropiren sentezlediği zaman doğrulandı ve aromatik yapı elde edildiği görüldü [17].



Şekil 1.14. [14]annulen ve trans-15,14-Dimetil dihidropiren'nin yapıları [17]

Piren ilk olarak kömür katranından ağırlıkça %2 izole edilmiştir. Piren beş üyeli halka içeren izomeri floranten' den daha fazla rezonans-kararlıdır. Bundan dolayı, yanma durumlarında üretimi fazladır. Örneğin otomobiller yaklaşık 1 km'de 1 μ g üretir.

Piren ve türevleri örneğin piranin ve naftalin türevleri, ticari olarak boya ve boya öncü maddeleri üretiminde kullanılır. Bunun yanında plastik ve böcek ilaçları yapımında ve diğer PAH, benzo[a]piren sentezinde kullanılır.

Ayrıca yüksek kuantum verimi ve ömrü ile floresan spektroskopi için değerli moleküler uçlardır. Floresan emisyon spektrumu çözücü polaritesine karşı oldukça hassastır bu yüzden piren çözücü ortamlarını belirlemek için uç olarak kullanılır. Bu pirenin uyarılmış halinin temel halinden farklı, düzlemsel olmayan yapıya sahip olmasından kaynaklanır. Bazı kesin emisyon bantları etkilenmez ama diğerleri çözücü etkileşiminin gücünden kaynaklanan yoğunluktan dolayı değişir [18].

Piren ve türevleri her yerde aynı özelliğe sahip fotofiziksel uçlardır [19-20] ve piren içeren moleküler sistemler farklı monomer ve uyarıcı emisyonlar gösterdiklerinden yoğun olarak çalışılmaktadırlar [21].

Piren, büyük bir konjuge aromatik halka olarak hem yüksek fotolüminesans verimliliği, yüksek taşıyıcı hareketliliği, hemde çoklu florenler ve poliflorenlerden daha fazla gelişmiş delik-injeksiyon yeteneğine sahiptir [22-27].

Yakın zamanlarda, bazı piren türevleri elektronca zengin özelliğinden kaynaklanan delik-taşıma yeteneğini geliştirmek için organik ışın yayıcı sistemlerde kullanılmıştır. Bu yüzden yeni piren türevleri yüksek performanslı OLED uygulamaları için önemli adaylardır. Son zamanlarda piren esaslı malzemeler Pd katalizli Suzuki and Sonogashira çapraz bağlantılı bromopiren reaksiyonlarını kapsayan organik elektronik için yaygın bir şekilde geliştirildi. Ayrıca piren fonksiyonlu malzemeler ışık-yayan diyotlar ve organik alan etkili transistörler olarak kullanılır [28].

Floresan uçlar özellikle miseller, zarlar ve keseciklerin biyofiziksel çalışmalarında önemli rol oynar. Bu yaklaşımın avantajları yüksek hassasiyet, düşük konsantrasyonda uygulanabilir uçlar, temel yapıların bir kısmını ya da tümünü bozmamasından dolayıdır. Bir floresan uç olarak piren ile yapılan çalışmalar önemlidir.

Piren siklohekzan içerisinde floresanın yüksek kuantum verimi $\Phi = 0,6$, uzun ömrü $\tau = 450$, uyarılma oluşturma yeteneği ve çözücü polaritesi floresan spektrumunda titreşimsel yapısının hassasiyeti gibi çok sayıda önemli fotofiziksel parametreler sergiler. Tüm bu özellikleri onu tam veya polar olmayan parça olarak oldukça karmaşık bir sistemi algılama için uygun hale getirir [31].

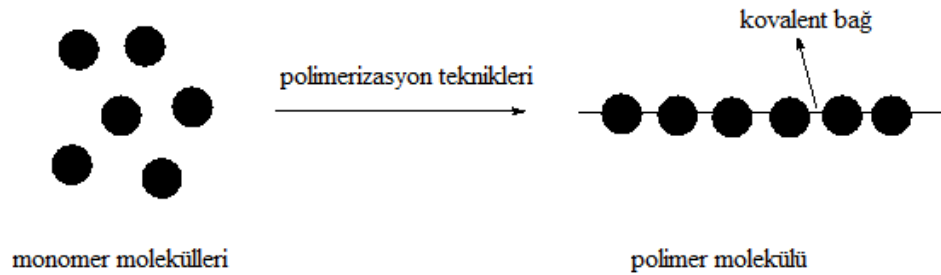
1.3. Polimerler

1.3.1. Polimerlerin tarihçesi

Polimerler, iri moleküllü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920’de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger’ in bu önerisi 10 yıl sonra 1930’da kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930’lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte

polimer kimyası zaman içerisinde hızla gelişerek ayrı ve önemli bir bilim dalı haline gelmiştir [40]. Eski Yunancada polimer, “çok” anlamına gelen poly ve “parça” anlamına gelen meros kelimelerinin bir araya getirilmesiyle türetilmiştir [41].

Polimerler sayıca çok olan küçük moleküllerin bağ oluşturup biraraya gelmesi sonucunda oluşan makromoleküllerdir [42]. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir [43]. Polimerlerin kontrollü moleküler inşası, oluşumu ve fonksiyonel grup değişimi yıllardır polimer araştırmalarında ilgi odağı olmuştur. Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerin adıdır. Monomer molekülleri şekilde basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Monomer molekülleri Şekil 1.15’te basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler [44].



Şekil 1.15. Polimerizasyon tepkimesi [43]

1.3.2. Steroid içeren polimerler

Canlı organizmalar için steroidlerin öneminden dolayı steroid destekli polimerlere olan ilgi artmıştır. Özellikle çok sayıda kolik asit ve kolesterol içeren polimerler sentezlenmiştir. Steroid bağlı polimerlerin sentetik dönüşümleri çalışılmıştır. Polimerlerdeki izole kısımların kullanımı, bimoleküler sistemlerdeki gelişim ve retardasyon için gösterilmiştir [9].

Blossey ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, keto ve hidroksil fonksiyonel gruplarını içeren polimer bağlı kolik asit türevlerin sentezi ve bu bileşiklerin reaksiyonlarını içerir. Çalışmanın amacı bağlı fonksiyonel grupların sentetik dönüşümleri üzerine polimer desteğinin etkisini ve sterokimyasal etkileri incelemektir [10].

Bernebough ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kolik asit içeren polimerlerin lazer litografi cihazlarında kullanılan UV-direçli materyallerin gelişmesi için önemli adaylar olduklarını düşünmüşlerdir. Polimerik hidrojelilerin yapımında kolik asit kullanmışlardır ve kolik asitin polimerlerin hidrofilitesinin artırdığını görmüşlerdir [11].

Sentetik biyo-bozunabilir polimerler önemi olan ve yaygın olarak ilaç taşınım ve doku mühendisliği alanlarını kapsayan biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır. Bu anlamda hidrofilik karakter ve fonksiyonel grupların varlığı büyük önem taşımaktadır. Polimer zinciri ile ilişkili lipidler, hormonlar, vitaminler ve peptidler gibi biyoaktif ve biyouyumlu bileşikler verilebilir [12-14].

Biyobozunabilir polimerlere olan ilgi son dönemlerde özellikle araştırma ve kimya endüstrisinde artmıştır. Biyobozunabilirlik birkaç hafta ya da bir yılı aşkın bir sürede 50 °C' ye kadar ki sıcaklıklarda hidrolize olabilme anlamına gelir (örneğin yanma sırasında). Toksik olmayan bozunma ürünleri uygulama için önem teşkil eder. Başlıca alifatik poliestерler bu istenen özelliklere ihtiyaç duyarlar [12].

Zou ve arkadaşları yaptıkları moleküler tasarım çalışmasında kolik asiti biyolojik kökenli olduğundan ve polimerlere daha iyi biyouyumluluk kazandırdığından tercih etmişlerdir. Kolik asit ana safra asitlerinden biridir ve karboksil grubu, üç tane hidroksil grubu ve steroid biriminden oluşmaktadır bu nedenle biyouyumluluk gösterir [13].

Ayrıca çok sayıda steroid bileşiklerinin kullanıldığı moleküler baskılanmış polimerler sentezlenmiştir. Moleküler baskılama, belirli bir hedef molekülün seçici tanınma yeteneğine sahip polimerik malzemelerin hazırlanmasında çok yönlü bir yaklaşımdır. Farklı stratejiler için çok sayıda testosteron ve ilgili steroidleri içeren moleküler baskılanmış polimerler sentezlenmiştir [13].

1.3.2.1. Kolesterol içeren polimerler

Kolesterol steroid bileşikleri ailesine aittir ve yapısında iki fonksiyonel grup taşımaktadır (3. karbondaki hidroksil grubu ve 5. ve 6. karbonlar arasında çift bağ). Son yıllarda bu fonksiyonel gruplar sayesinde çok sayıda kolesterol içeren lineer ve yan zincir sıvı kristal polimerler sentezlenmiştir. Bu ilgi polimerlerin başlıca optik özellikleri, ısı ve ışık iletimi, termokromizm ve dikromizm özelliklerinden kaynaklanır [14].

Mallia ve arkadaşları kolesterol türevleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapmışlardır ve sentezlenen polimerler çok sayıda özel fonksiyonlara sahiptir [60].

Sentezlenen çoğu polimer, kolesterolün hidroksil grubunu başlatıcı olarak kullanırken, az sayıda çalışma kolesteroldeki çift bağ ile yapılmıştır. Zhang ve arkadaşları çift bağ kullanılarak kolesterol içeren polimerler sentezlemeyi başarmışlardır.

Kolesterol biriminin seçimi onun hücre zarına karşı olan yüksek termodinamik ilgisi, zar geçirgenliği ve akışkanlığını değiştirme yeteneğinden kaynaklanır. Bu özellikler kolesterolü ilgi çekici bir biyoaktif biyometaryal bileşen yapar [15].

Ana zincirinde kolesterol polimerler, kolesterol uç-başlıklı doğrusal polimerlerdir. Bu polimerler, kolesterolün kirallik, amfifilik, sıvı kristal ve biyouyumluluk gibi önemli özelliklerinin yanında fiziksel ve kimyasal çapraz bağlı polimerlerin mekanik özelliklerini açıklamak için sentezlenmişlerdir.

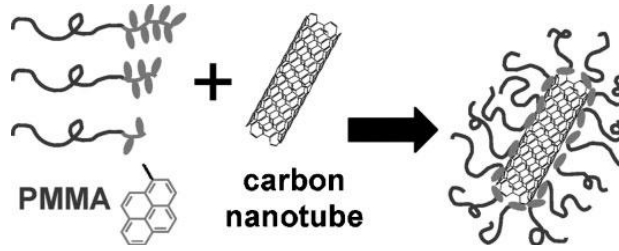
Bu polimerler iki yöntem ile sentezlenir: Birinci yöntemde kolesterol parçaları monomerin polimerizasyonunu başlatır ve ikinci yöntemde öncü polimerin uç-grubu ile kolesterol veya kolesterol kloroformatın arasında meydana gelen polimerizasyon ile gerçekleşir.

Kolesterol uç-grubu taşıyan ana zincir polimerlere örnek olarak, poli(*N*-isopropilakrilamid), poli(etilen glikol), polikarbonat, poli(laktid-ko-glikolid), poliisopiren, poli(ϵ -kaprolakton), poli(2-(akrilamido)-2-metilpropansülfonik asit), polilaktidler verilir [16].

1.3.3. Piren içeren polimerler

Karbon nano tüpler (CNT), oldukça yüksek mekanik güç, ısısal kararlılık ve elektriksel özelliklerinin ilgi çekici karakterlerinden dolayı yüksek performanslı hibrid malzemelerin üretilmesinde yeni bir sınıf oluşturmuştur. CNT yüzeyleri arasındaki güçlü π - π etkileşiminden ötürü CNT' ler bir araya toplanma eğilimindedirler. Piren benzeri büyük aromatik sistemler, elektronik olarak grafitte çok benzerler. Pirende grafit tabakasından kesilmiş bir parça olarak görülebilir. Bu sistemlerde iki CNT arasındaki etkileşim veya multi duvarlı CNT' lerin farklı tabakaları arasındaki etkileşim piren ve CNT arasındaki etkileşime oldukça benzerdir.

Fonksiyonel grupları kullanmak için daha önce bu kavram kullanılmıştır. Çeşitli piren birimli CNT'ler araştırılmıştır. Şekil 1.16'da Meuer ve arkadaşlarının sentezlediği CNT'ün şekillendirilmesi görülmektedir [32].

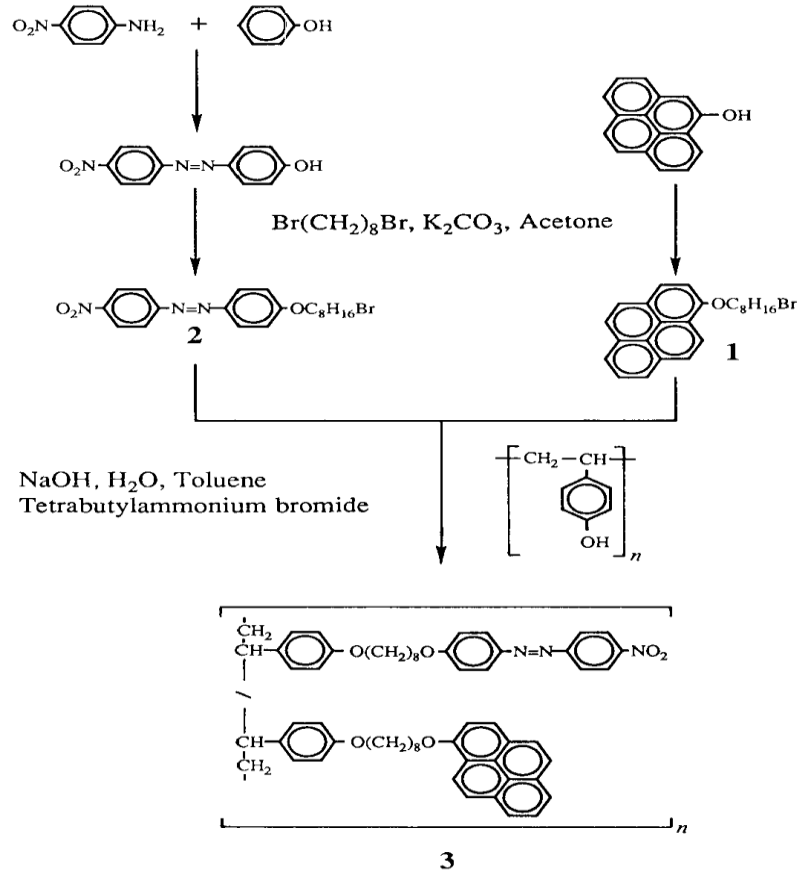


Şekil 1.16. CNT tüpün şekillendirilmesi [32]

Yan zincir sıvı-kristal polimerlere olan ilgi son yıllarda gittikçe artmaktadır. Bu iki benzersiz ikili birleştiğinde bu düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerin elektrooptik özellikleri ile camı davranışını gösterir. Buna ek olarak foto ve termokromik, fotoiletken, hiper polarlaşabilen birimlere sahip mesojen olmayan gruplara bağlı sıvı kristaller hazırlamak mümkündür.

Imrie ve arkadaşları elektro optik uygulamalar için yeni çok fonksiyonlu polimerik malzemeleri geliştirmek için polistiren omurgası ve yan zincirlerde piren ve nitroazobenzen içeren kopolimerler sentezlemişlerdir.

Piren kısmi fotoiletken özellik, yük transfer komplekse dönüşme yeteneği ile lineer olmayan optik ve floresan davranışı ile bilinir. Bu katkılar ile yeni multifonksiyonlu kopolimerlerin sıvı kristal özelliklerini ve sentezini tartışmışlardır. Şekil 1.17’de yan zincirinde piren içeren bir sıvı kristal polimer sentezi gösterilmiştir [33].



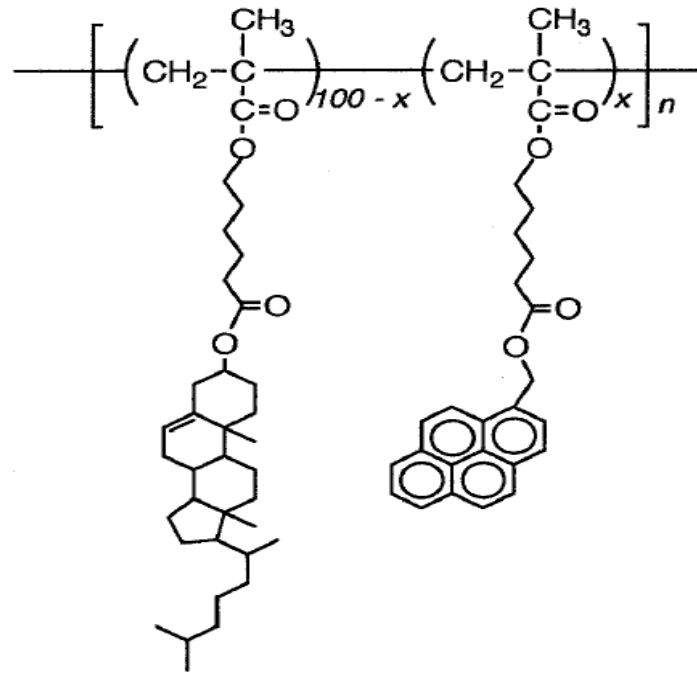
Şekil 1.17. Piren içeren yan-zincir sıvı kristal polimerin sentezi [33]

Piren fonksiyonlu polimerler, kovalent olmayan polimerik yüzey modifikasyonu için en çok kullanılan polimerlerdir. Bu nedenle çok sayıda piren içeren yüzey modifiye edici malzemeler sentezlenmiştir. Yakın zamanlarda, α -piren polimer ve piren içeren dallanmış polimerler Meuer ve Morishita tarafından yapılan çalışmalarla birbirinden ayrılmıştır.

Ancak karbon nano tüplerin (CNT) dağılımındaki polimerlerin yapısı aydınlatılmamıştır. Bu nedenle Matsuoka ve arkadaşları, lineer ve dallanmış yapıya sahip piren içeren polimerler sentezlemişlerdir [34].

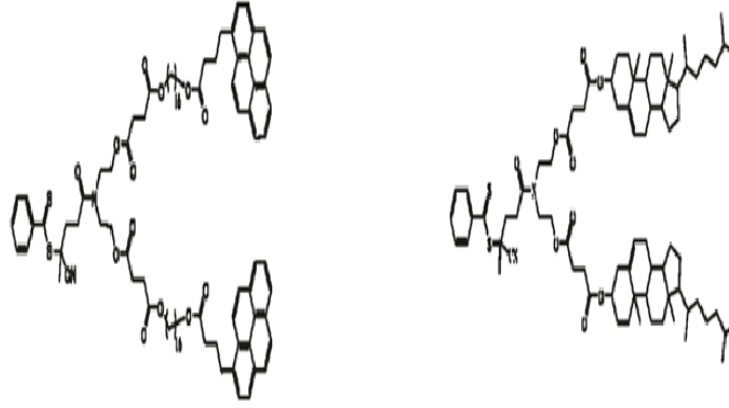
1.3.4. Kolesterol ve piren içeren polimerler

Bilindiği gibi kolesterol gruplar taşıyan polimerler yüksek sıcaklıklarda sıvı kristal özellik gösterirler. Şekil 1.18’de bu sıvı kristal özellik taşıyan polimerlere piren grupları kopolimerizasyon ile bağlanmıştır. Kolesterol ve piren içeren bu polimerlerde, kolesterol ve piren sırasıyla mezogen ve kromofor olarak seçilmiştir. Kromoforlar üzerindeki sıvı kristal fazının etkisi, yan-zincir sıvı kristal faz filmlerde pirenil grupların floresansı yorumlanarak araştırılmıştır [35].



Şekil 1.18. Yan zincir sıvı kristal polimer [35]

Aynı zamanda biyobozunabilir türler içeren polimerik tabanlı küresel veya boru şeklinde kesecikler hazırlamak için hidrofobik ω -kolesterol veya pirenil son grupları içeren hidrofilik (ko)polimerler sentezlenmiştir. Şekil 1.19’de görülen bu iki esnek olmayan halkaların uzaysal yakınlığı önemli yapısal değişiklikler göstermiştir [36].

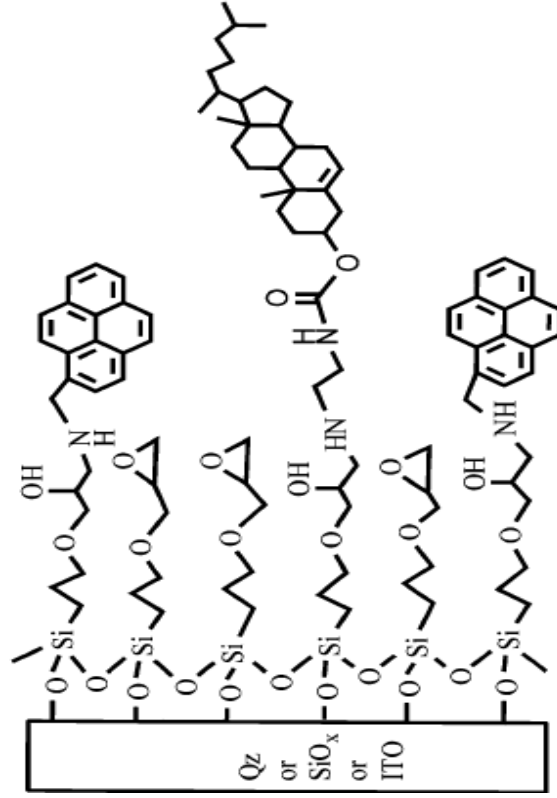


Piren içeren hidrofilik kopolimerler

Kolesterol içeren hidrofilik kopolimerler

Şekil 1.19. Kolesterol ve piren taşıyan polimerler [36]

Piren içeren polimerlerde iki tabakalı lipid zar bileşeni ve fonksiyonundaki öneminden dolayı kolesterol adsorbent olarak kullanılmıştır. Şekil 1.20’de piren-işlevselleştirilmiş tabakalara hareketsiz kolesterol moleküllerinin bağlanması ile yüzey-bağlı polimerlerin kromoforun modüle ortamında önemli bir rol oynadığını görülmüştür. Piren-kolesterol etkileşimleri önemlidir. Kolesterol bağlı piren işlevli tabakaların elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri incelenmiş ve kolesterol bağlı olmayan analogları floresan spektroskopisi kullanılarak karşılaştırılmıştır [37].

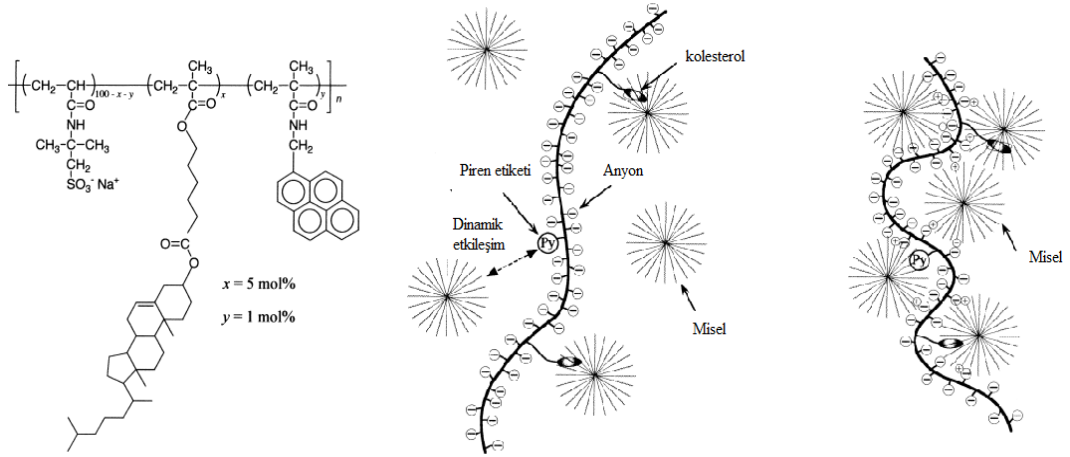


Şekil 1.20. Kolesterol ve piren içeren tabaka [37]

Şekil 1.20’de gösterilen kolesterol ve piren içeren kuantz tabakalarında kolesterolün varlığı pirenin eksimer oluşumunu azaltmıştır. Kolesterol olmayan tabakalarda, piren kısmının emisyonu 460 nm’de hâkimdir. Ancak kolesterol yüzeye adsorblandığında, emisyon spektrumu 380-400 nm aralığında monomer emisyonu hakimdir ve eksimer emisyonundan gelen katkı güç algılanır [38].

Son yıllarda hidrofobik olarak modifiye edilmiş suda-çözünebilir polimerlere artan ilgi ile yüzey aktif maddelerin bu polimerler ile etkileşimi akademik ve endüstriyel anlamda gelişen bir alan olmuştur [43-45]. Su içerisinde yüzey aktif miseller tarafından kolesterol taşıyan polianyonun çoklupolimer agretatlarına ayrışımı ve polimer misel kompleksinin oluşumu floresan teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Bu teknik piren etiketli polimer, az miktarda misel içerisine atılır ve polimer üzerindeki piren kısımlarında miselin kalma süresi araştırılmıştır.

Bu sürenin piren etiketli kolesterol taşıyan polianyonun kolesterol içermeyen polianyondan yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 1.20’de su içinde oluşan misel polimer kompleks yapısı görülmektedir.



Şekil 1.21. Misel ve polianyaonun etkileşimi

1.3.5. Polimerizasyon teknikleri

Polimerlerin sentezlerinde yararlanılan tepkimeler, işleyiş mekanizmaları açısından katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonu şeklinde iki genel gruba ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere ard arda ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır.

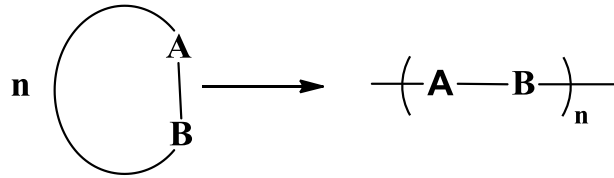
Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur, tepkime süresince ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimeri diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür.

Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerlerin mol kütlesi yavaş yavaş zaman aralığında artar. Basamaklı polimer eldesinde kondenzasyon tepkimeleri en uygundur. Katılma polimerizasyonunda radikalik katılma, iyonik polimerizasyon tepkimeleri kullanılır. Ayrıca polimer eldedinde koordinasyon, halka-açılma, grup transferi, olefin metatez, atom transfer polimerizasyonu ve siklopolimerizasyon teknikleri kullanılır.

1.3.5.1. Halka-açılma polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu (ring opening polymerization, ROP) halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve Şekil 1.22'deki genel tepkime üzerinden ilerler.



Şekil 1.22. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi [45]

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler.

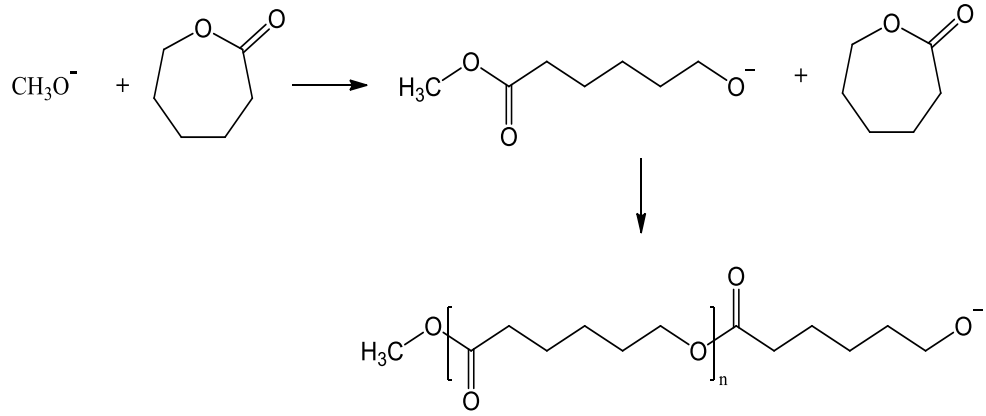
1.3.5.2. Laktonların polimerleşmesi

Laktonların polimerleşme reaksiyonları, genellikle yığın [45], çözelti, [46] emülsiyon [47] ve dispersiyon polimerleşmesi [48] şeklinde gerçekleştirilir.

Yığın polimerleşme reaksiyonlarında sıcaklık genellikle 100-150 °C arasındadır; buna karşılık çözelti polimerleşme reaksiyonlarında yan reaksiyonları (molekül içi ve moleküller arası transesterifikasyon reaksiyonları) en aza indirmek için düşük sıcaklıklar (0-25 °C) tercih edilir. Biyomedikal öneme sahip poliesterler glikolit (GA), laktit (LA), β -bütirolakton (β -BL), ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ve 1,5-dioksepan-2-on (DXO) monomerlerinden sentezlenir.

Bazı laktonlar kendiliğinden veya ısıtılarak polimerleşebilmesine rağmen, birçoğunun polimerleşebilmesi için başlatıcı veya katalizör bileşikler gerekmektedir. Oksitler, karboksilatlar ve alkoksitler laktonların halka açılması polimerleşmesi (ROP) ile poliesterlerin kontrollü sentezi için etkili başlatıcılardır [48]. Polimerleşme mekanizması başlatıcı bileşiğin türüne bağlıdır. Üç ana reaksiyon mekanizması vardır; karbokatyonik, anyonik ve koordinasyon araya girme. Bununla birlikte, yüksek moleküler ağırlığa sahip poliesterler yalnızca anyonik veya koordinasyon-araya girme mekanizmaları ile elde edilmiştir [45].

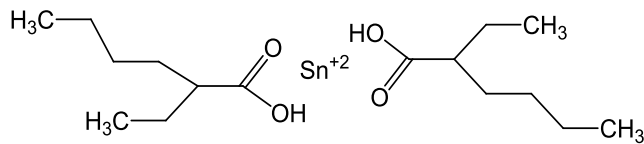
ϵ -Kapolakton gibi daha büyük laktonlarda açıl-oksijen ayrılması görülür ve polimerleşme reaksiyonu Şekil 1.23'teki oluşan alkoksit iyonu üzerinden gerçekleşir.



Şekil 1.23. ϵ -kapolaktonun anyonik halka açılma polimerizasyonu [45]

1.3.5.3. Halka açılma polimerizasyonunda kullanılan katalizör

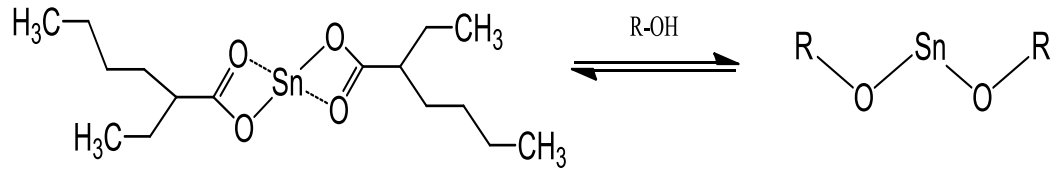
Kalay(II) 2-etilhekzanoat halka açılması polimerleşmeleri için en yaygın kullanılan katalizör/başlatıcıdır. Oldukça etkili bir katalizör olmasının yanı sıra birçok organik çözücünde ve laktonlarda çözünür olduğundan dolayı kullanımı kolaydır.



Şekil 1.24. Kalay(II) 2-etilhekzanoat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] [51]

Şekil 1.24'te yapısı verilen $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile halka açılma reaksiyonu aktif hidrojene sahip bileşiklerin varlığında gerçekleşir [49-50]. Bu nedenle $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ daha çok katalizör olarak davranır. Bu katalizör/başlatıcı ile ilgili polimerleşme mekanizması oldukça kompleks olmakla birlikte birkaç mekanizma önerilmiştir [51-52].

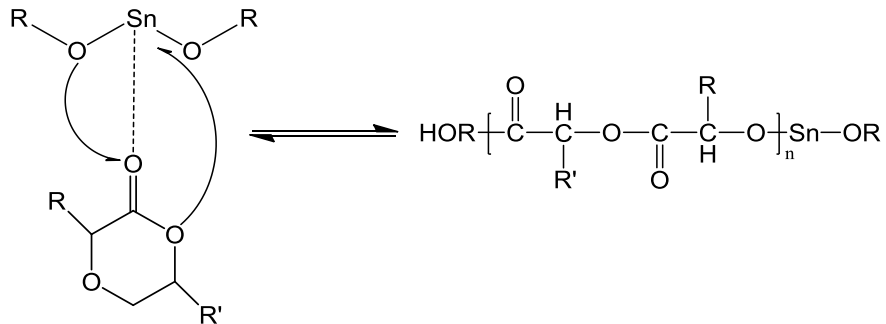
Aktifleştirilmiş monomer mekanizmasında, monomerin katalizöre koordine olduğu ve aktifleştirildiği önerilir (Şekil 1.25). ROP daha sonra alkolün nükleofilik saldırması ve elektronların düzenlenmesi ile monomerin metal-oksijen bağına katılması ile ilerler.



Şekil 1.25. Aktifleştirilmiş monomer mekanizması [53]

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

Penczek ve arkadaşları alternatif bir mekanizma önermişlerdir. Bu mekanizmaya göre; polimerleşme öncesinde alkol ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'in karıştırılması ile başlatıcı kompleks oluşur. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve alkol arasında dengenin oluşması ile katalizörden asit (oktanoik asit) ayrılır. Böylece kalay alkoksit kompleksi oluşur ve polimerleşmeyi başlatır (Şekil 2.26).



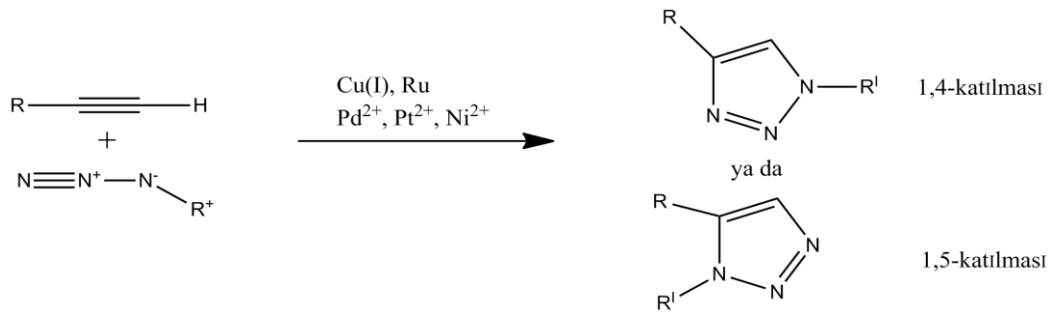
Şekil 1.26. Laktonların halka açılması polimerleşmesi [52]

1.4. “Click” Kimyası Hakkında Genel Bilgi

Huisgen reaksiyonu olarak bilinen “click” kimyası, başarılı bir polimerizasyon işleminden sonra polimerlerin modifikasyonu ile makro moleküler bilime ve organik sentez dünyasına [53] yeni bir yaklaşım getirmiştir.

Huisgen reaksiyonu, metal katalizli azide-alkin arasındaki click reaksiyonu (azit ve terminal asetilenler arasında Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonunun bir türü) sonucunda 1, 2, 3-triazole sentezidir. Bu fonksiyonel gruplar, yüksek verim (genellikle % 95 in üstünde) ve uygun reaksiyon sıcaklıklarında (25-70 °C) bir araya gelirler [53].

Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma’nın temel işlemleri, 1,4- ve 1,5-triazole katılmaları Şekil 1.27’de gösterilmiştir [54- 55].



Şekil 1.27. Huisgen’in siklokatılma mekanizması

Click kimyası olarak bilinen reaksiyonlar 20 kcal/mol’lük düşük termodinamik entalpilere de çalışmakta, bu reaksiyon koşullarında ve kısa sürede yüksek hassasiyetle ulaşmaktadır [56].

Genel olarak “click” reaksiyonu; kantitatif verimler, yüksek toleranslı fonksiyonel gruplar, protik/aprotik, yada polar/apolar karakterlerine bakılmaksızın solventlere karşı duyarsız reaksiyonlar, katı/sıvı, sıvı/sıvı, ya da katı/katı gibi çeşitli ara yüzeylerde reaksiyon olanakları sağlar.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.1.1. Monomerler

2.1.1.1. ϵ -Kapolakton

ϵ -Kapolakton monomeri ticari olarak bulunmaktadır. Aldrich firmasından satın alınan ϵ -Kapolakton (97%) kalsiyum hidrür (CaH_2 , Sigma-Aldrich; 95%) üzerinde 1 gün kurutulduktan sonra 97 °C'de 10 mmHg basınç altında distillenerek kurutuldu ve 4-Å kuru moleküler elek üzerinde buzdolabında saklandı.

2.1.2. Çözücüler

Metanol (Merck; 99.8%), Diklorometan (DCM, Merck; 99.8 %), Dimetilformamid (DMF, Merck; 99,8%) satın alındığı gibi kullanıldı.

2.1.3. Diğer kimyasallar

Kolesterol (Aldrich; 94%), Trietilamin (TEA, Aldrich; $\geq 99.5\%$), Kalay(II) 2-etilhekzanoat (Aldrich; 95%),4-bromobütiril klorit (Aldrich; 98%), 8-bromooktanoik asit (Aldrich 97%), 11-bromoundekanoik asit (Aldrich 99%), sodium azide (Sigma Aldrich; 99.5%) Sodium azide (NaN_3 ; Sigma Aldrich; 99.5%), 1-ethynyl pyrene (Alfa Aesar; 96%), N,N,N',N'',N'' -pentametildietilentriamin (PMDETA; Aldrich; 99%), Cu(I)Br (Sigma-Aldrich; 98%), 2-bromo-2-metil-propanoil bromür (Aldrich; 98%), Kalsiyum Hidrür 98% (Merck), saflaştırılmaksızın alındığı gibi kullanıldı. Azid fonksiyonel Merrifield reçinesi literatüre göre hazırlandı [61].

2.2. Kullanılan Yöntemler

2.2.1. Manyetik karıştırıcı ve mantolu Isıtıcı

Destilleme ve reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

2.2.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında ^1H NMR analizlerinin bir kısmı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Enstrümantal Analiz (Kimya) Laboratuvarında Inova-500, 500 MHz yüksek performans dijital NMR spektrometresinde ve diğer bir kısmı TÜBİTAK-MAM Enstrümantal Analiz Laboratuvarında BRUKER-500, 500 MHz yüksek performans dijital NMR spektrometresinde yaptırıldı.

2.2.3. Infrared spektrometresi (ATR-IR)

Sentezlenen maddelerin ATR-IR spektrumları Perkin–Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi ile alındı.

2.2.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi analizleri GPC Agilent 1100 cihazı ile yapıldı. Cihazda, Agilent 1100 IR dedektörü, ultrastyrigel kolon (HR serisi 4, 3, 2 dar delikli), kolon yürütücüsü olarak THF (0,5 ml/dak) kullanıldı. Moleküler ağırlık hesaplaması için tek dağılımlı bilinen molekül ağırlığına sahip polistiren standardı kullanıldı.

2.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

TGA analizleri Mettler Toledo TGA851 cihazı ile yapıldı. Sentezlenen maddelerin ısıl kararlılıkları incelendi.

2.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için 882-Met tler Toledo Differansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanıldı. DSC deneyleri sırasında ısıtma hızı 10°C/dk olarak ayarlandı. DSC deneyleri kuru nitrojen atmosferi altında yapıldı.

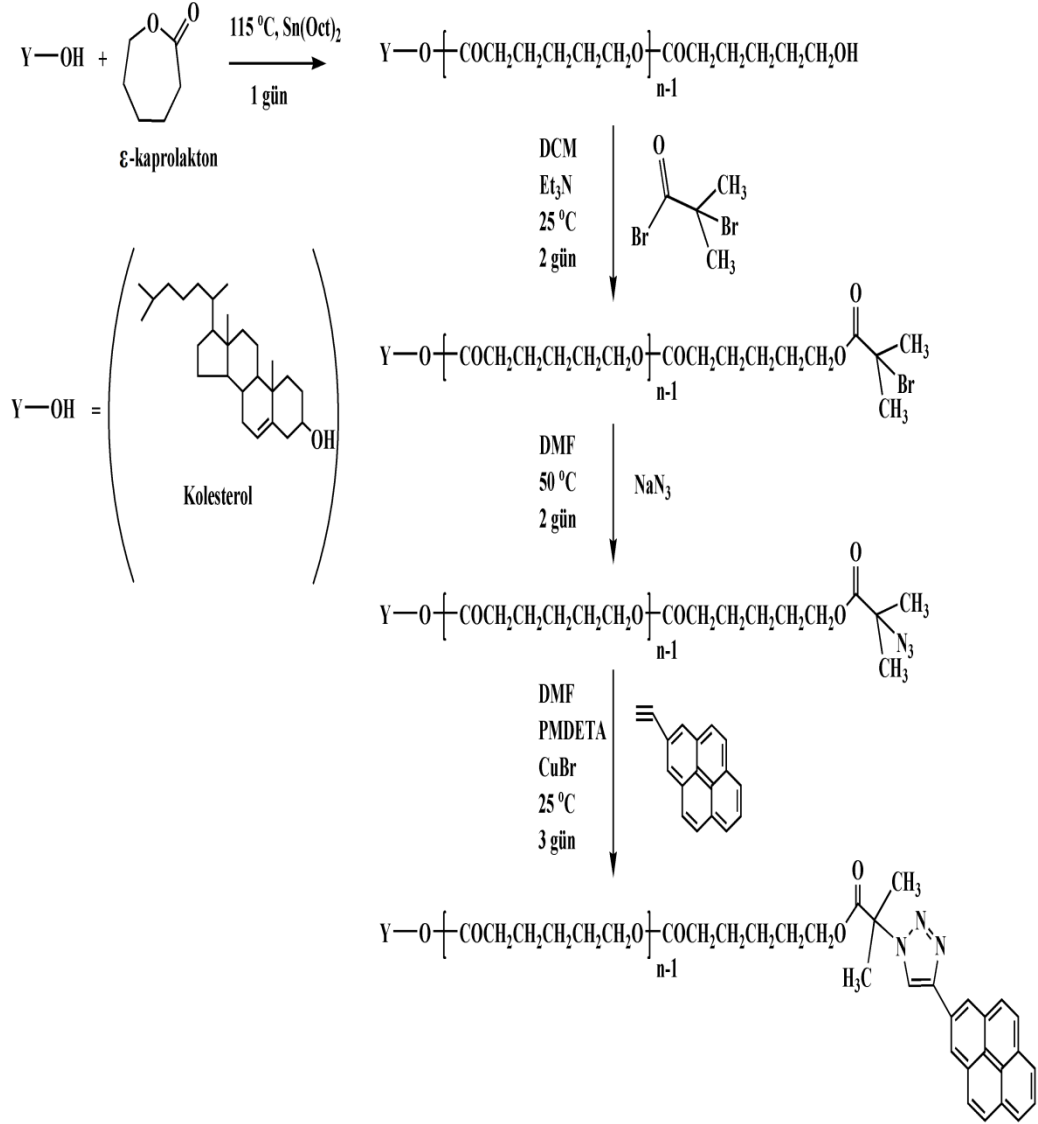
2.2.7. UV spektrofotometrisi

Piren molekülü görünür bölgede soğurma yapmaktadır. Sentezlenen polimerlerin piren ile sonlandığını kontrol etmek için “Shimadzu” marka “2110 PC” cihazı kullanılarak çalışıldı.

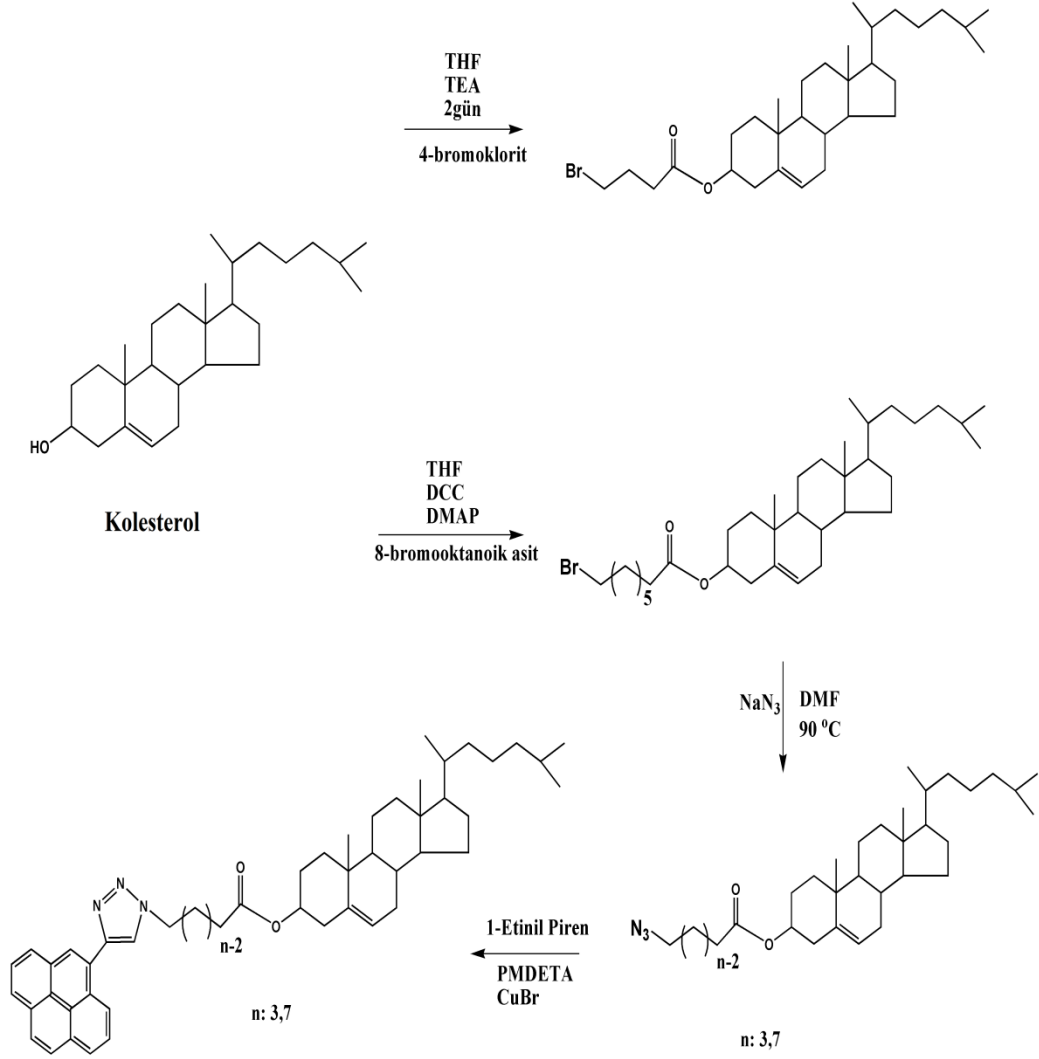
2.2.8. Floresans spektroskopisi

Piren molekülünün varlığını kontrol etmek için floresan alışmaları “Varian Eclipse” spektrofotometre cihazı kullanılarak çalışıldı.

2.3. Deneysel Kısım



Şekil 2. 1. Polimer sentezi genel reaksiyon şeması



Şekil 2. 2. Genel ürün reaksiyon şeması

2.3.1. Kolesterol ile başlayan polimerizasyon reaksiyonları

ϵ -Kapolaktonun kolesterol başlatıcısı ile halka açılma polimerizasyonu sonucunda dört farklı polimer sentezlenildi. Bu polimerler 20, 40, 60, 80 tekrarlanan ϵ -kaprolakton birimine sahiptir. Sentezlenen polimerlerin simgeleri Tablo 2.1’de verildi.

Tablo 2.1. Sentelenen polimerlerin simgeleri

n	BASLATICILAR	OH UÇ FONKSİYONLU POLİMERLER	Br UÇ FONKSİYONLU POLİMERLER	N ₃ UÇ FONKSİYONLU POLİMERLER	Pyr UÇ FONKSİYONLU POLİMERLER
20	Kolesterol	P20-OH	P20-Br	P20-N ₃	P20-Pyr
40	Kolesterol	P40-OH	P40-Br	P40-N ₃	P40-Pyr
60	Kolesterol	P60-OH	P60-Br	P60-N ₃	P60-Pyr
80	Kolesterol	P80-OH	P80-Br	P80-N ₃	P80-Pyr
40	Etanol	P1-OH	P1-Br	P1-N ₃	P1-Pyr

2.3.1.1. P20-OH polimerinin sentezi

Kolesterol (0,404 g, 1,045 mmol), kalay oktaoat (Sn(Oct)₂) (0,00141 g, 0,0035 mmol), ve ε-kaprolakton (2,39 g, 20,9 mmol)) sırasıyla tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna koyuldu. Karışım argon atmosferi altında 10 dakika karıştırıldı ve reaksiyon balonu kapatılarak önceden 115°C'ye ısıtılmış yağ banyosu içerisine daldırıldı. Reaksiyon 115 °C'de 24 saat karıştırıldı. Polimerleşme tamamlandıktan sonra karışım 10 ml DCM ile seyreltildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Çöken polimer G4 sinterli filtre ile süzülerek alındı. Polimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu. % 93 verimle 2,6 g ε-kaprolakton polimeri P20-OH elde edildi. Elde edilen P20-OH'ın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P20-OH'ın ısıl kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.2. P20-Br polimerinin sentezi

P20-OH (2,5 g, 0,937 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 15 mL kuru DCM ile çözüldü ve üzerine trietilamin (TEA) (0,284 g, 2,811 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı NaCl-buz karışımı ile -15°C'ye kadar soğutuldu.

2-bromo-2-metilpropanoil bromür (0,646 g, 2,811 mmol) 5 mL kuru DCM'de çözüldü ve reaksiyon karışımına 20 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı NaCl-buz karışımından ayrıldı ve oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 250 mL'lik ayırma hunisine alındı. DCM ile 100 mL'ye seyreltildi ve önce 3 defa 50 mL'lik doymuş NaHCO₃ sulu çözeltisi ile daha sonra 2 defa 50 mL'lik distile su ile yıkanarak organik faz toplandı. Organik faz NaSO₄ üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. P20-Br soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzöldü. Süzölen polimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu.

% 95 verimle 2,5 g ürün elde edildi. Elde edilen P20-Br'nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P20-Br'nin ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.3. P20-Br polimerinin sodyum azidür ile reaksiyonu

P20-Br (2 g, 0,710 mmol) argon atmosferinde bir boyunlu reaksiyon balonunda 15 mL kuru DMF'te çözüldü ve NaN₃ (0,138 g, 2,129 mmol) karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50°C'de 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 250 mL'lik ayırma hunisine aktarıldı ve DCM ile 100 mL'ye seyreltildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 2 defa 50 mL destile su ile yıkandı. Organik faz toplandı ve NaSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzöldü. Polimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu.

%90 verimle 1.8 g P20-N₃ polimeri elde edildi. Elde edilen P20-N₃'ün yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P20-N₃'ün ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.4. P20-N₃ polimerinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu

P20-N₃ (1,6 g, 0,575 mmol) ve 1-Etinil Piren (0,167 g, 0,747 mmol) tek boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 15 mL kuru DMF’te çözüldü. N,N,N',N'',N'''-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,388 g, 2,243 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (0,321 g, 2,243 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 3 günde gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı 250 mL’lik ayırma hunisine aktarıldı ve DCM ile 100 mL’ye seyreltildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 2 defa 50 mL destile su ile yıkandı. Organik faz toplandı ve NaSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak 5 mL’ye deriştirildi, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzöldü. Polimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu.

% 95 verimle 1,65 g ürün elde edildi. Elde edilen P20-Pyr’ nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P20-Pyr’nin ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.5. P40-OH polimerinin sentezi

Kolesterol (0,25 g, 0,646 mmol) , kalay oktoat (Sn(Oct)₂, (0,00088 g, 0,0022 mmol) ve ε-kaprolakton (3,291 g, 28,84 mmol) kullanılarak bölüm 2.3.1.1.’deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 94 verimle 3 g ε-kaprolakton polimeri P40-OH elde edildi. Elde edilen P40-OH’ın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P40-OH’ın ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.6. P40-Br polimerinin sentezi

P40-OH (2 g, 0,377 mmol) , trietilamin (TEA) (0,11 g, 1,133 mmol) ve 2-bromo-2-metilpropanoil bromür (0,26 g, 1,133 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 96 verimle 1,98 g ürün elde edildi. Elde edilen P40-Br' nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P40-Br'nin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.7. P40-N₃ polimerinin sentezi

P40-Br (1,11 g, 0,217 mmol) ve NaN₃ (0,042 g, 0,65 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.3.' teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 90 verimle 1 g ürün elde edildi. Elde edilen P40-N₃'ün yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P40-N₃'ün ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.8. P40-Pyr polimerinin sentezi

P40-N₃ (0,6 g, 0,132 mmol), 1-Etinil Piren (0,036 g, 0,159 mmol), N,N,N',N'',N'''-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,069 g, 0,398 mmol) ve CuBr (0,057 g, 0,398 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.4'teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 98 verimle 0,62 g ürün elde edildi. Elde edilen P40-Pyr'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P40-Pyr'nin ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.9. P60-OH polimerinin sentezi

Kolesterol (0,2 g, 0,517 mmol), kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, (0,00068 g, 0,0017 mmol) ve ϵ -kaprolakton (3,54 g, 31,02 mmol) kullanılarak bölüm 2.3.1.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. % 95 verimle 3,5 g ϵ -kaprolakton polimeri P60-OH elde edildi.

Elde edilen P60-OH' ın yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P60-OH'ın ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.10. P60-Br polimerinin sentezi

P60-OH (2,5 g, 0,345 mmol), trietilamin (TEA) (0,104 g, 1,036 mmol) ve 2-bromo-2-metilpropanoil bromür (0,237 g, 1,036 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 97 verimle 2,47 g ürün elde edildi. Elde edilen P60-Br'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P60-Br'nin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.11. P60-N₃ polimerinin sentezi

P60-Br (1,864 g, 0,269 mmol) ve NaN_3 (0,262 g, 4,036 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.3' teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. % 85 verimle 1.57 g ürün elde edildi. Elde edilen P60-N₃'ün yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P60-N₃'ün ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.12. P60-Pyr polimerinin sentezi

P60-N₃ (0,378 g, 0,0514 mmol), 1-Etilil Piren (0,0139 g, 0,0617 mmol), N,N,N',N'',N'''-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,0267 g, 0,154 mmol) ve CuBr (0,0221 g, 0,154 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.4' teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 81 verimle 0,320 g ürün elde edildi. Elde edilen P60-Pyr'nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P60-Pyr'nin ısıl kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.13. P80-OH polimerinin sentezi

Kolesterol (0,1 g, 0,258 mmol), kalay oktoat (Sn(Oct)₂, (0,0279 g, 0,0689 mmol) ve ε-kaprolakton (2,361 g, 20,690 mmol) kullanılarak bölüm 2.3.1.1' deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 89 verimle 2,2 g ε-kaprolakton polimeri P80-OH elde edildi. Elde edilen P80-OH'ın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P80-OH'ın ısıl kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.14. P80-Br polimerinin sentezi

P80-OH (2 g, 0,210 mmol), trietilamin (TEA) (0,064 g, 0,63 mmol) ve 2-bromo-2-metilpropanoil bromür (0,144 g, 0,63 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. % 94 verimle 1,90 g ürün elde edildi. Elde edilen P80-Br'nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P80-Br'nin ısıl kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.15. P80-N₃ polimerinin sentezi

P80-Br (1,85 g, 0,191 mmol) ve NaN₃ (0,037 g, 0,573 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.3’ deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. % 95 verimle 1,74 g ürün elde edildi.

Elde edilen P80-N₃’ün yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P80-N₃’ün ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.1.16. P80-Pyr polimerinin sentezi

P80-N₃ (3,887 g, 0,398 mmol), 1-Etinil Piren (0,144 g, 0,638 mmol), N,N,N’,N’’,N’’-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,207 g, 1,196 mmol) ve CuBr (0,171 g, 1,196 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.4’deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 81 verimle 0.320 g ürün elde edildi. Elde edilen P80-Pyr’nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ¹H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P80-Pyr’nin ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.2. Etanol ile başlayan polimerizasyon reaksiyonları

2.3.2.1. ε-kaprolaktonun etanol ile halka açılma polimerizasyonu

Etanol (0,025 g, 0,542 mmol), kalay oktoat (Sn(Oct)₂, (0,0293 g, 0,0723 mmol) ve ε-kaprolakton (2,477 g, 21,7061 mmol) kullanılarak bölüm 2.3.1.1’deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı. % 80 verimle 2 g ε-kaprolakton polimeri P1-OH elde edildi. Elde edilen P1-OH’ın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

Ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P1-OH'ın ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.2.2. P1-Br polimerinin sentezi

P1-OH (1,8 g, 0,390 mmol), trietilamin (TEA) (0,118 g, 1,171 mmol) ve 2-bromo-2-metilpropanoil bromür (0,269 g, 1,171 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.2'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 82 verimle 1,5 g ürün elde edildi. Elde edilen P1-Br'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P1-Br'nin ısı kararlılığı TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.2.3. P1-Br polimerinin sodyum azidür ile reaksiyonu

P1-Br (1,13 g, 0,237 mmol) ve NaN_3 (0,231 g, 3,561 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.3'teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 90 verimle 1 g ürün elde edildi. Elde edilen P1- N_3 'ün yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P1- N_3 'ün ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.2.4. P1- N_3 polimerinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu

P1- N_3 (0,9 g, 0,193 mmol), 1-Etinil Piren (0,052 g, 0,232 mmol), N,N,N',N'',N'''-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,100 g, 0,580 mmol) ve CuBr (0,083 g, 0,580 mmol) oranlarında kullanılarak bölüm 2.3.1.4'teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 95 verimle 0.9 g P1-Pyr elde edildi. Elde edilen P1- Pyr'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve ^1H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. P1-Pyr'nin ısı kararlılığı DSC ve TGA incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

2.3.3. Kolesterol ile başlayan reaksiyonlar

Kolesterol ve piren içeren ürünler tekrarlanan metilen grubu sayısına göre üç farklı şekilde sentezlendi. Tablo 2.2'de içerdikleri metilen grubu sayısına göre ürünlerin simgeleri verildi.

Tablo 2.2. Sentezlenen maddelerin simgeleri

n	BAŞLANGIÇ MADDESİ	OH UÇ FONKSİYONLU	Br UÇ FONKSİYONLU	N ₃ UÇ FONKSİYONLU	Pyr UÇ FONKSİYONLU
3	Kolesterol	3-OH	3-Br	3-N ₃	3-Pyr
7	Kolesterol	7-OH	7-Br	7-N ₃	7-Pyr

2.3.3.1. Kolesterolün 4-bromoklorit ile reaksiyonu

Kolesterol (0,5 g, 1,293 mmol) inert atmosfer altında yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda argon atmosferinde kuru THF (100 mL) içerisinde çözüldü. TEA (0,340 g, 3,362 mmol) ilavesinden sonra reaksiyon karışımı tuz-buz karışımıyla -15 °C'ye kadar soğutuldu. 4-bromobütiril klorit (0,311 g, 1,168 mmol) THF (10 mL) içerisinde çözüldü ve karışıma 30 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda koşullarında 2 gün karıştırıldı. Daha sonra diklorometan ile seyreltildi. Doygun 1N HCl çözeltisiyle (2x50 mL) yıkandı. Yıkama sonunda organik kısımlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırılarak 5 mL'ye deriştirildi. Ürün daha sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu.

%84 verimle 0,58 g 3-Br elde edildi. Elde edilen 3-Br'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

2.3.3.2. 3-Br maddesinin sodyum azidür ile reaksiyonu

3-Br (0,5 g, 0,933 mmol) argon atmosferinde bir boyunlu reaksiyon balonunda 15 mL kuru DMF’te çözüldü ve NaN₃ (0,182 g, 2,800 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 90 °C’de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildikten sonra içinde 300 mL destile su bulunan ayırma hunisine aktarıldı ve 2 defa 50 mL dietileter ile ekstrakte edildi. Organik faz toplandı ve NaSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak ürün elde edildi. Ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu.

%92 verimle 0,43 g 3-N₃ elde edildi. Elde edilen 3-N₃’ ün yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

2.3.3.3. 3-N₃ maddesinin 1-Etilil piren ile “click” reaksiyonu

3-N₃ (0,3 g, 0,561 mmol) ve 1-Etilil Piren (0,150 g, 0,663 mmol) bir boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde 15 mL kuru DMF’te çözüldü. N,N,N’,N’’,N’’-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,313 g, 1,80 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (0,259 g, 1,80 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 günde gerçekleştirildikten sonra, Merrifield reçinesi (0,2 g) eklenildi, 5 dakika süreyle degaze işlemi uygulandıktan sonra reaksiyon oda sıcaklığında 3 gün süreyle devam ettirildi. Çözünmeyen Merrifield reçinesi mavi bantlı süzgeç kâğıdı kullanılarak uzaklaştırıldı ve DCM ile yıkandı. Reaksiyon karışımı 250 mL’lik ayırma hunisine aktarıldı ve 2 defa 50 mL tuzlu su ve ardından 2 defa 50 mL destile su ile yıkandı. Organik faz toplandı ve NaSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak ürün oda sıcaklığında vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu.

%82 verimle 0,360 g 3-Pyr elde edildi. Elde edilen 3-Pyr’nin yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

2.3.3.4. Kolesterolün 8-bromooktanoik asit ile reaksiyonu

Kolesterol (0,5 g, 1,293 mmol), 8-bromooktanoik asit (0,221 g, 0,994 mmol) ve 1,3-disikloheksilkarbodimid (DCC) (0,533 g, 2,586 mmol) 100 mL kuru THF'te argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 dakika karıştırıldı. Üzerine dimetilaminopiridin (DMAP) (0,005 g, 0,040 mmol) ilave edildikten sonra bölüm 2.3.3.1'deki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

% 78 verimle 0,6 g 7-Br elde edildi. Elde edilen 7-Br'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

2.3.3.5. 7-Br maddesinin sodyum azidür ile reaksiyonu

7-Br (0,5 g, 0,844 mmol) argon atmosferinde tek boyunlu reaksiyon balonunda 15 mL kuru DMF'te çözüldü ve NaN_3 (0,164 g, 2,534 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 90 °C'de 1 gün karıştırıldı ve bölüm 2.3.3.2'deki deneysel işlemler sırası ile uygulandı.

%89 verimle 0,42 g 7- N_3 elde edildi. Elde edilen 7- N_3 'ün yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

2.3.3.6. 7- N_3 maddesinin 1-Etinil piren ile “click” reaksiyonu

7- N_3 (0,311 g, 0,561 mmol) ve 1-Etinil Piren (0,203 g, 0,898 mmol) bir boyunlu reaksiyon balonunda azot atmosferinde 15 mL kuru DMF'te çözüldü. N,N,N',N'',N''-Pentametil dietilen triamin (PMDETA) (0,291 g, 1,684 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve karışım 10 dakika argon gazı akışı altında karıştırılarak degaze edildi. Son olarak CuBr (0,241 g, 1,684 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve degaze işlemi tekrar 5 dakika süreyle gerçekleştirilerek balon kapatıldı ve bölüm 2.3.3.3'teki deneysel işlemler sırasıyla uygulandı.

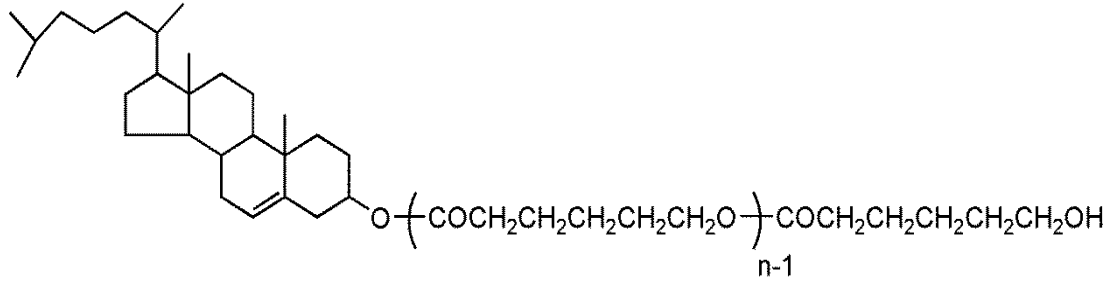
%80 verimle 0,360 g 7-Pyr elde edildi. Elde edilen 7-Pyr'nin yapısı ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

3. BULGULAR

3.1. Kolesterol ile Başlayan Polimerlerin Karakterizasyonu

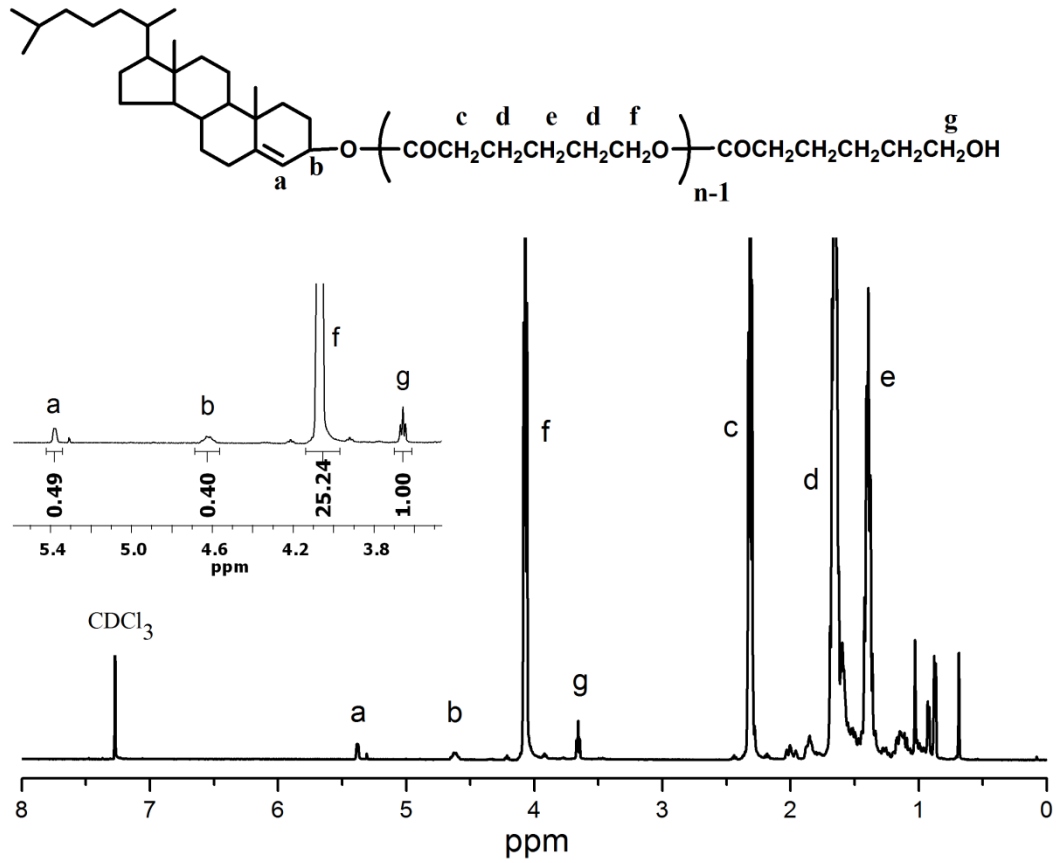
3.1.1. P20-OH polimerinin karakterizasyonu

Kolesterol'ün başlatıcı olarak kullanıldığı $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 1:20 başlatıcı: monomer oranında ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi ile P20-OH lineer polimerinin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.1).



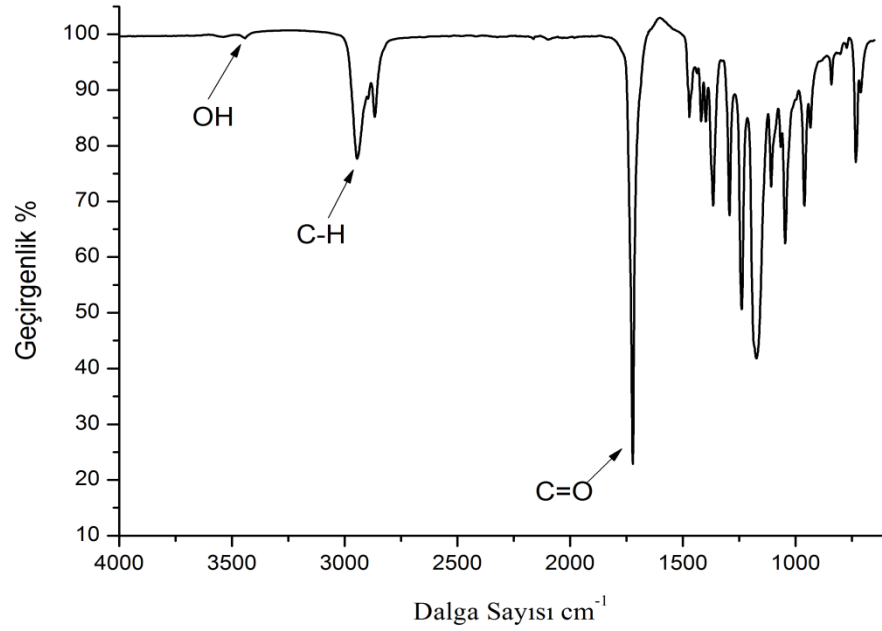
Şekil 3.1. P20-OH polimerinin yapısı

P20-OH polimerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 3.2'de incelendiğinde; $\delta=5.37$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan ve $\delta=4.61$ ppm'de gözlenen pikin kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.65$ ppm'de gözlenen çoklu pik lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir. Lineer polimerde yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.65$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_f ve H_g protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim yaklaşık olarak 20 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü.



Şekil 3.2. P20-OH polimerine ait ^1H NMR spektrumu

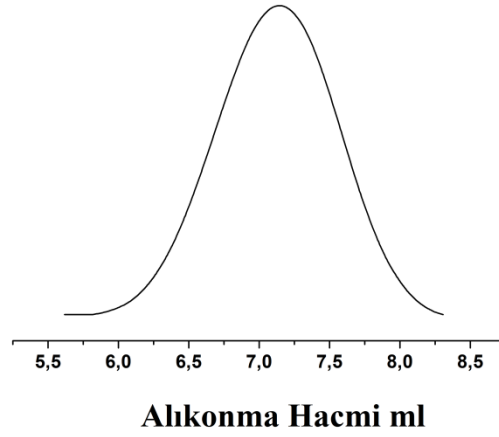
P20-OH polimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.3'te incelendiğinde; 3400 cm^{-1} 'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2850 ve 2948 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1720 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P20-OH'ın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.3. P20-OH polimerine ait FT-IR spektrumu

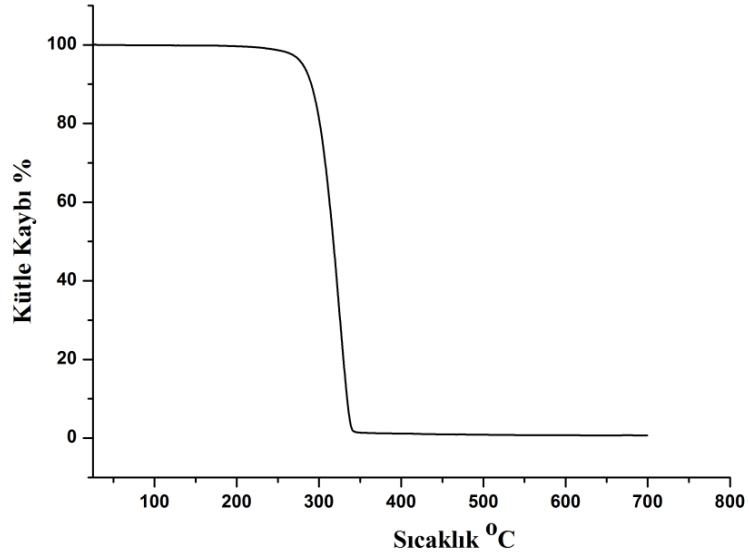
P20-OH polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.4.'te görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P20-OH polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC' den elde edilen sonuçlara göre P20-OH'ın ortalama mol kütlesi (M_n) 5500, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 7540 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.37' dir.

1H NMR spektrumu verileri ile sayıca ortalama mol kütlesi $M_{n, NMR}=MA_{Başlatıcı} + 20 \times (MA_{Monomer})$ formülü ile $M_{n, NMR} = 386,65 + 25,4 \times 114,14 = 3287$ olarak bulunur.



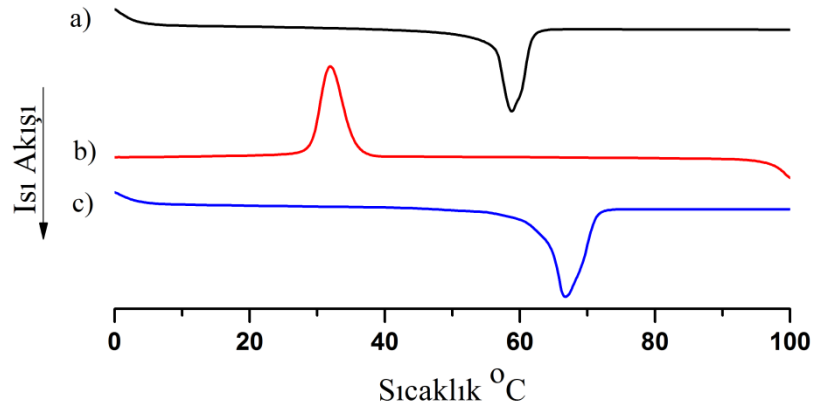
Şekil 3.4. P20-OH polimerinin GPC kromatogramı

P20-OH' nin TGA termogramı Şekil 3.5'te görülmektedir. Termograma göre; 246,5 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 317 °C'de ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 97,85'ini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.5. P20-OH polimerinin TGA termogramı

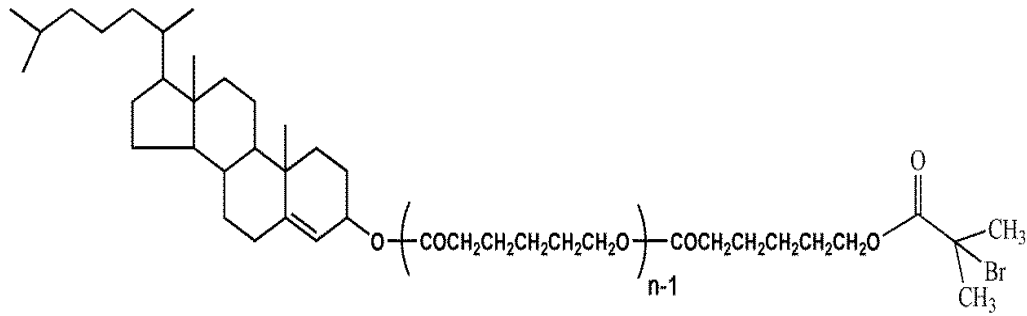
P20-OH polimerinin 10°C/dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.6'da görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P20-OH'ın erime sıcaklığı 58,3 °C dir.



Şekil 3.6. P20-OH polimerinin DSC eğrisi

3.1.2. P20-Br polimerinin karakterizasyonu

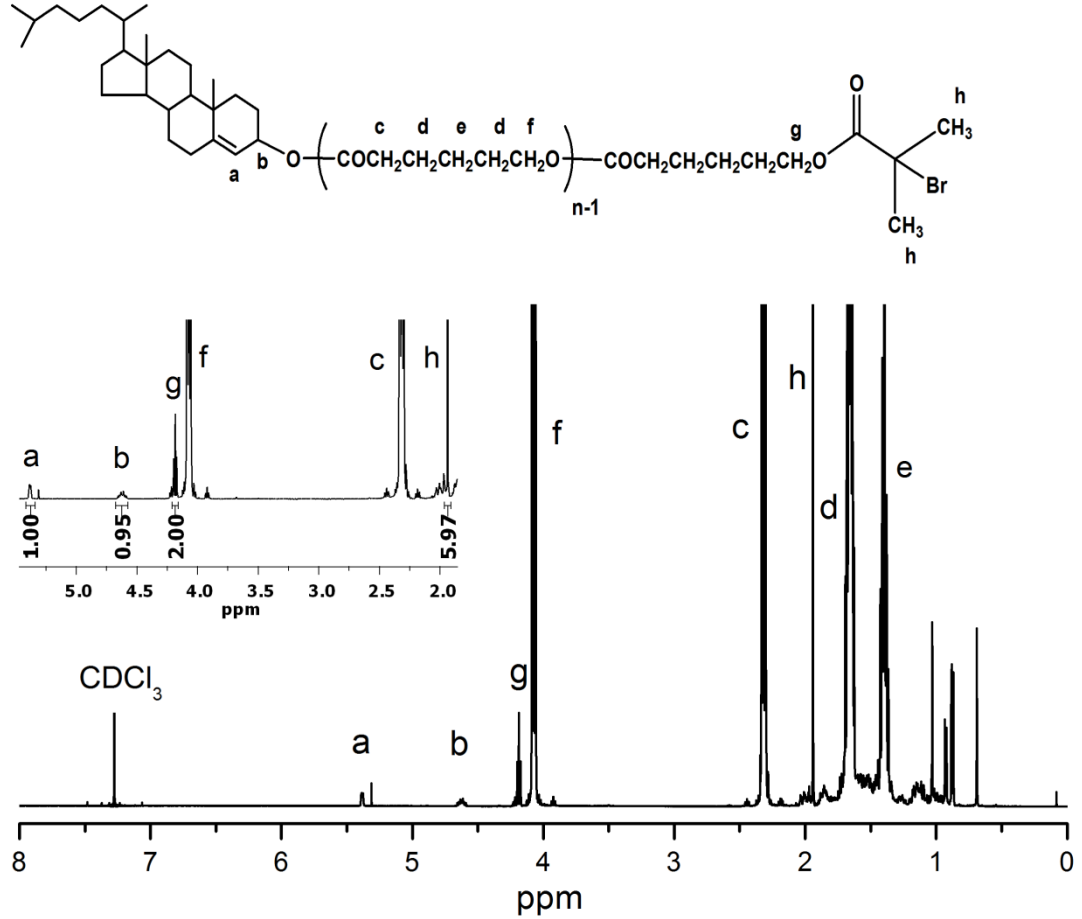
P20-OH ile 2-bromo-2-metilpropanoil bromürün reaksiyonu, oda sıcaklığında DCM kullanılarak ve trietilamin (TEA) varlığında gerçekleştirildi (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. P20-Br polimerinin yapısı

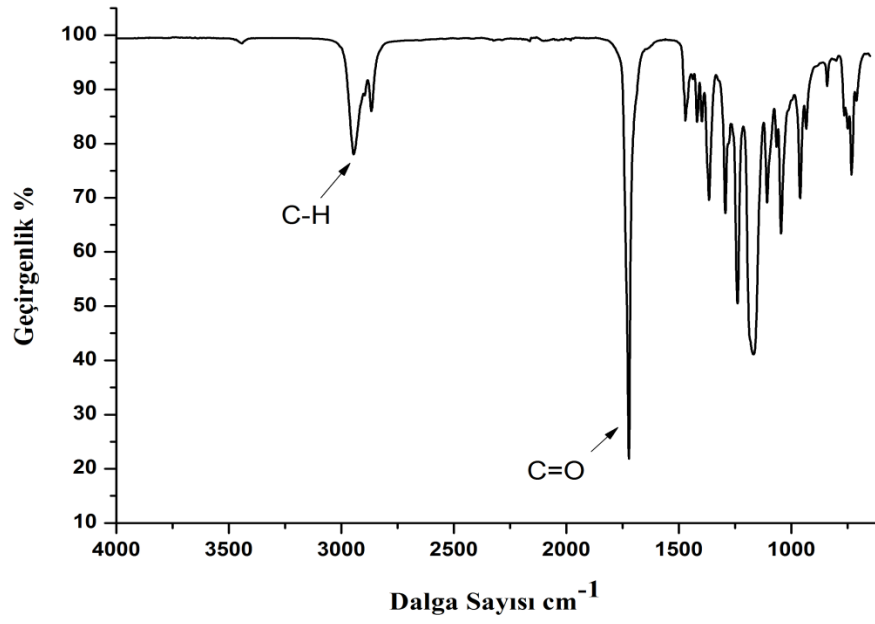
P20-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 3.8’de incelendiğinde; $\delta=5.38$ ppm ve $\delta=4.62$ ’de görülen piklerin kolesterol’deki H_a ($-\text{C}=\text{CH}-$) ve H_b ($\text{CH}-\text{O}-$) protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.17$ ppm’de görülen pik H_g protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) aittir. H_h ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.92$ ppm’de rezonans vermektedirler. Lineer polimerde yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm’de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir.

Spektrumda $\delta=7.26$ ppm’de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_b , H_a , H_g ve H_h protonlarının integral alanları oranlandığında 1.00; 0,95; 2.00 ve 5,97 olduğu görüldü. İntegral alanlarından lineer polimerin tamamen bromlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.8. P20-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu

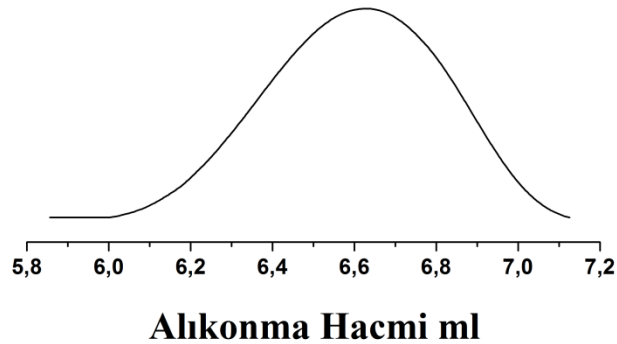
P20-Br polimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.9’da incelendiğinde; 2850 ve 2948 cm^{-1} ’de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} ’de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1468 cm^{-1} ’de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P20-Br’nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.9. P20-Br polimerine ait FT-IR spektrumu

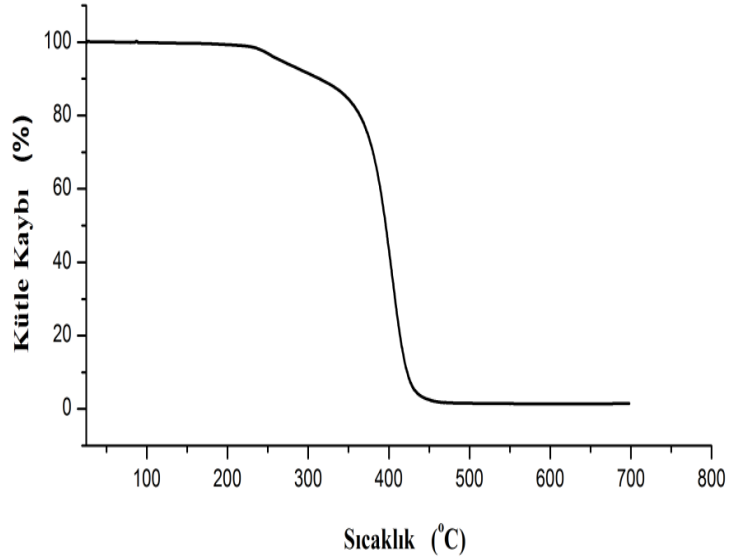
P20-Br polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.10’da görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P20-Br polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0.5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P20-Br’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 4860, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 7360 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.51’ dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=3436$ bulundu.



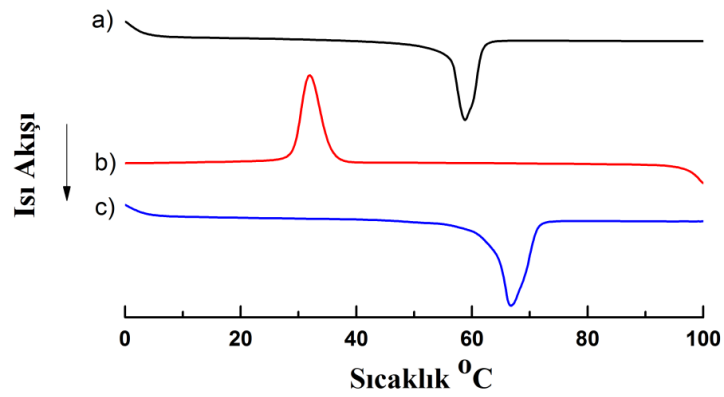
Şekil 3.10. P20-Br polimerine ait GPC kromatogramı

P20-Br'nin TGA termogramı Şekil 3.11'de görülmektedir. Termograma göre; 219,5°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 395°C'de ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 97,85'ini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.11. P20-Br polimerine ait TGA termogramı

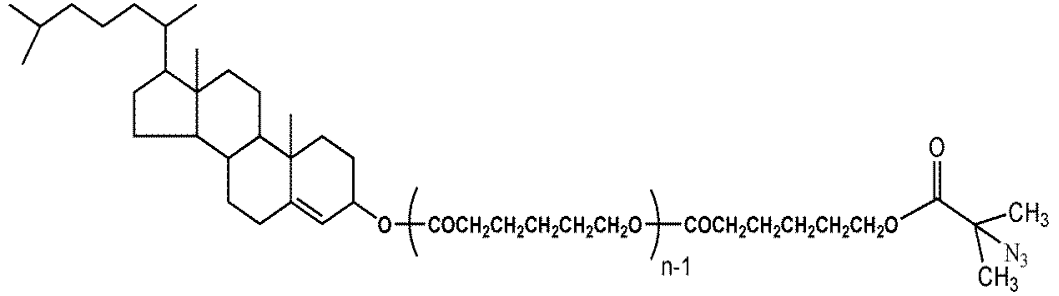
P20-Br polimerlerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.12'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P20-Br'nin erime sıcaklığı 58,13 °C dir.



Şekil 3.12. P20-Br polimerine ait DSC eğrisi

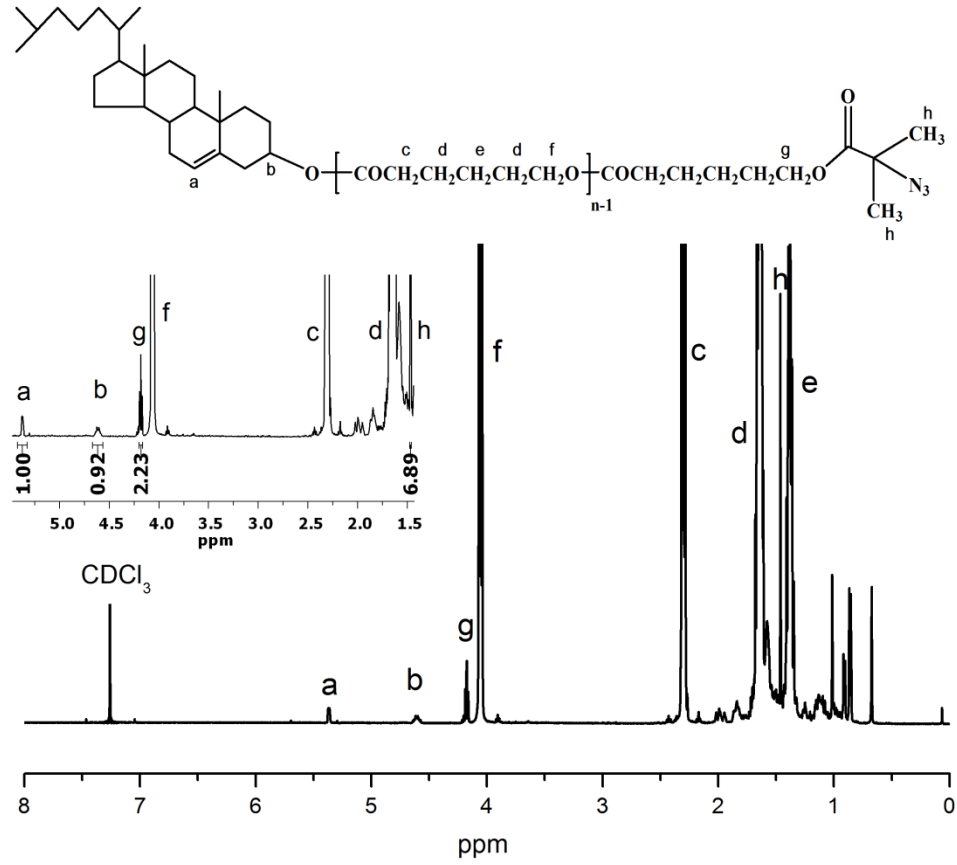
3.1.3. P20-N₃ polimerinin karakterizasyonu

P20-Br ile sodyum azidürün reaksiyonu, DMF içerisinde ve 50°C'de gerçekleştirildi (Şekil 3.13).



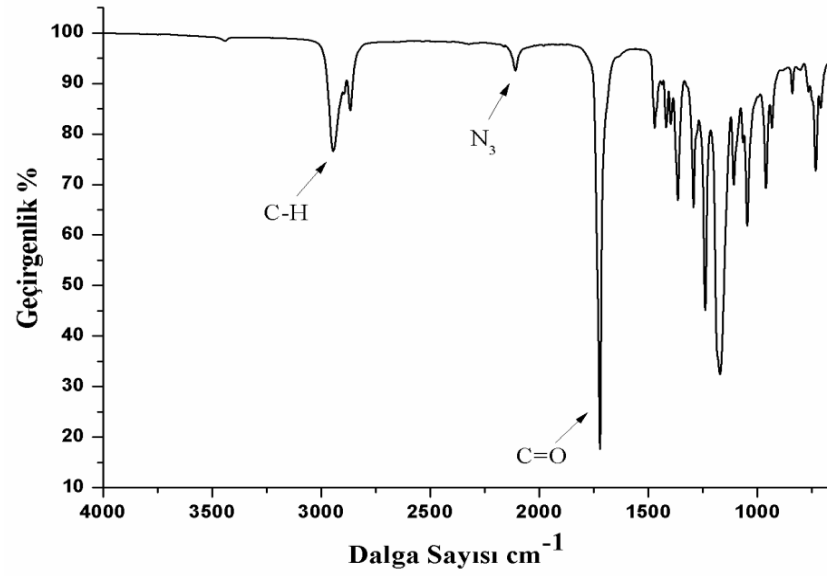
Şekil 3.13. P20-N₃ polimerinin yapısı

P20-N₃ polimerine ait ¹H NMR spektrumu Şekil 3.14'te incelendiğinde; δ= 5.37 ve δ=4.62 ppm'de gözlenen piklerin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protonlardan ve kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protonlardan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.18 ppm'de görülen pik H_g protonlarına (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) aittir. H_h (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) protonları ise δ=1.47 ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer kollarında yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla δ=4.06 ppm (CH₂O(C=O)), δ=2.31 ppm (O(C=O)CH₂), δ=1.66 ppm (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) ve δ=1.39 ppm'de (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) görülmektedir. Spektrumda δ=7.26 ppm'de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_a, H_b, H_g ve H_h protonlarının integral alanları hesaplandığında, 1.00; 0.92; 2.23 ve 6.89 olduğu görüldü. Lineer polimerin N₃ ile fonksiyonlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.14. P20-N₃ polimerine ait ¹H NMR spektrumu

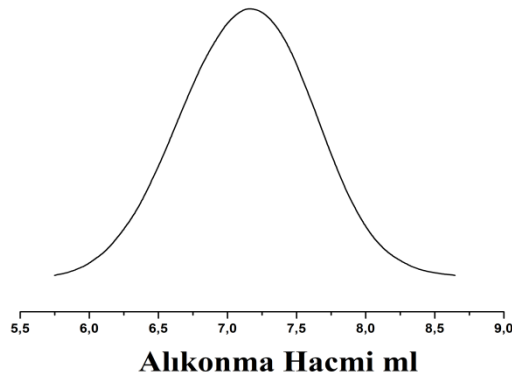
P20-N₃ polimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.15'te incelendiğinde; 2863 ve 2941 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2108 cm⁻¹'de görülen pik azidür grubuna aittir. Spektrumda 1724 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1235 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P20-N₃'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.15. P20-N₃'ün FT-IR spektrumu

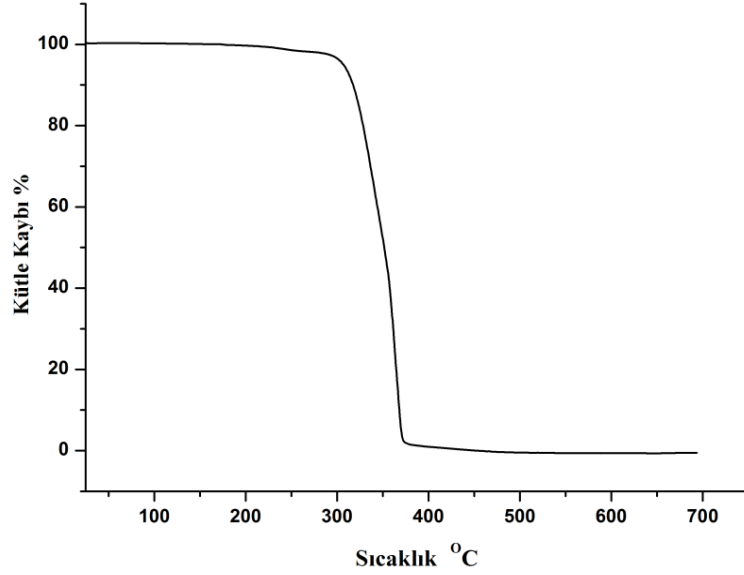
P20-N₃ polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.16'da görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P20-N₃ polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC'den elde edilen sonuçlara göre P20-N₃'ün ortalama mol kütlesi (M_n) 6230, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 9230 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1,47'dir.

¹H NMR spektrumu verileri ile hesaplanan sayıca ortalama mol kütlesi M_n =3398'dir.



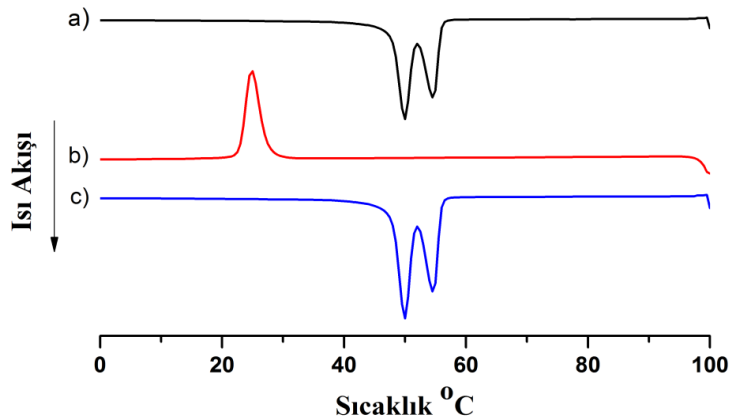
Şekil 3.16. P20-N₃ polimerine ait GPC kromatogramı

P20-N₃'ün TGA termogramı Şekil 3.17'de görülmektedir. Termograma göre; 248 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 353,5 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 99,9'unu kaybettiği gözlemlendi.



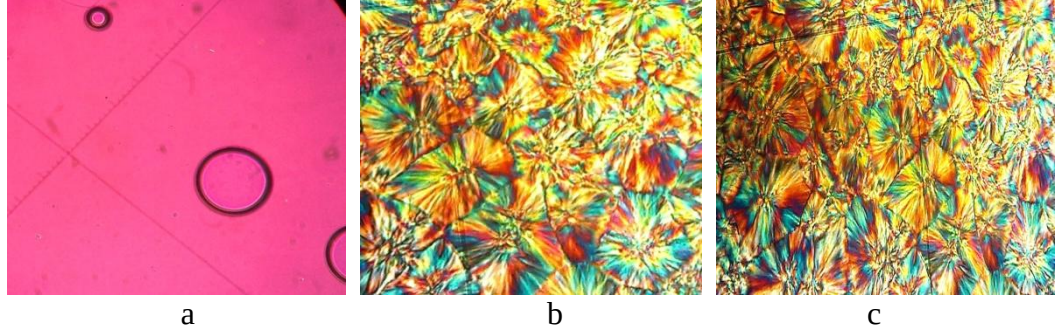
Şekil 3.17. P20-N₃ polimerine ait TGA termogramı

P20-N₃ polimerlerinin 10 °C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.18'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P20-N₃'ün erime sıcaklığı 53 °C'dür.



Şekil 3.18. P20-N₃ polimerinin DSC eğrisi

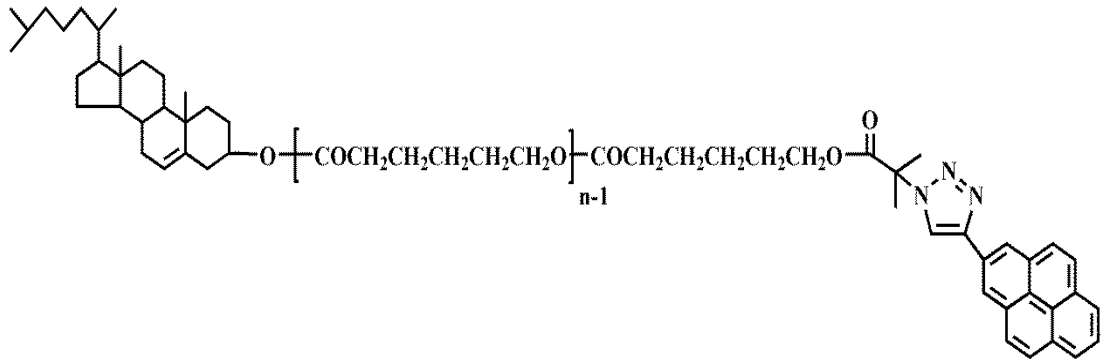
P20-N₃ polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.19'da görülmektedir. Mikroskopta P20-N₃ polimerinin 49-50 °C'de eridiği ve 33 °C'de sıvıkristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.19'da P20-N₃ polimerinin 55 °C (a), 33 °C (b) ve oda sıcaklığında (c) gösterdiği özellikler gösterilmiştir.



Şekil 3.19. P20-N₃ polimerinin POM görüntüleri

3.1.4. P20-Pyr polimerinin karakterizasyonu

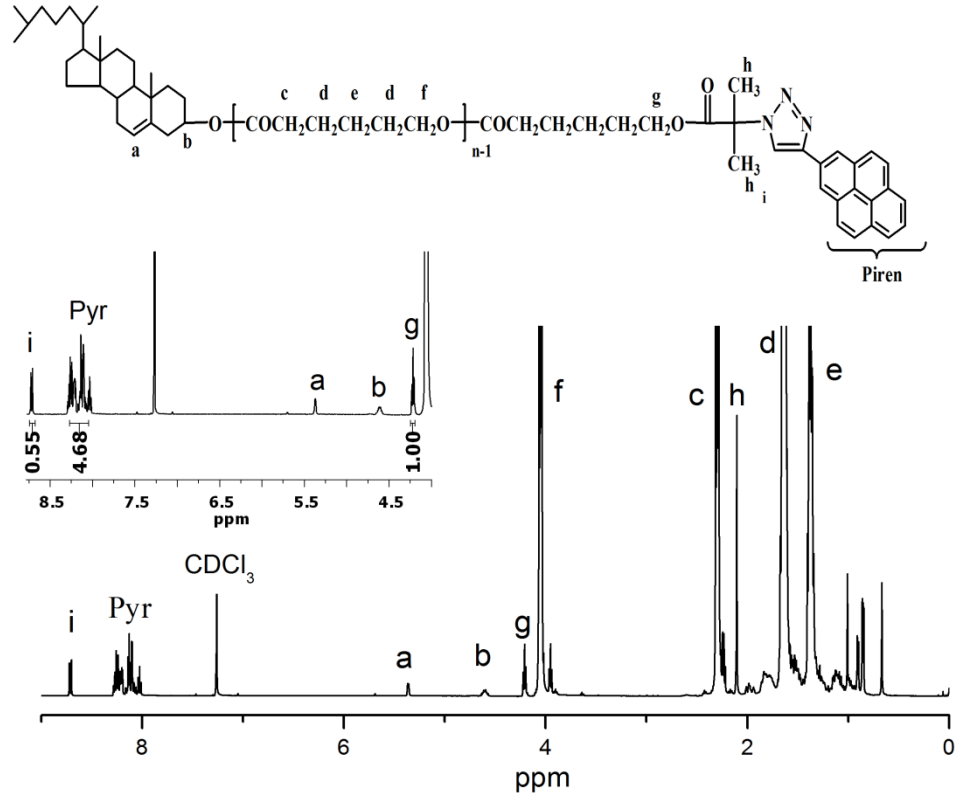
P20-N₃ ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. P20-Pyr polimerinin yapısı

P20-Pyr polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.21) incelendiğinde; sırasıyla $\delta=8.03-8.25$ ppm'lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C₂HN₃) bulunan metin protonu ise $\delta= 8.72$ ppm'de NMR sinyali vermiştir. $\delta=5.37$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.62$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan

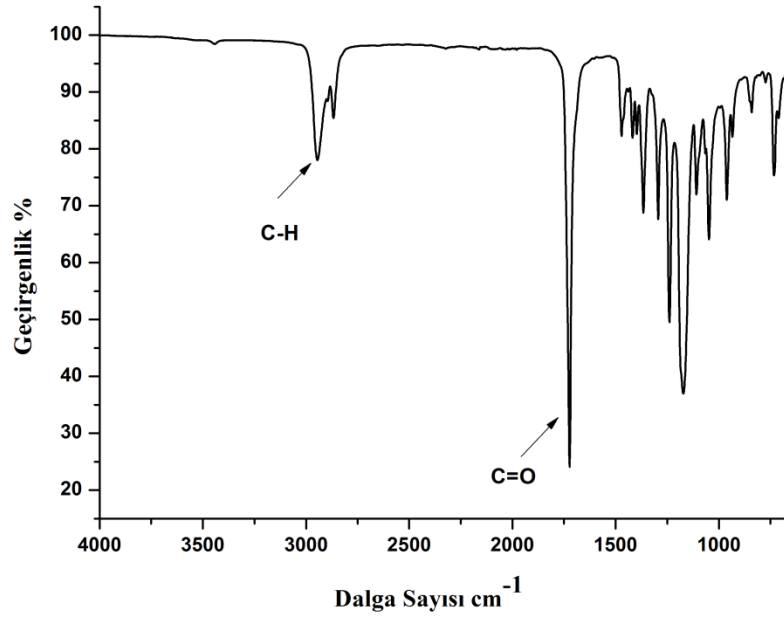
kaynaklandığı görülmektedir. H_g ($CH_2O(C=O)C(CH_3)_2(C_2HN_3)$) protonlarına ait pik $\delta=4.21$ ppm'de rezonans olmuştur. H_h ($CH_2O(C=O)C(CH_3)_2(C_2HN_3)$) protonlarına ait tekli pik $\delta=2.10$ ppm'de gözlenmektedir. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($CH_2O(C=O)$), $\delta=2.30$ ppm ($O(C=O)CH_2$), $\delta=1.64$ ppm ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) ve $\delta=1.37$ ppm'de ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik $CDCl_3$ çözücü pikidir. H_g ; H_i ve piren molekülünün protonlarının integral oranından; 1.00; 0.55 ve 4.68 olduğu görüldü. Bu integral oranlarından polimerin yapısına piren molekülünün girdiği görüldü.



Şekil 3.21. P20-Pyr polimerine ait 1H NMR spektrumu

P20-Pyr polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.22) incelendiğinde; 2863 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($C=O$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1235 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan

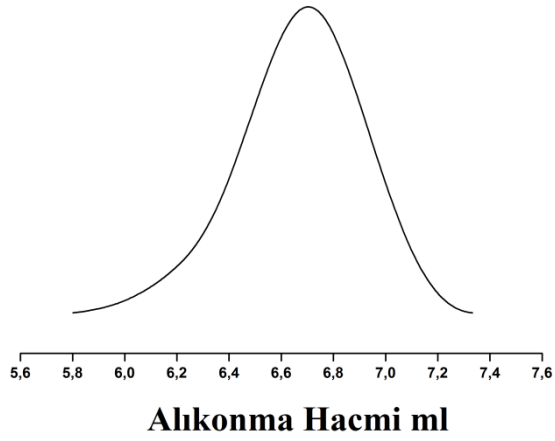
pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P20-Pyr'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.22. P20-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu

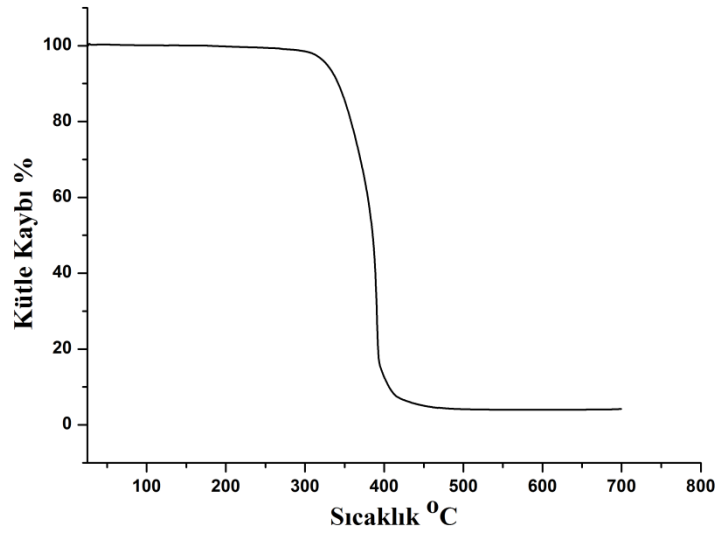
P20-Pyr polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.23'de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P20-Pyr polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC'den elde edilen sonuçlara göre P20-Pyr'nin ortalama mol kütlesi (M_n) 5178, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 6613 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.27'dir.

¹H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=3624$ bulundu.



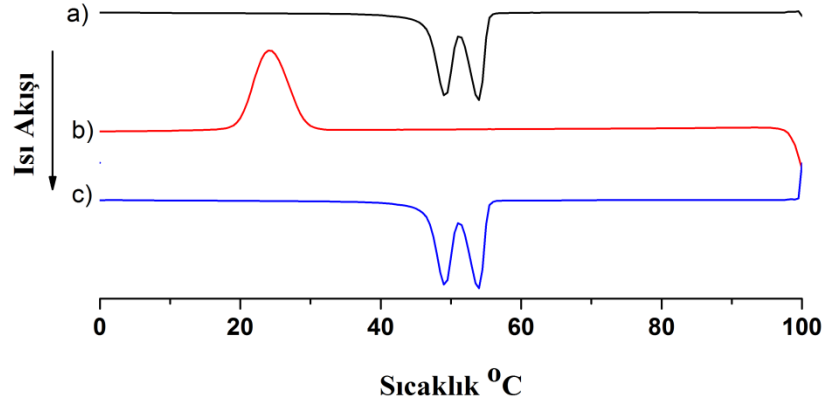
Şekil 3.23. P20-Pyr polimerinin GPC kromotogramı

P20-Pyr'nin TGA termogramı Şekil 3.24'te verilmiştir. Termograma göre; 312,5 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 383 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 95,83'ünü kaybettiği gözlemlendi.



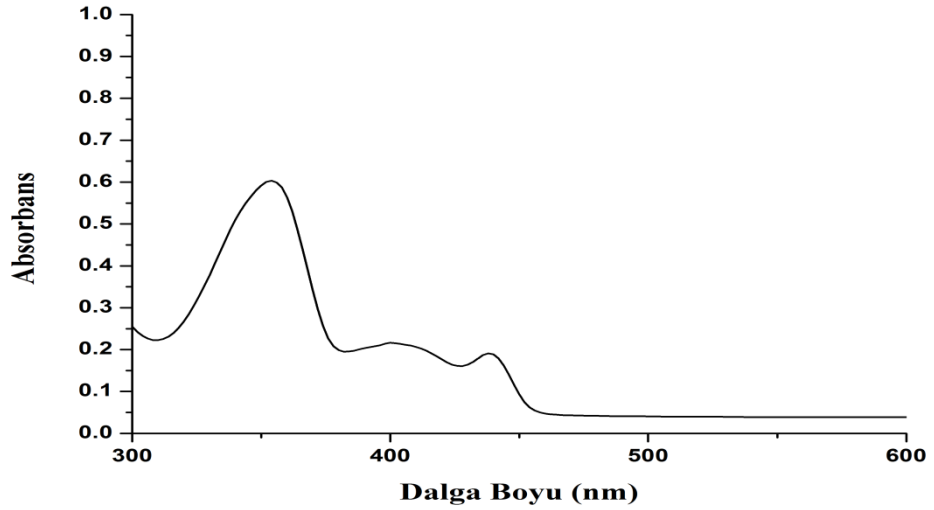
Şekil 3.24. P20-Pyr polimerinin TGA termogramı

P20-Pyr polimerlerinin 10 °C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.25'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P20-Pyr'nin erime sıcaklığı 49,5 °C dir.



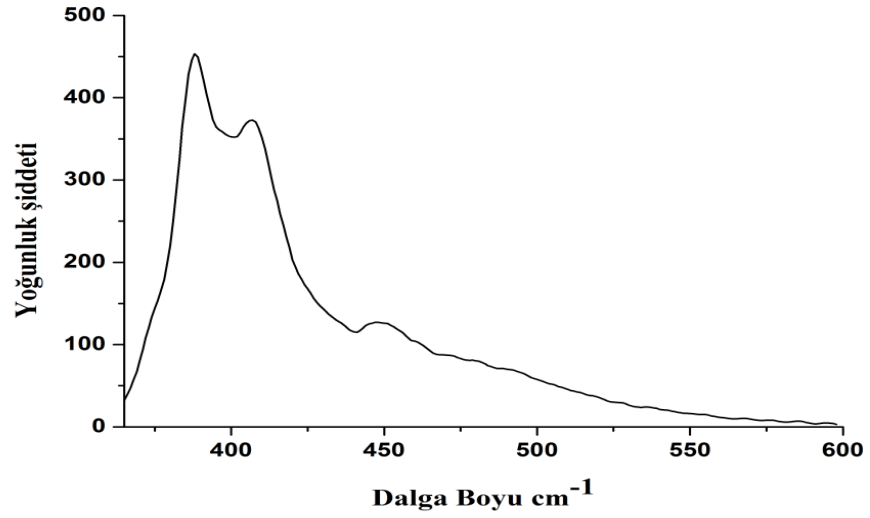
Şekil 3.25. P20-Pyr polimerinin DSC eğrisi

P20-Pyr polimerin DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.26’da görülmektedir. Elde edilen spektruma göre; ~350 nm, 402 nm ve 438 nm’deki yayvan pikler temel haldeki piren-piren etkileşiminin ve MO ve MO* geçişlerinin göstergesidir.



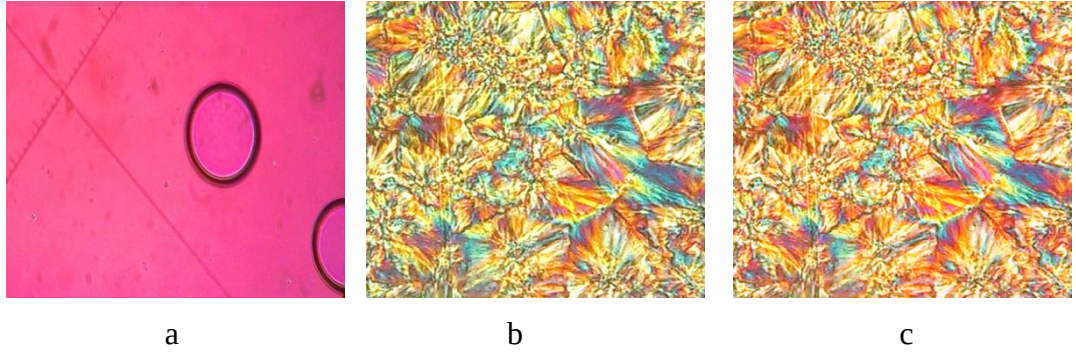
Şekil 3.26. P20-Pyr polimerinin UV-vis spektrumu

P20-Pyr polimerin DMF içerisindeki emisyon spektrumu Şekil 3.27’de görülmektedir. Elde edilen spektruma göre; ~360 ve ~450 nm’deki pikler piren molekülünün eksimer emisyon pikleridir. 1-Etil piren referans alındığında moleküle pirenin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.27. P20-Pyr polimerinin emisyon spektrumu

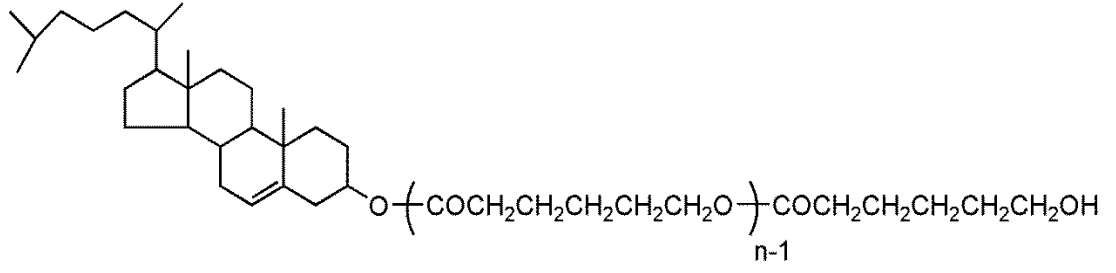
P20-Pyr polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.28'de görülmektedir. POM' da P20-Pyr polimerinin 54-55 °C'de eridiği ve 36°C'de sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.28'de P20-Pyr polimerinin 55 °C (a), 36 °C (b) ve oda sıcaklığında (c) gösterdiği özellikler gösterilmiştir.



Şekil 3.28. P20-Pyr polimerinin POM görüntüleri

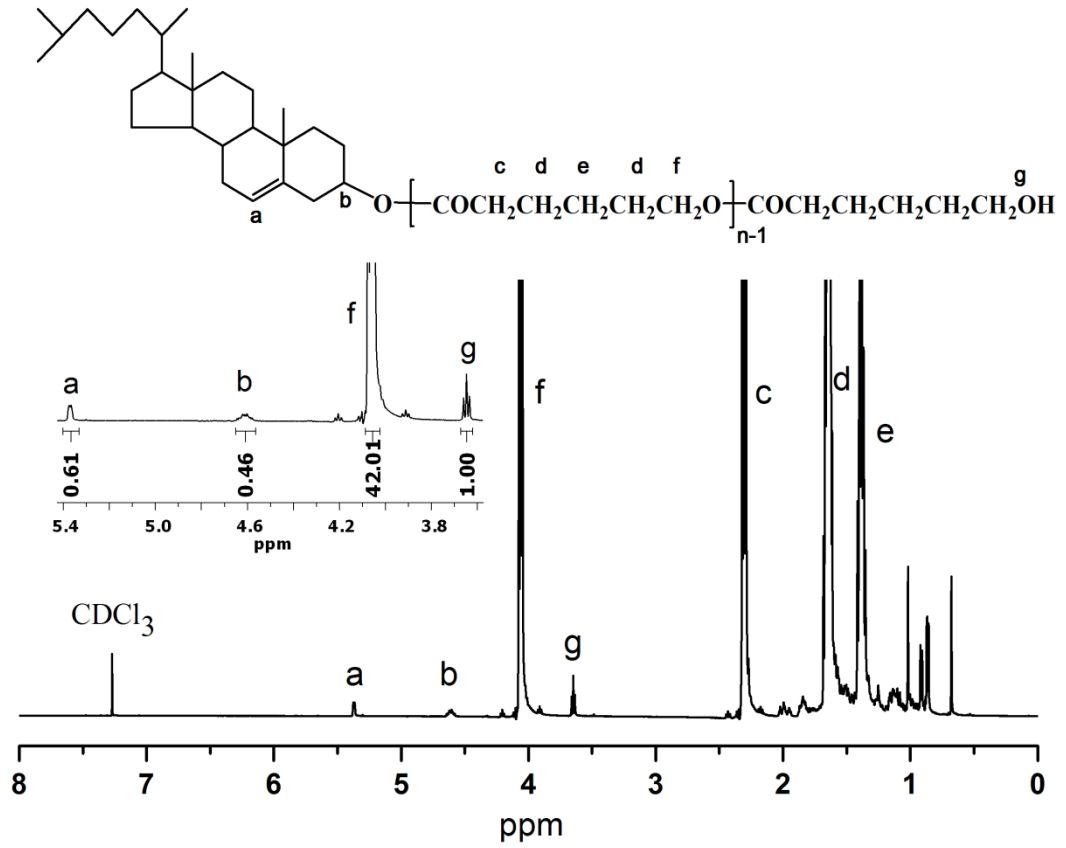
3.1.5. P40-OH polimerinin karakterizasyonu

Kolesterol'ün başlatıcı olarak kullanıldığı $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 1:40 başlatıcı: monomer oranında ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi ile P40-OH lineer polimerinin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.29).



Şekil 3.29. P40-OH polimerin yapısı

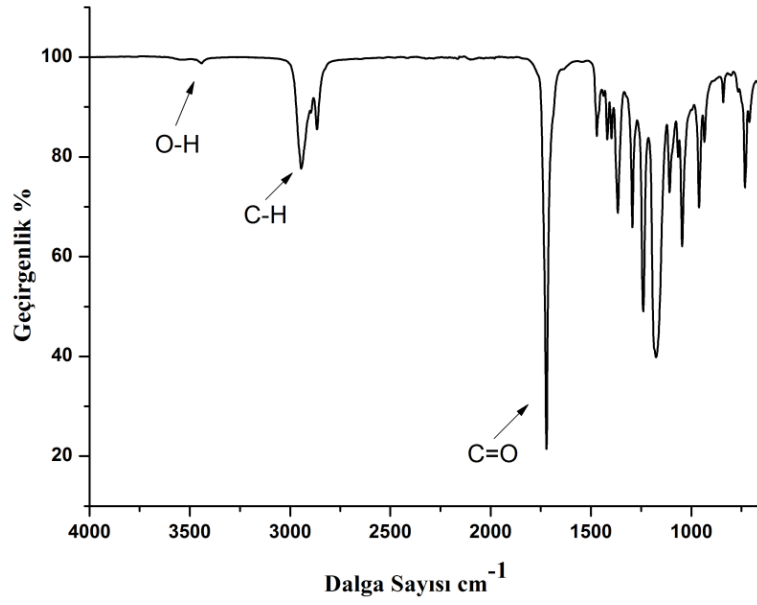
P40-OH polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.30) incelendiğinde; $\delta=5.37$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.61$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.65$ ppm'de gözlenen çoklu pik lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.65$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_g ve H_f protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim 42 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü.



Şekil 3.30. P40-OH polimerinin ¹H NMR spektrumu

P40-OH polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.31) incelendiğinde; 3350 cm⁻¹'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2943 ve 2864 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

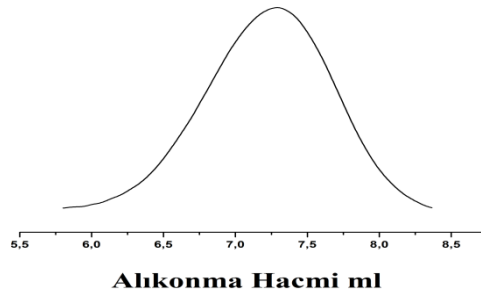
Spektrumda 1720 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P40-OH'ın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.31. P40-OH polimerinin FT-IR spektrumu

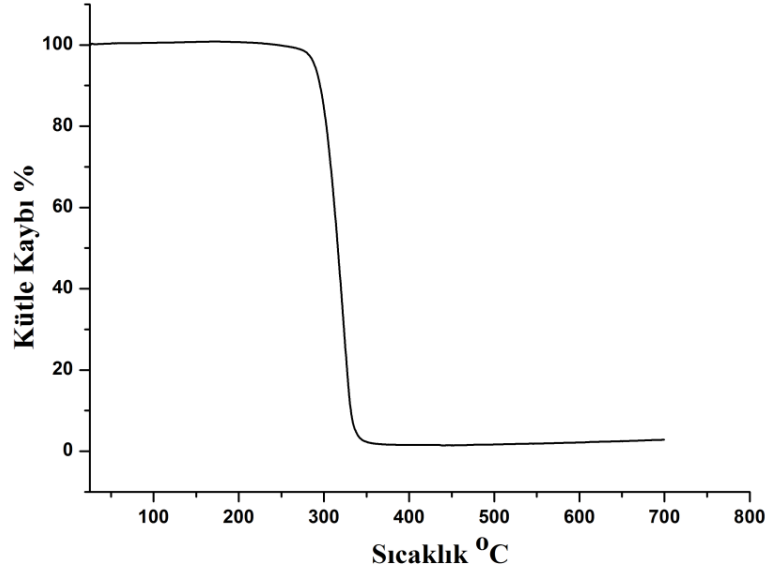
P40-OH polimerine ait GPC kromatogramı Şekil 3.32’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P40-OH polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’ te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P40-OH’in ortalama mol kütlesi (M_n) 7690, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 10330 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.34’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile sayıca ortalama mol kütlesi $M_{n, NMR} = 5183$ olarak bulunur.



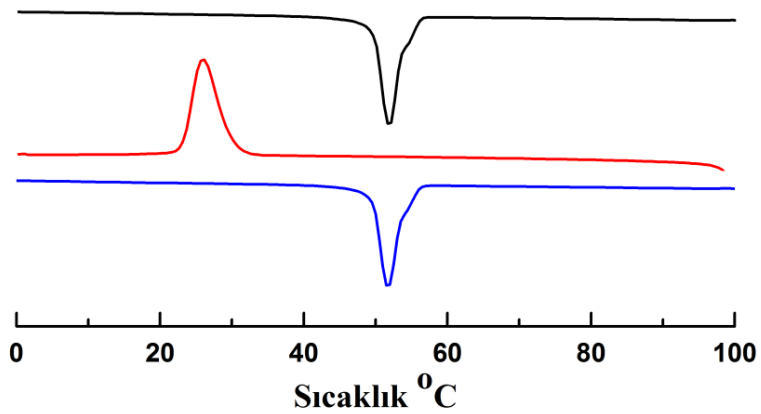
Şekil 3.32. P40-OH polimerine ait GPC kromatogramı

P40-OH'ın TGA termogramı (Şekil 3.33) verilmiştir. Termograma göre; 270 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 315,6 °C'de ulaştığı ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 96,47'sini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.33. P40-OH polimerine ait TGA termogramı

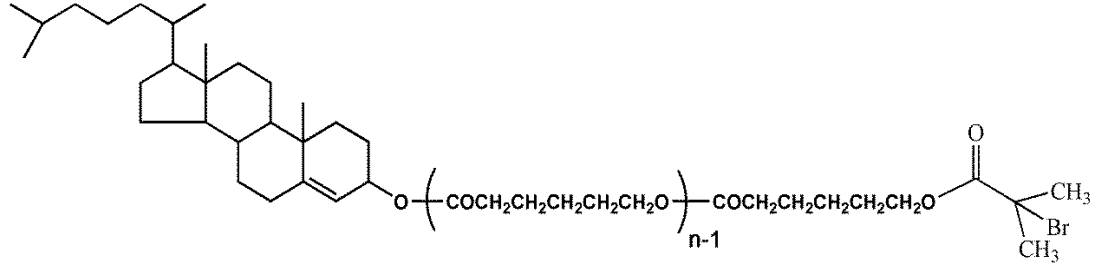
P40-OH polimerinin 10 °C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.34'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P40-OH'ın erime sıcaklığı 51,21 °C dir.



Şekil 3.34. P40-OH polimerine ait DSC eğrisi

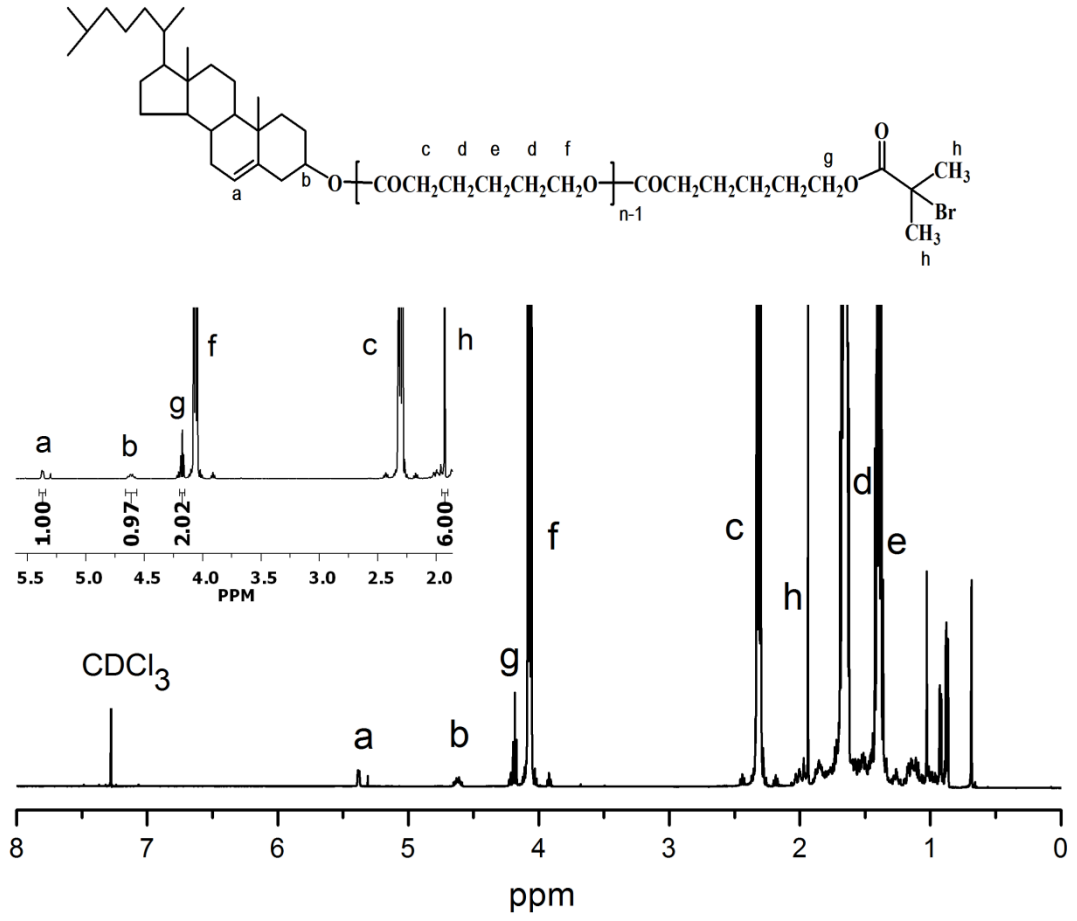
3.1.6. P40-Br polimerinin karakterizasyonu

P40-OH ile 2-bromo-2-metilpropanoil bromürün reaksiyonu, oda sıcaklığında DCM kullanılarak ve trietilamin (TEA) varlığında gerçekleştirildi (Şekil 3.35).



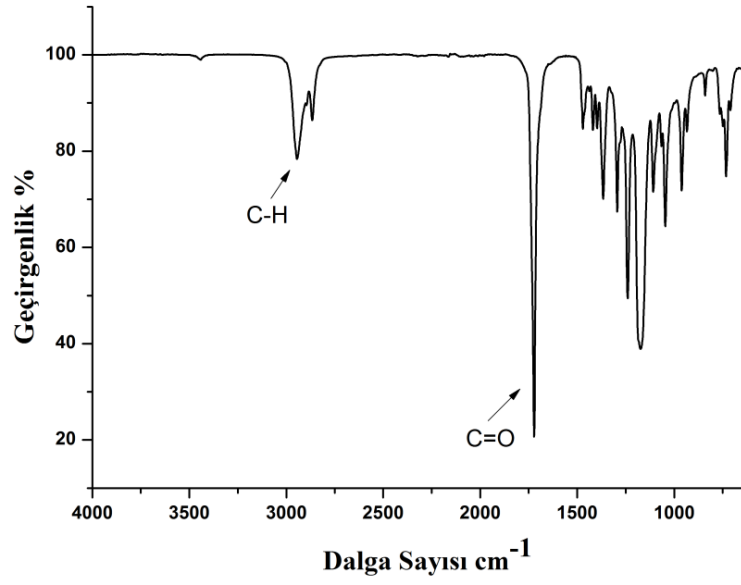
Şekil 3.35. P40-Br polimerinin yapısı

P40-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.36) incelendiğinde; $\delta=5.36$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.60$ ppm'de gözlenen pikin kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.16$ ppm'de görülen pik H_g protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) aittir. H_h ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.90$ ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer zincirinde yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.29$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.37$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_a , H_b , H_g ve H_h protonlarının integral alanları oranlandığında 1.00; 0.97; 2.07 ve 5.97 olduğu görüldü. İntegral alanlarından lineer polimerin tamamen bromlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.36. P40-Br polimerinin ^1H NMR spektrumu

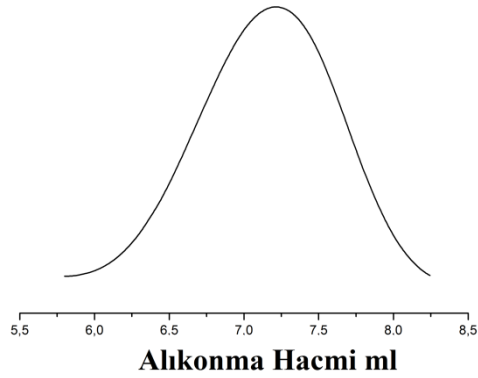
P40-Br polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.37) incelendiğinde; 2863 ve 2941 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1241 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P40-Br'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.37. P40-Br polimerinin FT-IR spektrumu

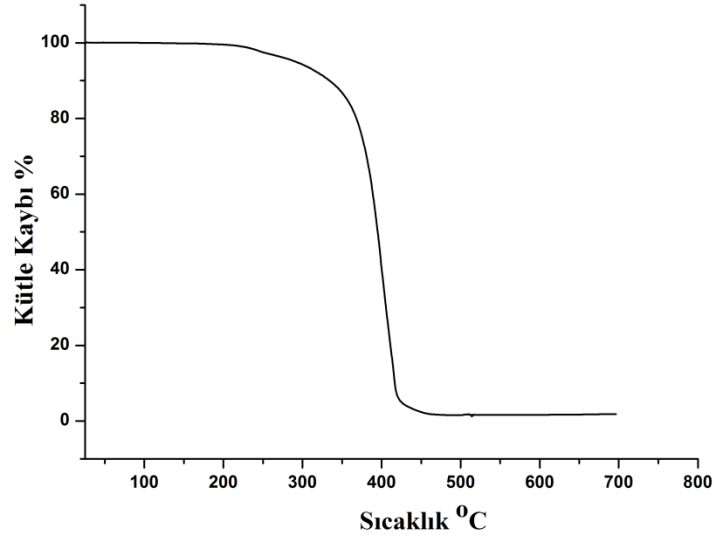
P40-Br polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.38’te görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P40-Br polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P40-Br’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 7796, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 10370 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.33’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=5331$ bulundu.



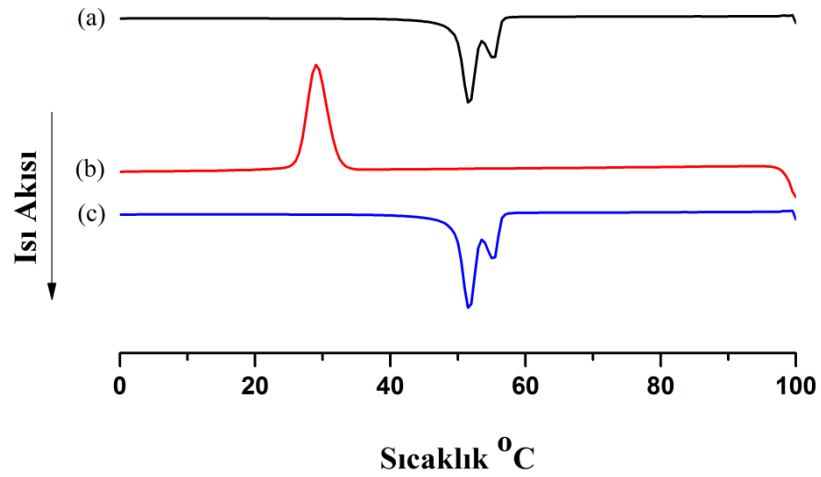
Şekil 3.38. P40-Br polimerine ait GPC kromatogramı

P40-Br'nin TGA termogramı (Şekil 3.39) verilmiştir. Termograma göre; 228 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 397 °C'de ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 98,15'ini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.39. P40-Br polimerine ait TGA termogramı

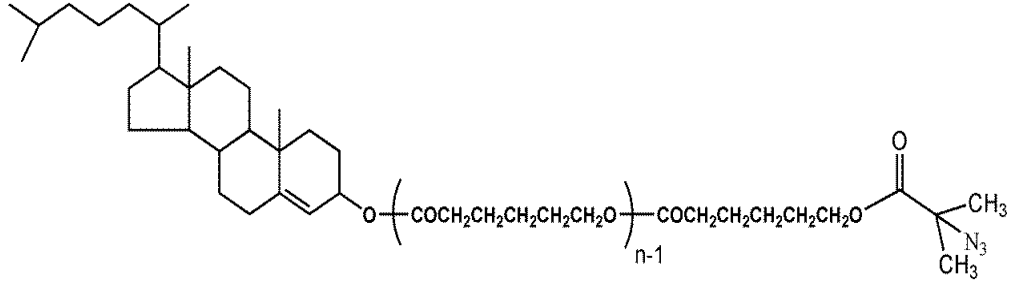
P40-Br polimerlerinin 10 °C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.40'da görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P40-Br'nin erime sıcaklığı 48,29 °C dir.



Şekil 3.40. P40-Br polimerine ait DSC eğrisi

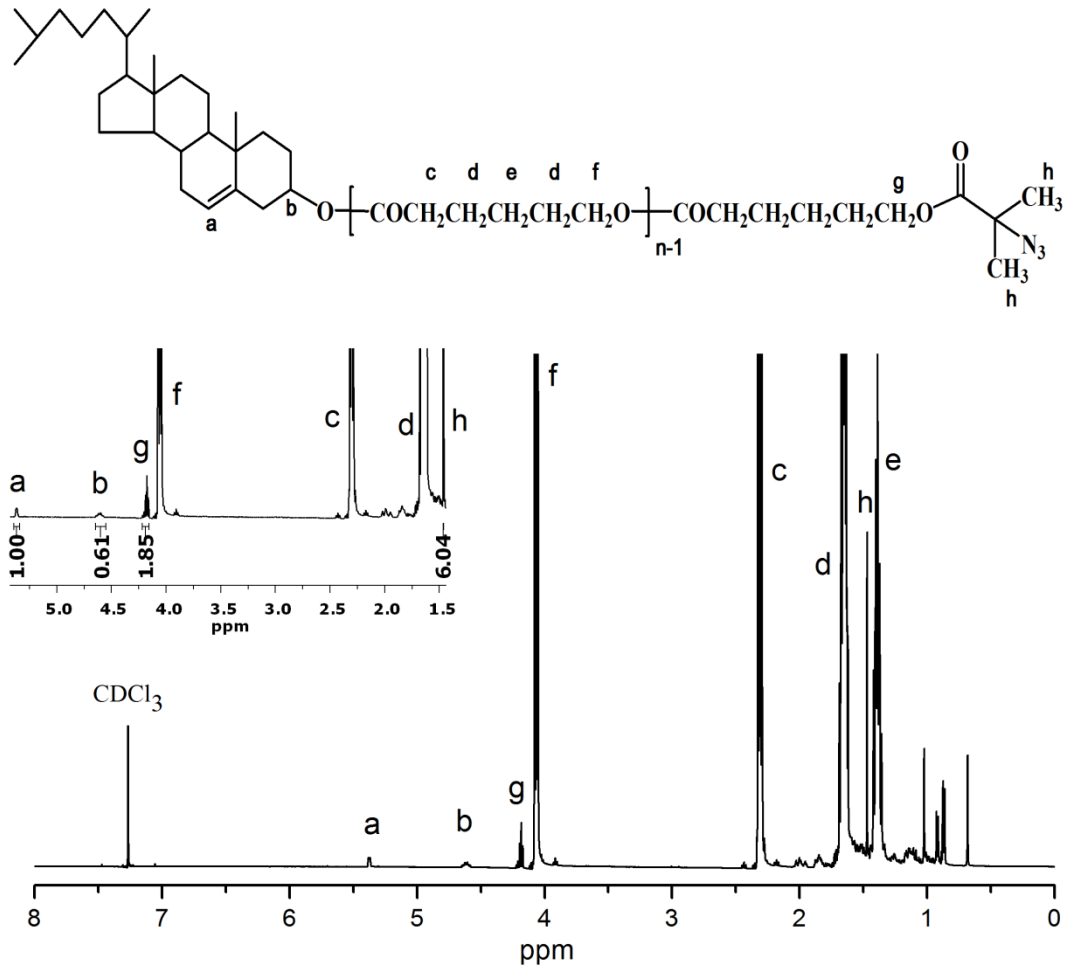
3.1.7. P40-N₃ polimerinin karakterizasyonu

P40-Br ile sodyum azidürün reaksiyonu, DMF içerisinde ve 50 °C'de gerçekleştirildi (Şekil 3.41).



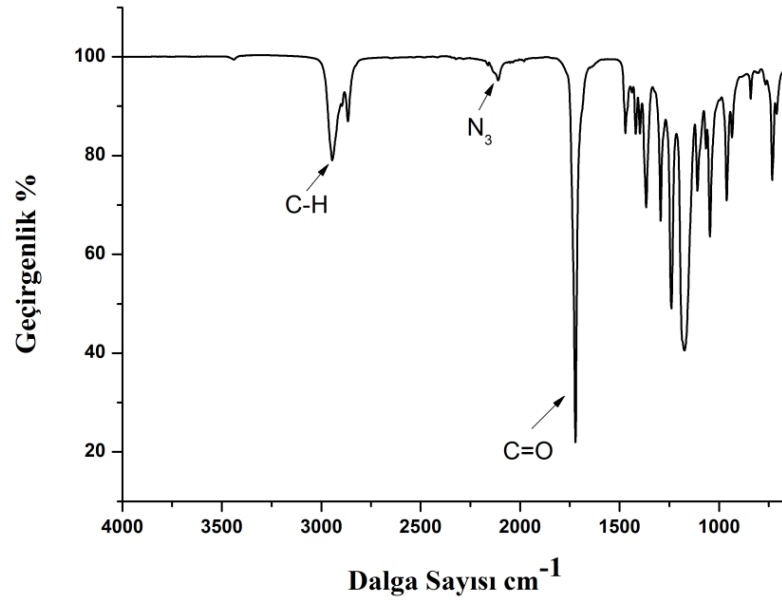
Şekil 3.41. P40-N₃ polimerinin yapısı

P40-N₃ polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.42) incelendiğinde; δ=5.38 ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.61 ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.18 ppm'de görülen pik H_g protonlarına (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) aittir. H_h (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) protonları ise δ=1.47 ppm'de rezonans vermekteler. Lineer polimer zincirinde yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla δ=4.06 ppm (CH₂O(C=O)), δ=2.31 ppm (O(C=O)CH₂), δ=1.65 ppm (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) ve δ=1.38 ppm'de (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) görülmektedir. Spektrumda δ=7.26 ppm'de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_a, H_b, H_g ve H_h protonlarının integral alanları hesaplandığında, 1.00; 0.61; 1.85 ve 6.04 olduğu görüldü. Lineer polimerin N₃ ile fonksiyonlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.42. P40-N₃ polimerinin ¹H NMR spektrumu

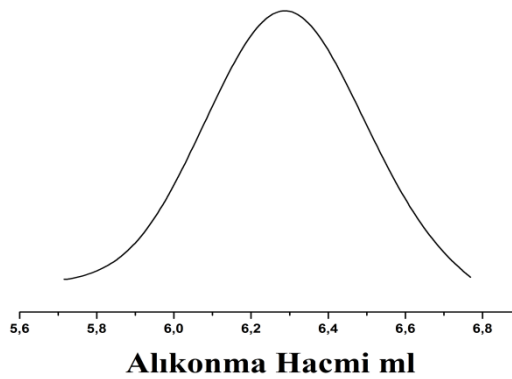
P40-N₃ polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.43) incelendiğinde; 2863 ve 2941 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2113 cm⁻¹'de görülen pik azidür grubuna aittir. Spektrumda 1724 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1235 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P40-N₃'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.43. P40-N₃ polimerinin FT-IR spektrumu

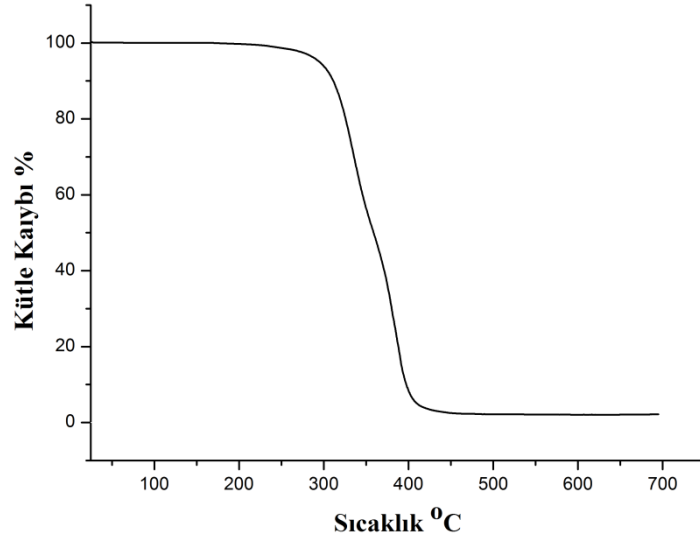
P40-N₃ polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.44'te görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P40-N₃ polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0.5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC'den elde edilen sonuçlara göre P40-N₃'ün ortalama mol kütlesi (M_n) 8288, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 10930 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.31'dir.

¹H NMR spektrumu verileri ile hesaplanan sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=5293$ 'dir.



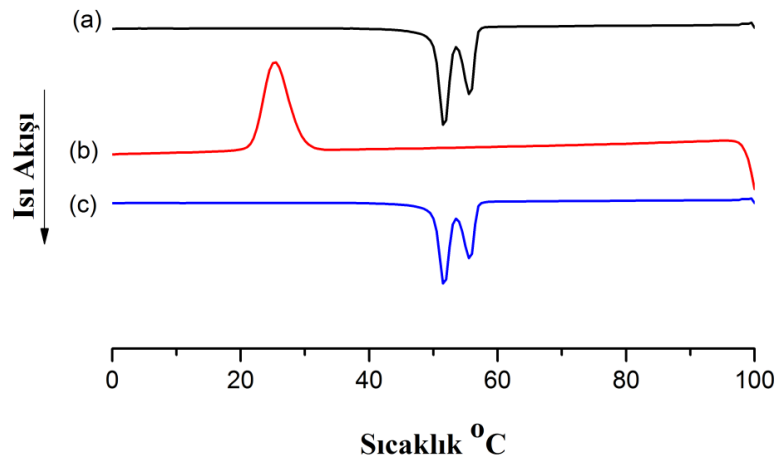
Şekil 3.44. P40-N₃ polimerine ait GPC kromatogramı

P40-N₃'ün TGA termogramı (Şekil 3.45) verilmiştir. Termograma göre; 283°C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 360°C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 97,85'ini kaybettiği gözlemlendi.



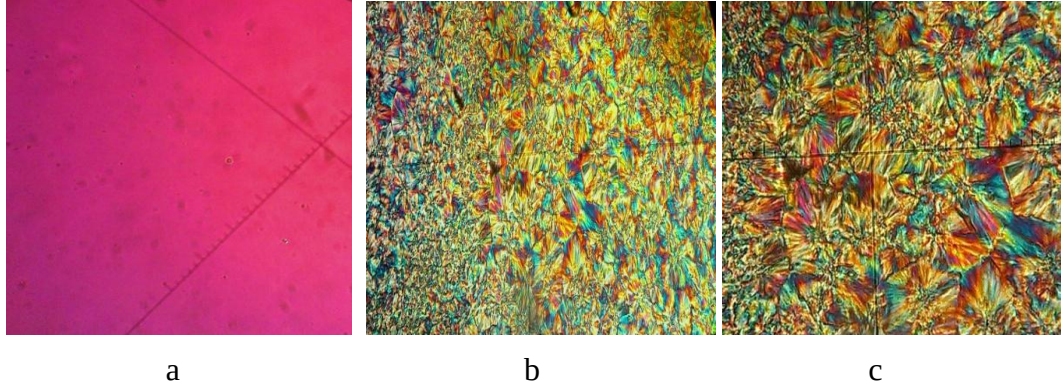
Şekil 3.45. P40-N₃ polimerine ait TGA termogramı

P40-N₃ polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.46'da görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P40-N₃'ün erime sıcaklığı 54,87 °C'dür.



Şekil 3.46. P40-N₃ polimerine ait DSC eğrisi

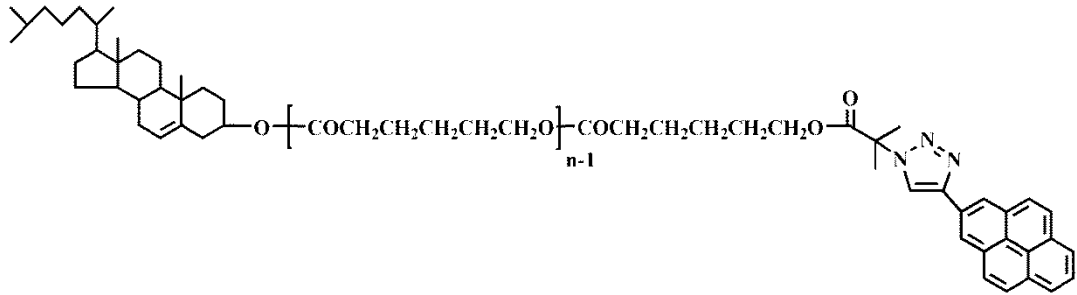
P40-N₃ polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.47'de görülmektedir. POM'da P40-N₃ polimerinin 54-55 °C'de eridiği ve 36 °C'de sıvıkristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.47'de P40-N₃ polimerinin 36 °C (a), oda sıcaklığında (b) gösterdiği özellikler gösterilmiştir.



Şekil 3.47. P40-N₃ polimerinin POM görüntüleri

3.1.8. P40-Pyr polimerinin karakterizasyonu

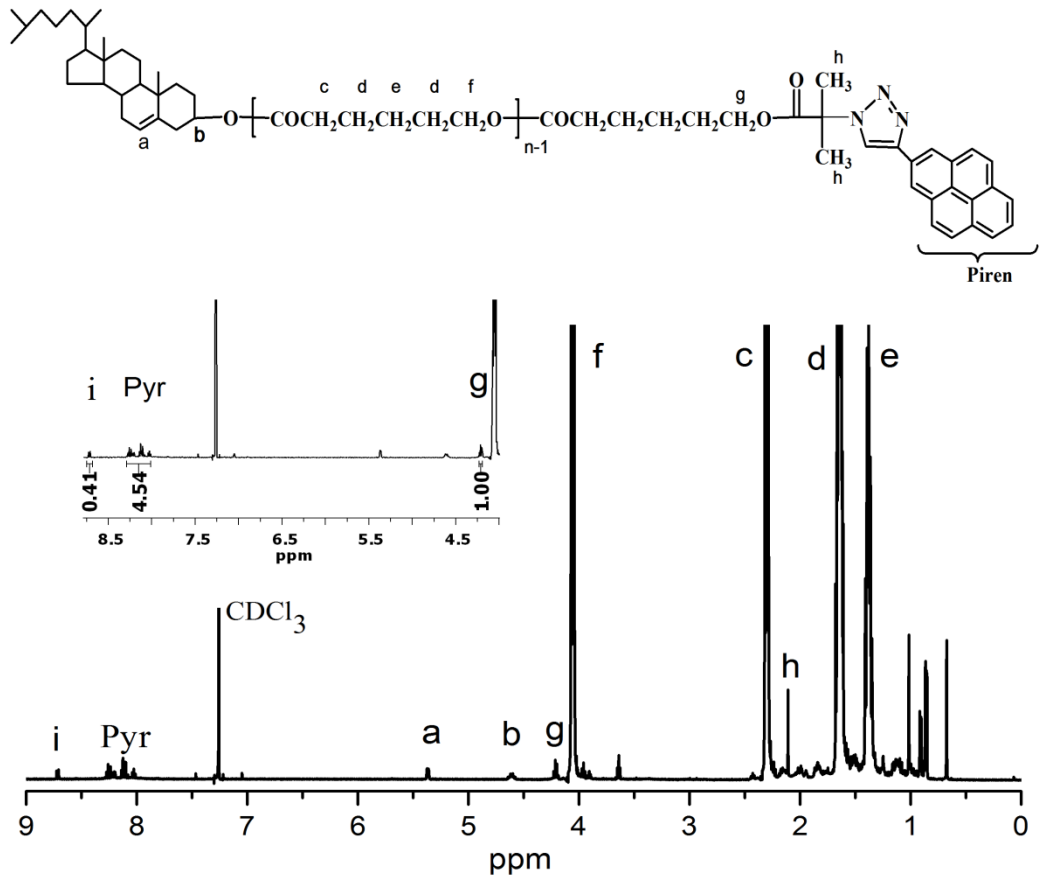
P40-N₃ ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.48).



Şekil 3.48. P40-Pyr polimerinin yapısı

P40-Pyr polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.49) incelendiğinde; sırasıyla $\delta=8.03-8.26$ ppm'lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C₂HN₃) bulunan metin protonu ise $\delta= 8.71$ ppm'de NMR sinyali vermiştir. $\delta=5.37$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.61$ ppm'de gözlenen pikin kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan

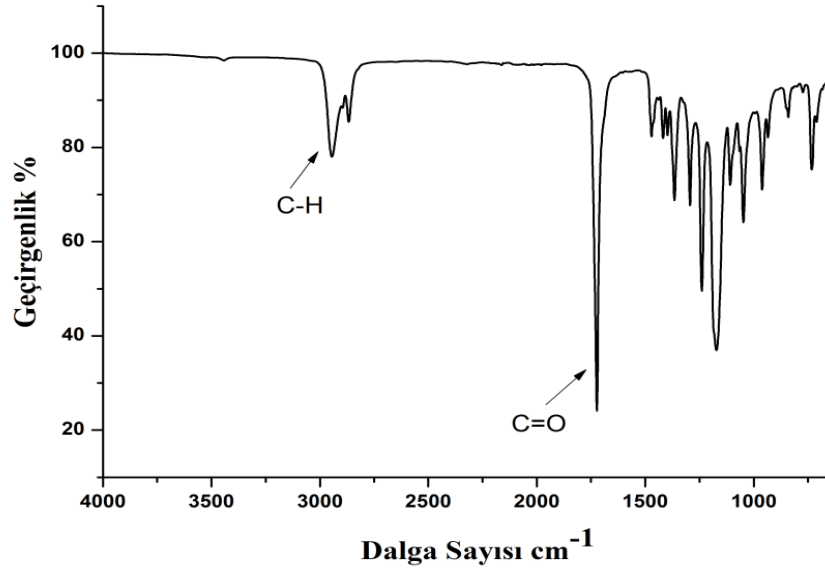
kaynaklandığı görülmektedir. H_g ($CH_2O(C=O)C(CH_3)_2(C_2HN_3)$) protonlarına ait pik $\delta=4.21$ ppm'de rezonans olmuştur. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($CH_2O(C=O)$), $\delta=2.30$ ppm ($O(C=O)CH_2$), $\delta=1.65$ ppm ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($O(C=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O(C=O)$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik $CDCl_3$ çözücü pikidir. H_g ; H_i ve piren molekülünün protonlarının integral oranından; 1.00; 0.41 and 4.45 olduğu görüldü. Bu integral oranlarından lineer polimerin yapısına piren molekülünün girdiği görüldü.



Şekil 3.49. P40-Pyr polimerinin 1H NMR spektrumu

P40-Pyr polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.50) incelendiğinde; 2863 ve 2941 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($C=O$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan

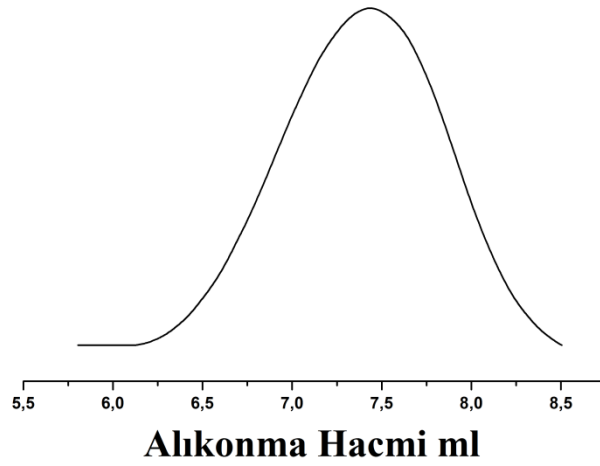
pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P40-Pyr'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.50. P40-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu

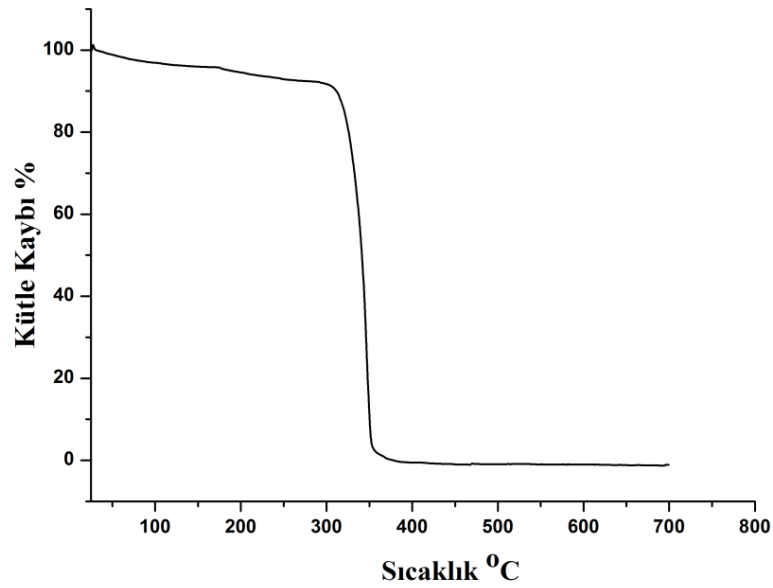
P40-Pyr polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.51’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P40-Pyr polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P40-Pyr’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 8708, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 11480 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.31’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=5521$ bulundu.



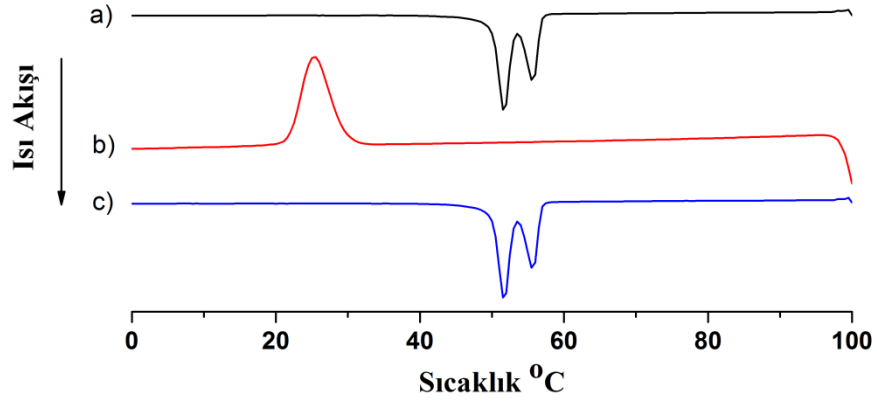
Şekil 3.51. P40-Pyr polimerinin GPC kromatogramı

P40-Pyr'nin TGA termogramı (Şekil 3.52) verilmiştir. Termograma göre; 302 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 341 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de 100'ünü kaybettiği gözlemlendi.



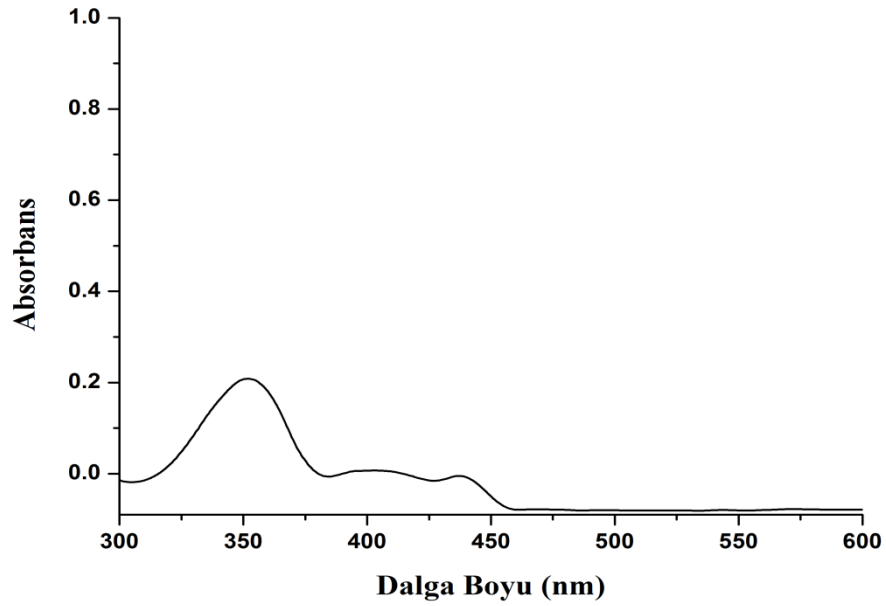
Şekil 3.52. P40-Pyr'nin TGA termogramı

P40-Pyr polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.53'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P40-Pyr'nin erime sıcaklığı 52 °C dir.



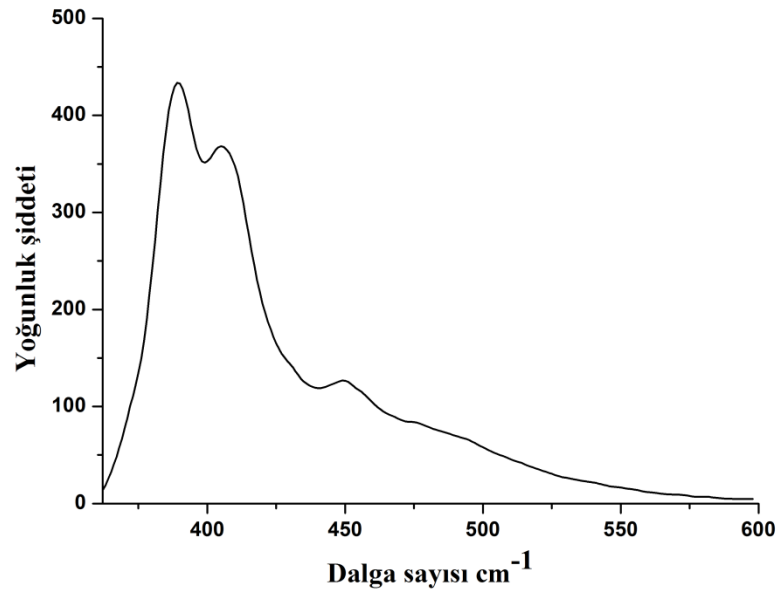
Şekil 3.53. P40-Pyr polimerinin DSC eğrisi

P40-Pyr polimerinin DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.54’de verildi. Elde edilen spektruma göre; ~350 nm, 402 nm ve 438 nm’deki yayvan pikler temel haldeki piren-piren etkileşiminin ve MO ve MO* geçişlerinin göstergesidir.



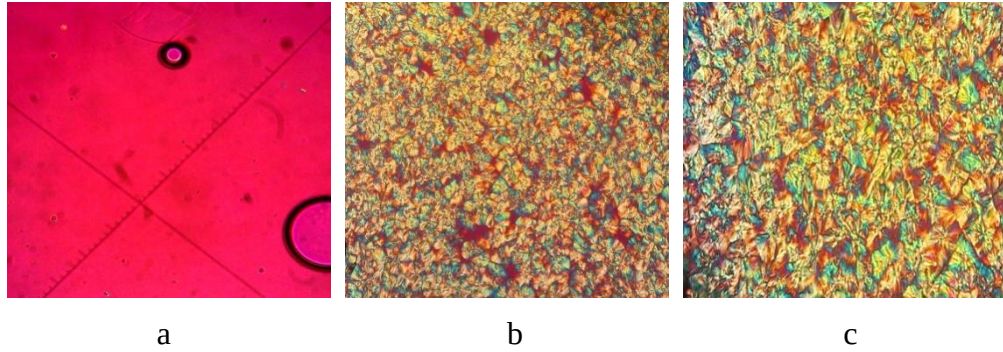
Şekil 3.54. P40-Pyr polimerinin UV-vis spektrumu

P40-Pyr polimerin DMF içerisindeki emisyon spektrumu Şekil 3.55’te görülmektedir. Elde edilen spektruma göre; ~360 ve ~450 nm’deki pikler piren molekülünün eksimer emisyon pikleridir. 1-Etinil piren referans alındığında moleküle pirenin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.55. P40-Pyr polimerinin emisyon spektrumu

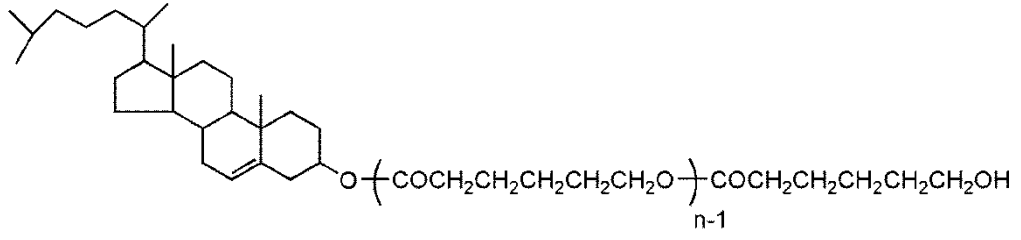
P40-Pyr polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.56'da görülmektedir. Mikroskopta P40-Pyr polimerinin 49-50 °C'ler arasında eridiği ve 33°C'de sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.56'da P40-Pyr polimerinin 65 °C (a), 34 °C (b) ve oda sıcaklığındaki (c) yapıları görülmektedir.



Şekil 3.56. P40-Pyr polimerinin POM görüntüleri

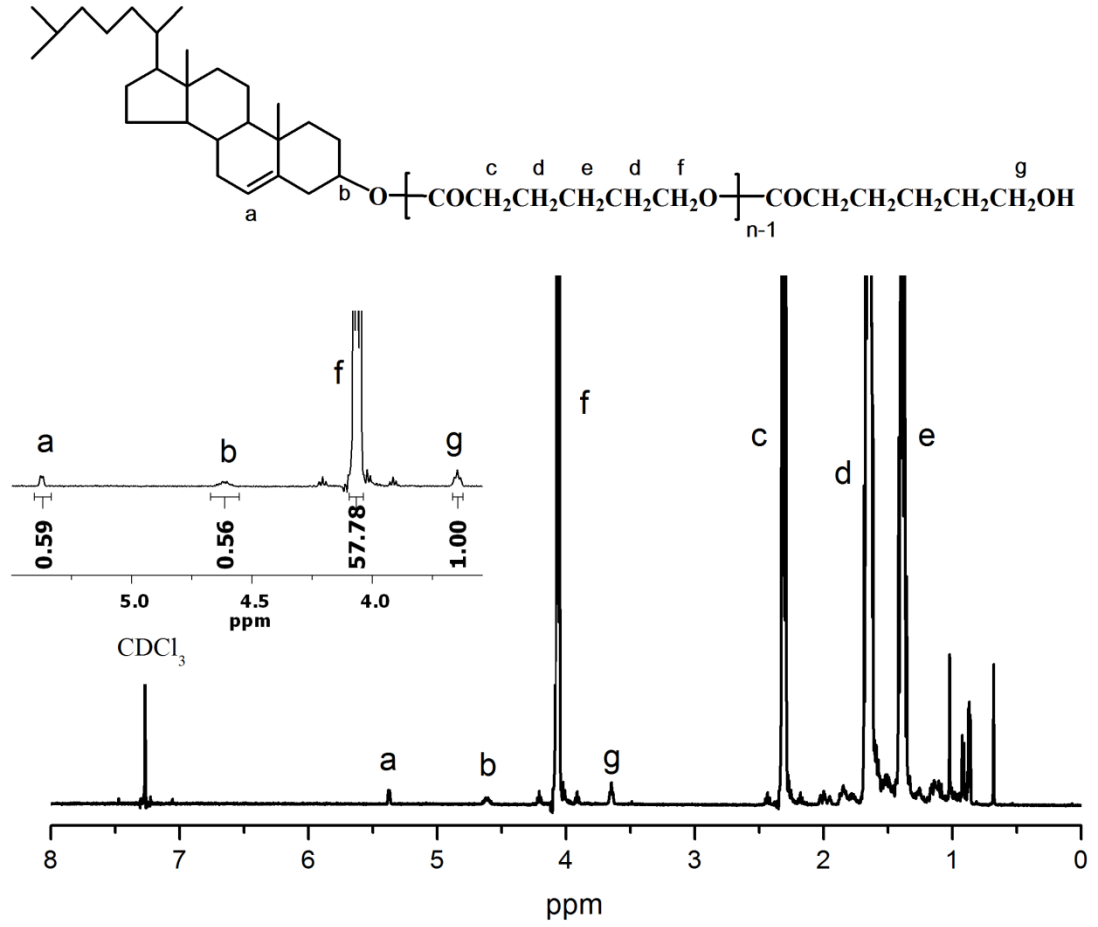
3.1.9. P60-OH polimerinin karakterizasyonu

Kolesterol'ün başlatıcı olarak kullanıldığı $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 1:60 başlatıcı: monomer oranında ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi ile P60-OH lineer polimerinin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.57).



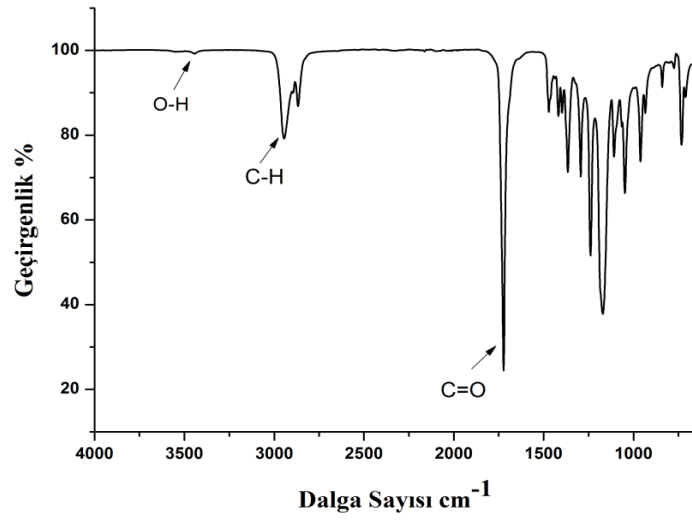
Şekil 3.57. P60-OH polimerin yapısı

P60-OH polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.58) incelendiğinde; $\delta=5.36$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.61$ ppm'de gözlenen pikin kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.65$ ppm'de gözlenen çoklu pik lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.31$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.65$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_g ve H_f protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim yaklaşık olarak 57 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü.



Şekil 3.58. P60-OH polimerinin ^1H NMR spektrumu

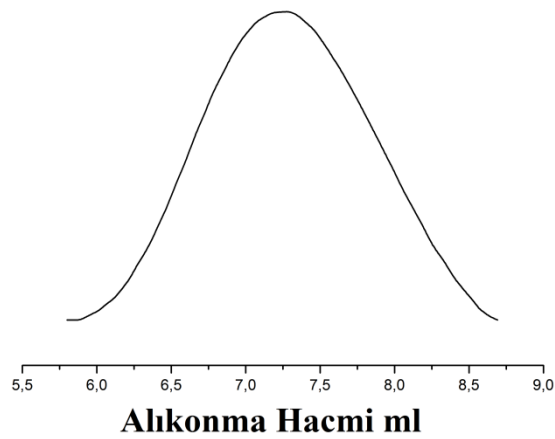
P60-OH polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.59) incelendiğinde; 2863 ve 2941 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P60-OH'ın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.59. P60-OH polimerinin FT-IR spektrumu

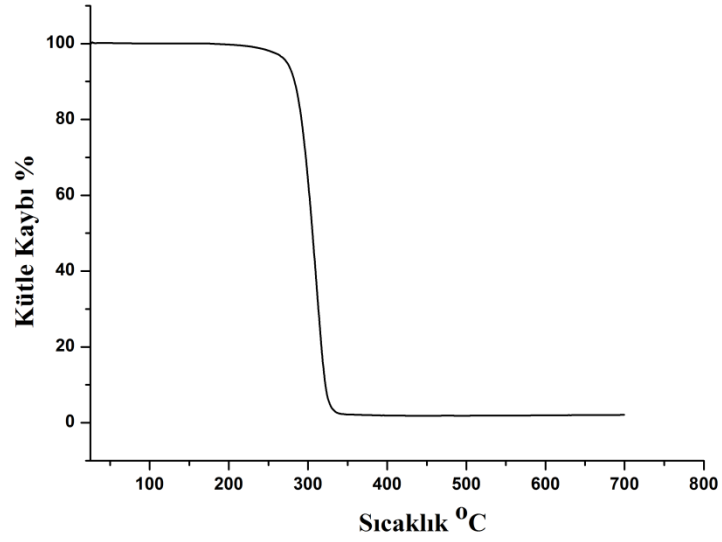
P60-OH polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.60'da görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P60-OH polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC'den elde edilen sonuçlara göre P60-OH'ın ortalama mol kütlesi (M_n) 11980, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 18020 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1,5'dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=6982$ bulunmaktadır.



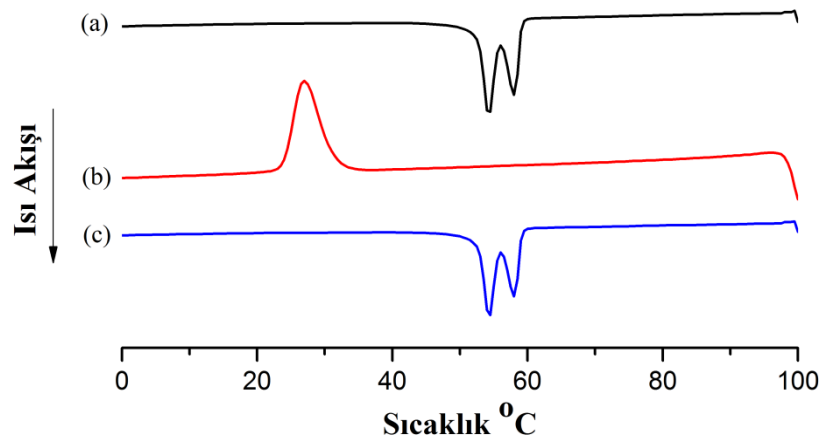
Şekil 3.60. P60-OH polimerine ait GPC kromatogramı

P60-OH polimerinin TGA termogramı (Şekil 3.61) verilmiştir. Termograma göre; 216,5 °C’de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 300,5 °C’de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C’e % 97,88’ini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.61. P60-OH polimerinin TGA termogramı

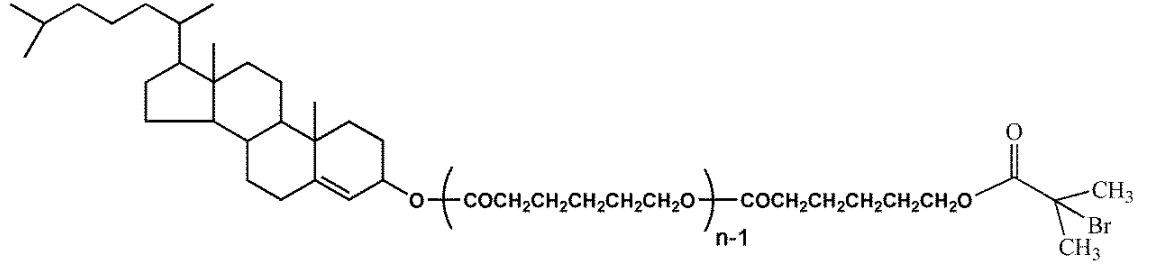
P60-OH polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.62’de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P60-OH’ n erime sıcaklığı 55,5 °C dir.



Şekil 3.62. P60-OH polimerinin DSC eğrisi

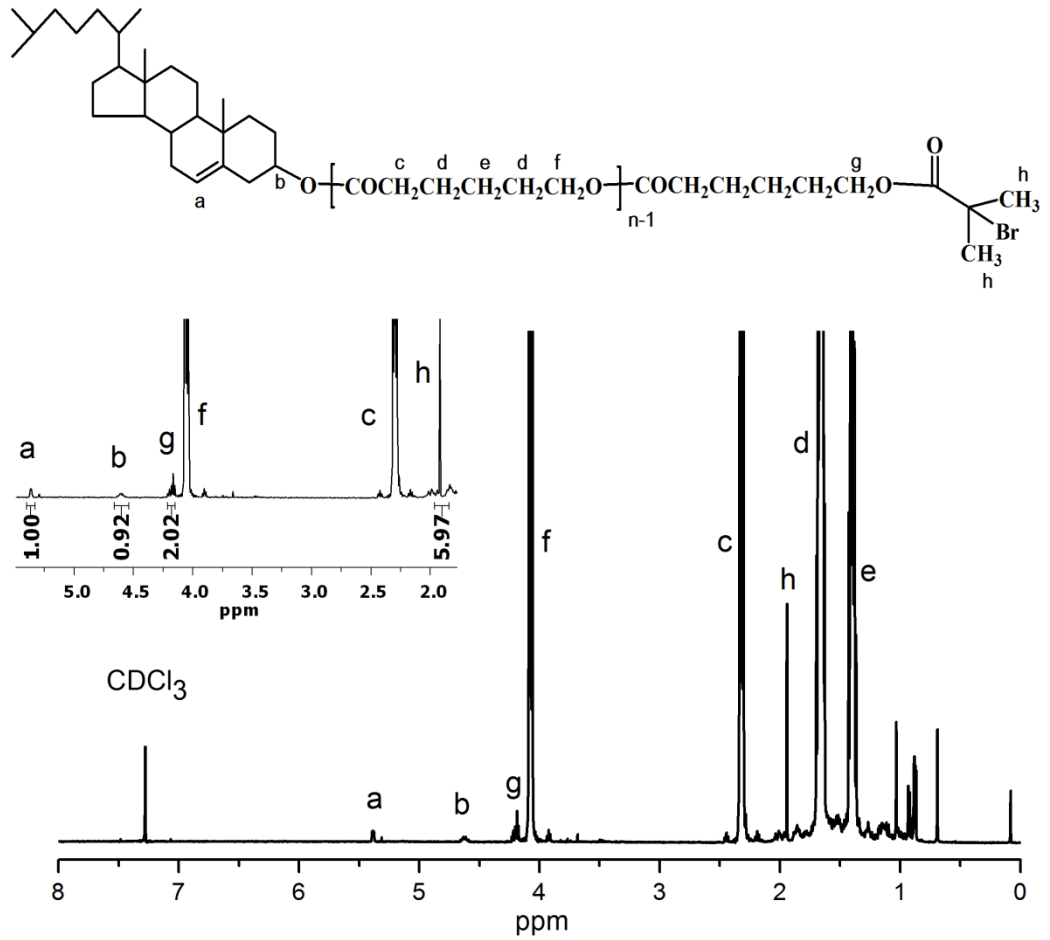
3.1.10. P60-Br polimerinin karakterizasyonu

P60-OH ile 2-bromo-2-metilpropanoil bromürün reaksiyonu, oda sıcaklığında DCM kullanılarak ve trietilamin (TEA) varlığında gerçekleştirildi (Şekil 3.63).



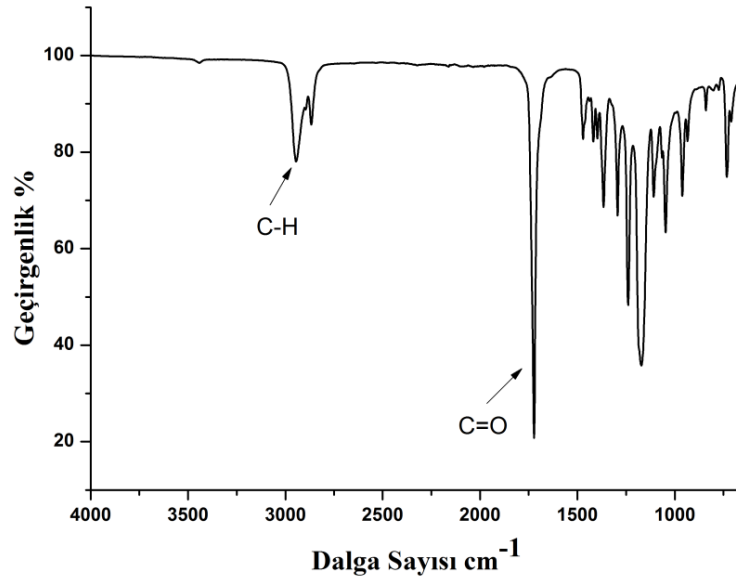
Şekil 3.63. P60-Br polimerinin yapısı

P60-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.64) incelendiğinde; $\delta=5.38$ ppm'de görülen pikin kolesterol' deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.60$ ppm'de gözlenen pikin kolesterol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.17$ ppm'de görülen pik H_g protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) aittir. H_h ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.92$ ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_a ; H_b , H_g ve H_h protonlarının integral alanları oranlandığında 1.00; 0.92; 2.02 ve 5.97 olduğu görüldü. İntegral alanlarından lineer polimerin tamamen bromlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.64. P60-Br polimerinin ^1H NMR spektrumu

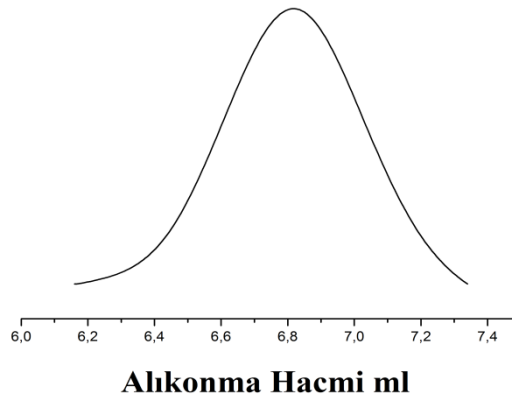
P60-Br polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.65) incelendiğinde; 2868 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P60-Br'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.65. P60-Br polimerinin FT-IR spektrumu

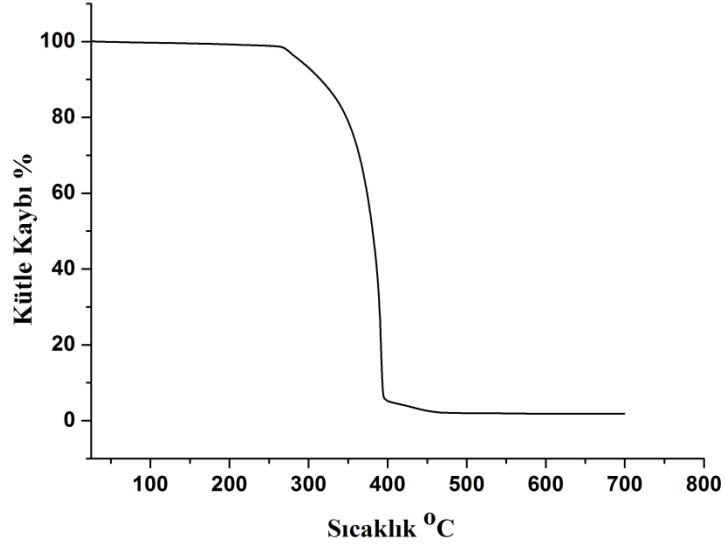
P60-Br polimerinin GPC kromatogramı (Şekil 3.66) görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P60-Br polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’ den elde edilen sonuçlara göre P60-Br’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 10497, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 18130 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.72’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=7042$ bulundu.



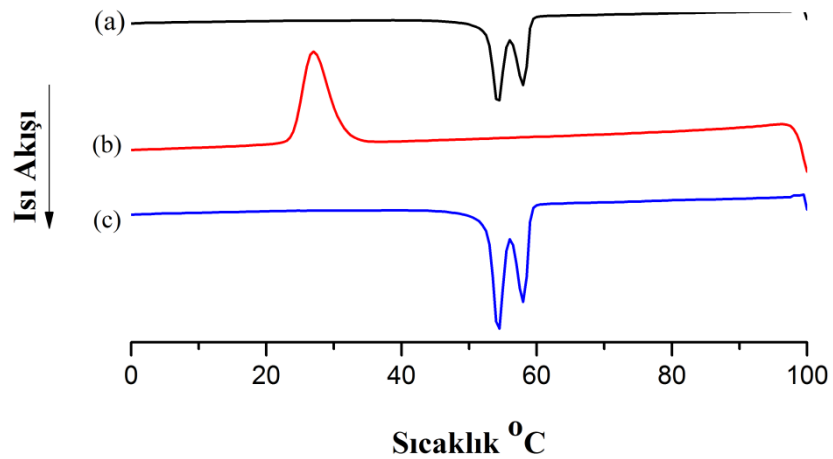
Şekil 3.66. P60-Br polimerine ait GPC kromatogramı

P60-Br'nin TGA termogramı (Şekil 3.67) verilmiştir. Termograma göre; 266 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 381 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 98,16'sını kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.67. P60-Br polimerinin TGA termogramı

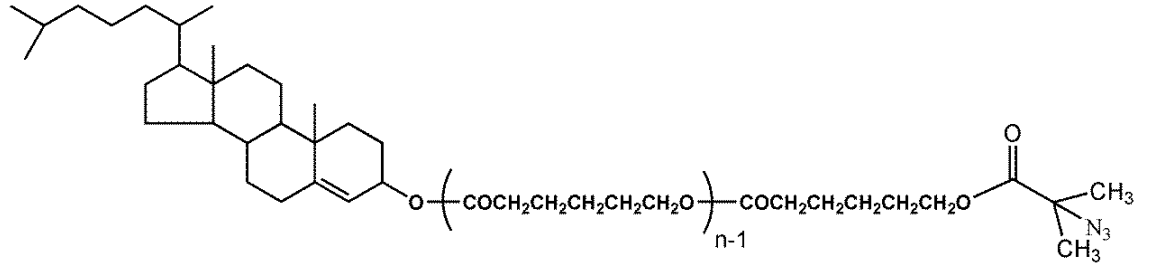
P60-Br polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.68'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P60-Br'nin erime sıcaklığı 54,5 °C dir.



Şekil 3.68. P60-Br polimerinin DSC eğrisi

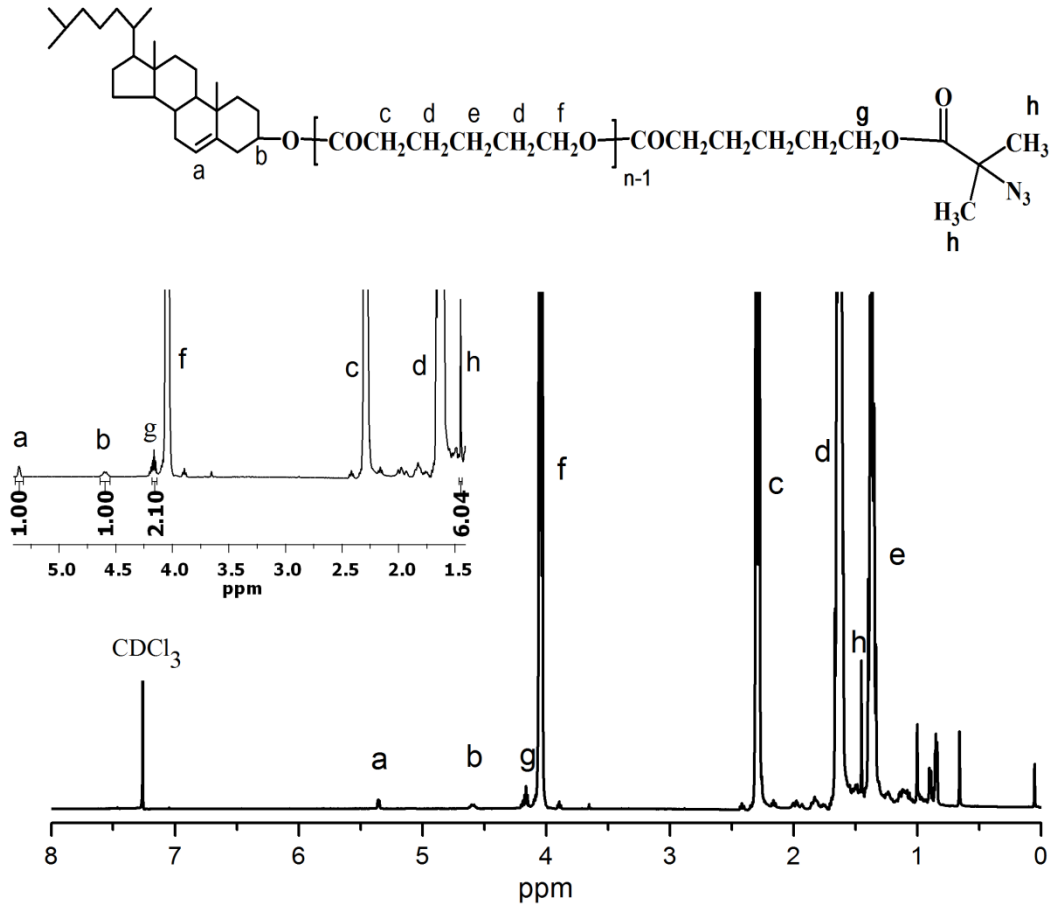
3.1.11. P60-N₃ polimerinin karakterizasyonu

P60-Br ile sodyum azidürün reaksiyonu, DMF içerisinde ve 50°C'de gerçekleştirildi (Şekil 3.69).



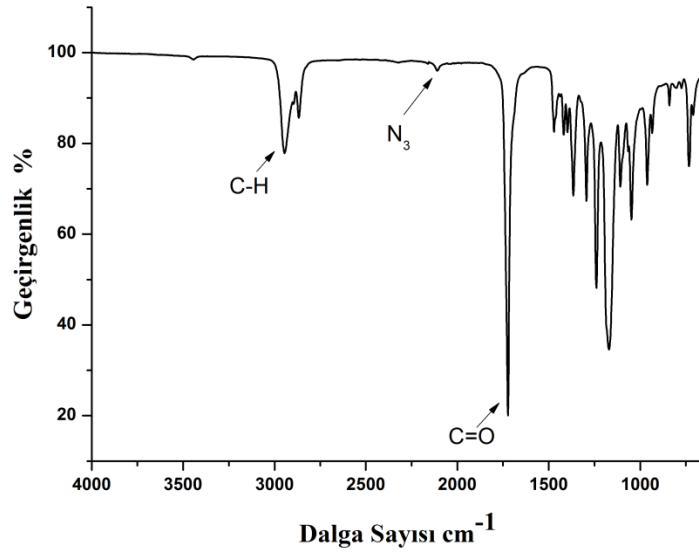
Şekil 3.69. P60-N₃ polimerinin yapısı

P60-N₃ polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.70) incelendiğinde; δ=5.38 ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.61 ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.18 ppm'de görülen pik H_g protonlarına (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) aittir. H_h (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) protonları ise δ=1.47 ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer kollarında yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla δ=4.06 ppm (CH₂O(C=O)), δ=2.31 ppm (O(C=O)CH₂), δ=1.65 ppm (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) ve δ=1.38 ppm'de (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) görülmektedir. Spektrumda δ=7.26 ppm'de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_a; H_b, H_g ve H_h protonlarının integral alanları hesaplandığında, 1.00; 1.00; 2.10 ve 6.04 olduğu görüldü. Lineer polimerin N₃ ile fonksiyonlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.70. P60-N₃ polimerinin ¹H NMR spektrumu

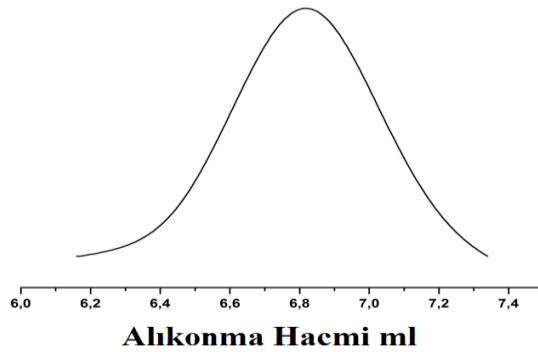
P60-N₃ polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.71) incelendiğinde; 2864 ve 2946 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2113 cm⁻¹'de görülen pik azidür grubuna aittir. Spektrumda 1724 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P60-N₃'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.71. P60-N₃ polimerinin FT-IR spektrumu

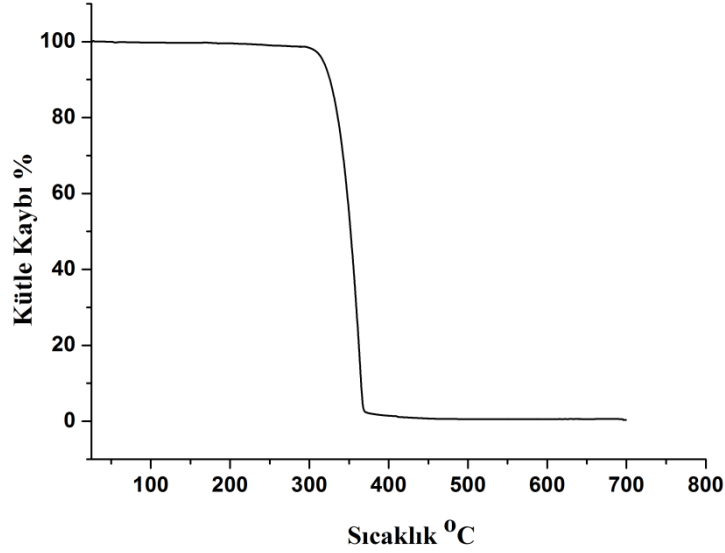
P60-N₃ polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.72’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P60-N₃ polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’ den elde edilen sonuçlara göre P60-N₃’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 10281, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 16450 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.60’dir.

¹H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=7004$ bulundu.



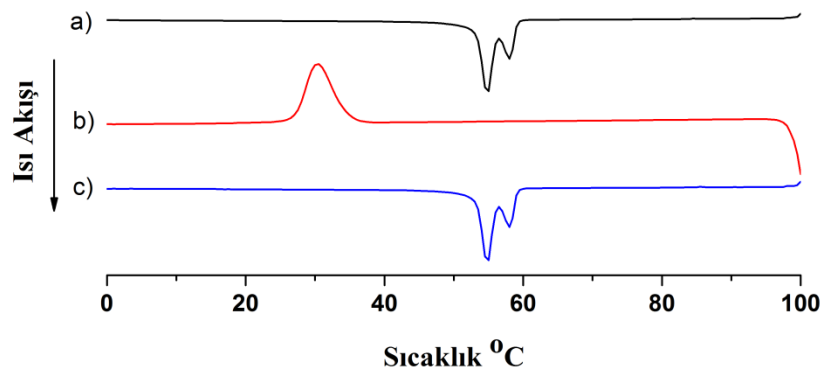
Şekil 3.72. P60-N₃ polimerine ait GPC kromatogramı

P60-N₃'in TGA termogramı (Şekil 3.73) verilmiştir. Termograma göre; 296,5 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 351 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 99,67'sini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.73. P60-N₃ polimerinin TGA termogramı

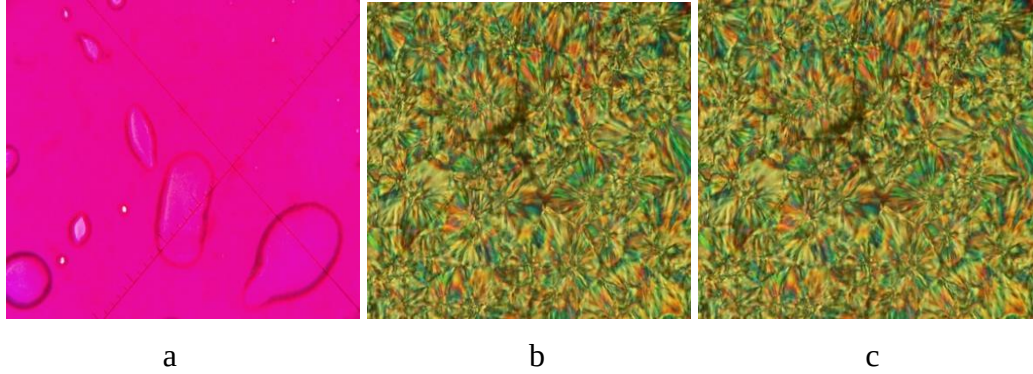
P60-N₃ polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.74'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P60-N₃'ün erime sıcaklığı 55 °C dir.



Şekil 3.74. P60-N₃ polimerinin DSC eğrisi

P60-N₃ polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.75'te görülmektedir. P60-N₃ polimerinin POM'da 57,8 °C'de eridiği ve 40 °C'de

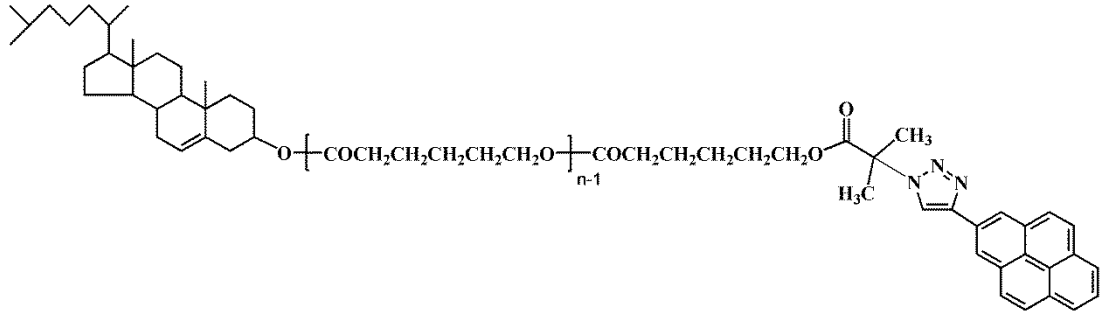
sıvıkristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.75’de P60-N₃ polimerinin 36 °C (a), oda sıcaklığında (b) gösterdiği özellikler gösterilmiştir.



Şekil 3.75. P60-N₃ polimerinin POM görüntüleri

3.1.12. P60-Pyr polimerinin karakterizasyonu

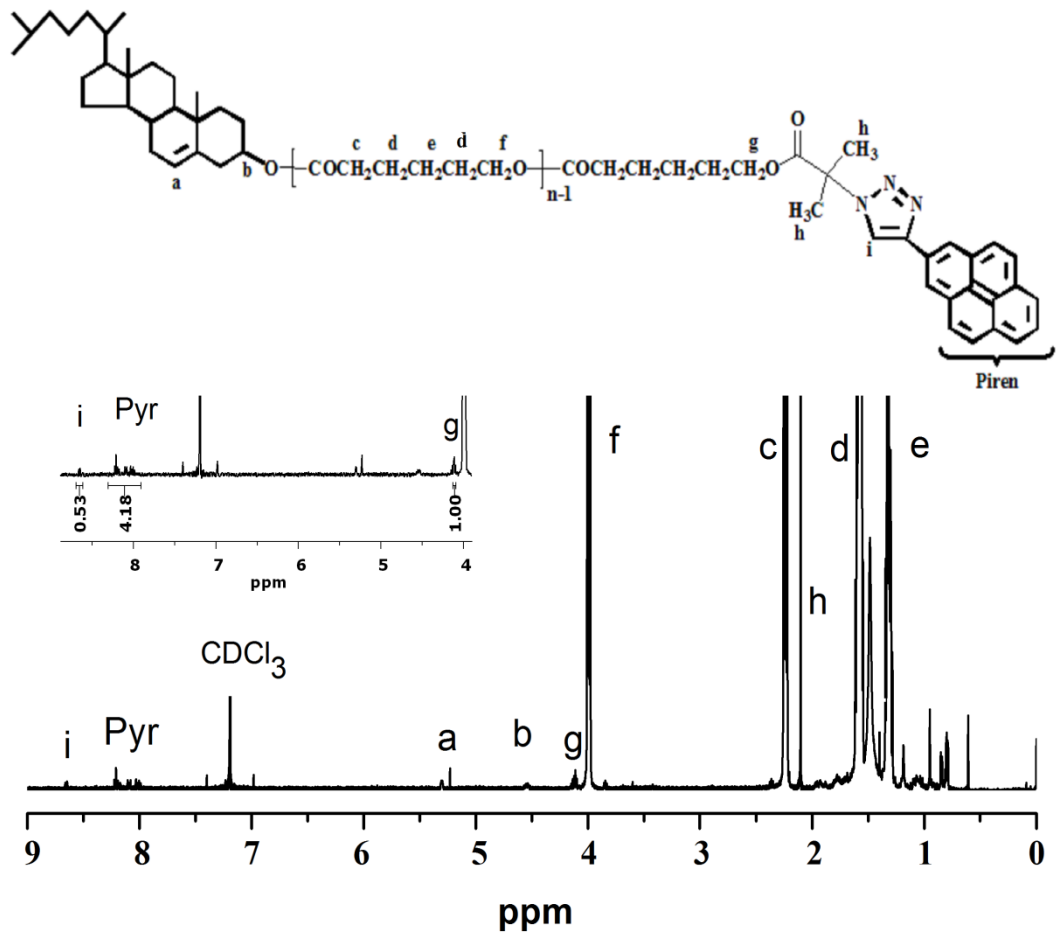
P60-N₃ ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.76).



Şekil 3.76. P60-Pyr polimerinin yapısı

P60-Pyr polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.77) incelendiğinde; sırasıyla δ=8.03-8.22 ppm’lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C₂H₃N₃) bulunan metin protonu ise δ= 8.66 ppm’de NMR sinyali vermiştir. δ=5.31 ppm’de görülen pikin kolesterol’deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.57 ppm’de gözlenen pikin kolestrol’deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. H_g (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂(C₂H₃N₃)) protonlarına ait pik δ=4.11 ppm’de rezonans olmuştur. H_h (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂(C₂H₃N₃))

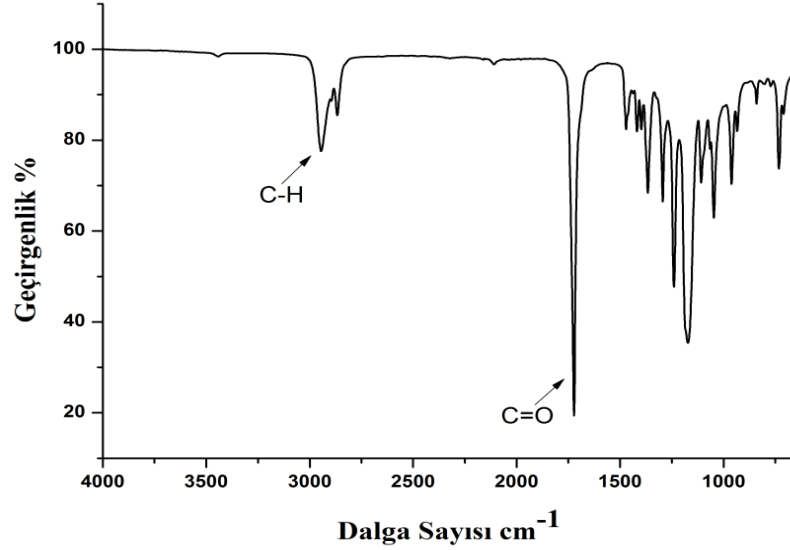
protonlarına ait tekli pik $\delta=2.10$ ppm'de gözlenmektedir. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.65$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_i ; H_h ve piren molekülünün protonlarının integral oranından; 1.00; 4,46 ve 10.50 olduğu görüldü. Bu integral oranlarından lineer polimerin yapısına piren molekülünün girdiği görüldü.



Şekil 3.77. P60-Pyr polimerinin ^1H NMR spektrumu

P60-Pyr polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.78) incelendiğinde; 2864 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$)

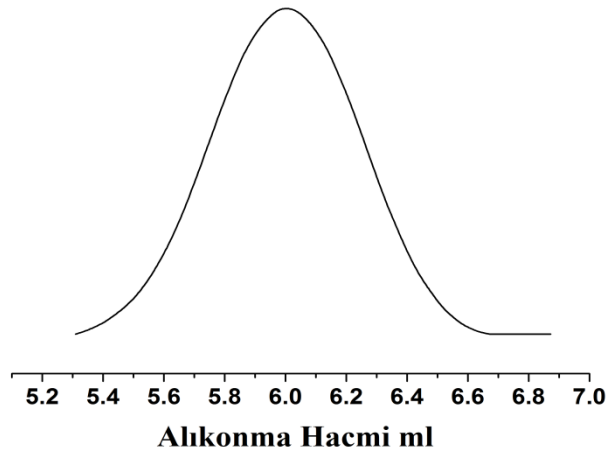
gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P60-Pyr'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.78. P60-Pyr polimerinin FTIR spektrumu

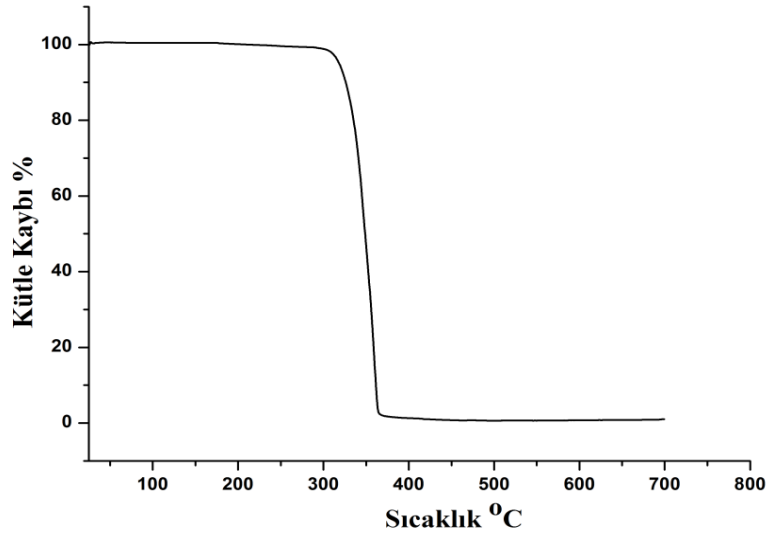
P60-Pyr polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.79'da görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P60-Pyr polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC'den elde edilen sonuçlara göre P60-Pyr'nin ortalama mol kütlesi (M_n) 15603, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 21532 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.38'tir.

^1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=7320$ bulundu.



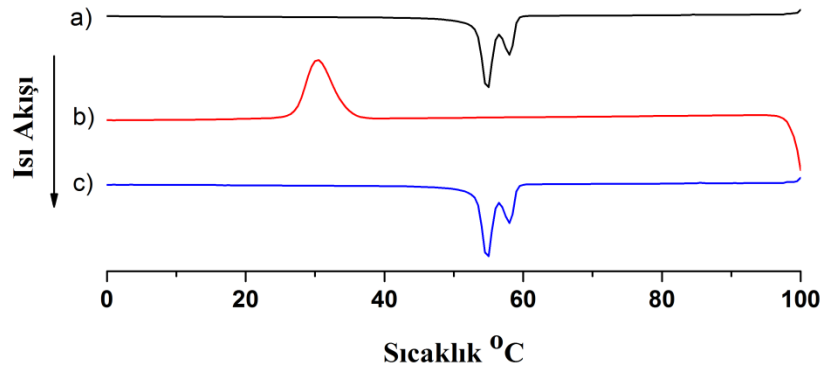
Şekil 3.79. P60-Pyr polimerinin GPC kromatogramı

P60-Pyr'nin TGA termogramı (Şekil 3.80) verilmiştir. Termograma göre; 307,5 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 348 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 98,99'unu kaybettiği gözlemlendi.



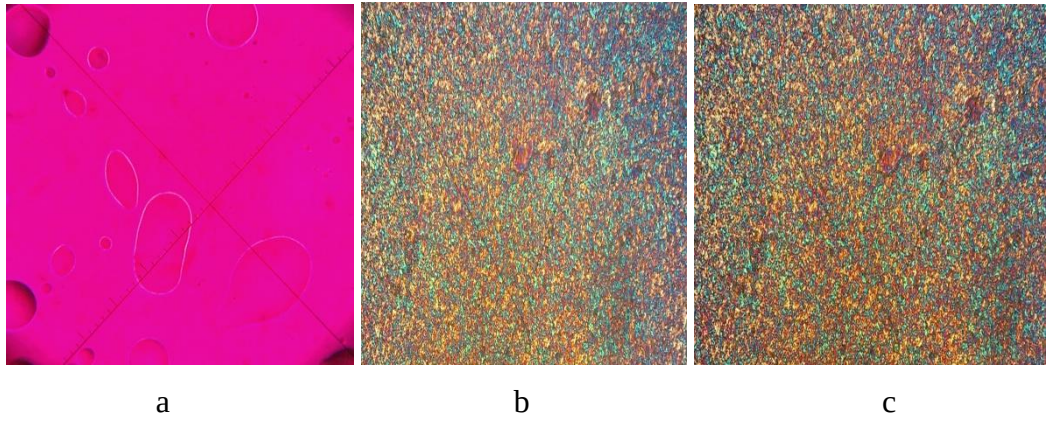
Şekil 3.80. P60-Pyr polimerinin TGA termogramı

P60-Pyr polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.81'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P60-Pyr'nin erime sıcaklığı 56,5 °C dir.



Şekil 3.81. P60-Pyr polimerinin DSC eğrisi

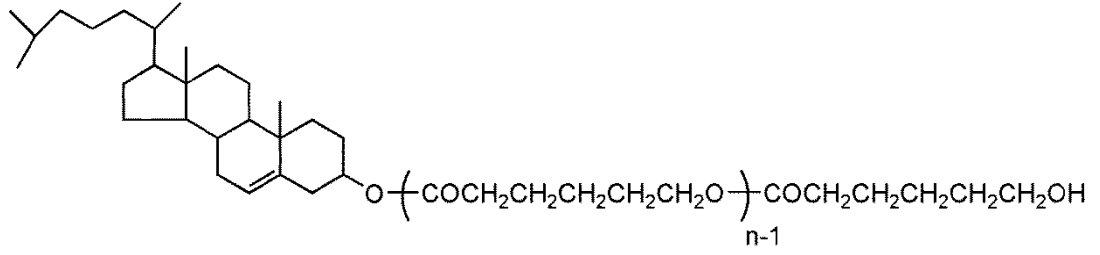
P60-Pyr polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.82'de görülmektedir. POM'da P60-Pyr polimerinin 57-58 °C'de eridiği ve 40 °C'de sıvıkristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.82'de P60-Pyr polimerinin (a) 65 °C'de, b) 36 °C c) oda sıcaklığında POM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.82. P60-Pyr polimerinin POM görüntüleri

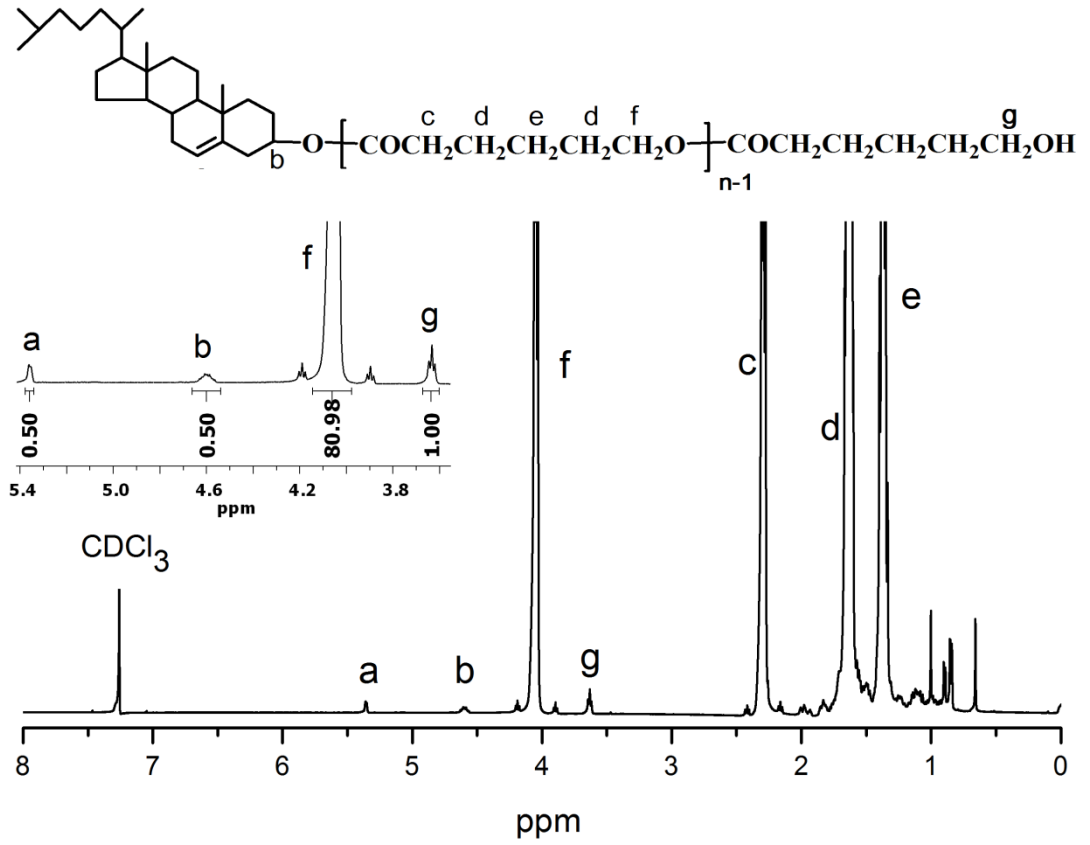
3.1.13. P80-OH polimerinin karakterizasyonu

Kolesterol'ün başlatıcı olarak kullanıldığı $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 1:80 başlatıcı: monomer oranında ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi ile P80-OH lineer polimerinin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.83).



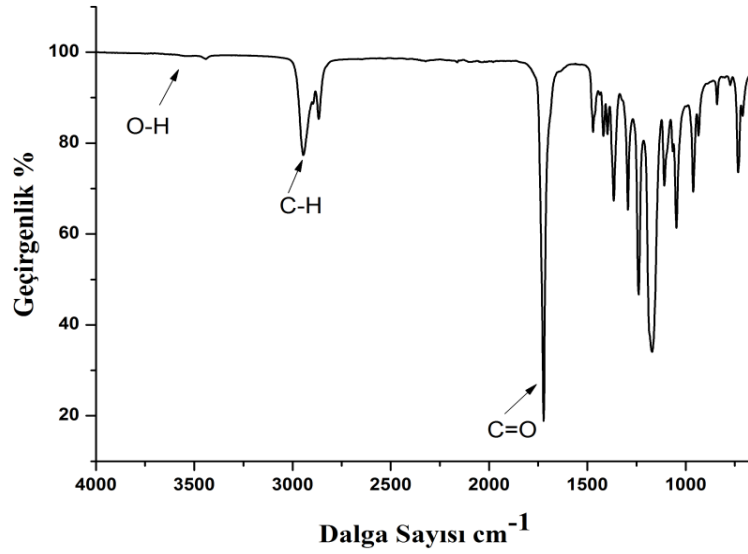
Şekil 3.83. P80-OH polimerin yapısı

P80-OH polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.84) incelendiğinde; $\delta=5.36$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.60$ ppm'de gözlenen pikin kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.63$ ppm'de gözlenen çoklu pik lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir. Lineer polimer zincirinde yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.05$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.29$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.37$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_g ve H_f protonlarının integral alanları hesaplandığında, lineer polimerin her bir kolundaki tekrar eden birimim yaklaşık olarak 80 ϵ -kaprolakton monomerine ait olduğu görüldü.



Şekil 3.84. P80-OH polimerinin spektrumu

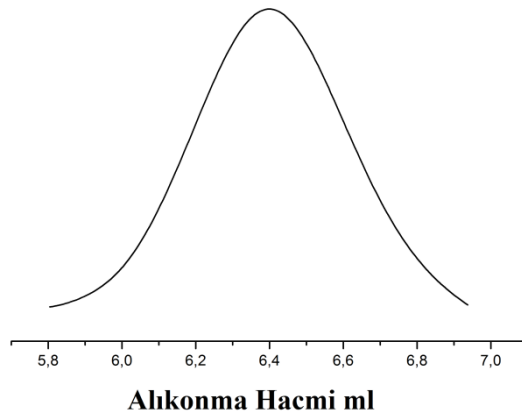
P80-OH polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.85) incelendiğinde; 3444 cm^{-1} 'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2868 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetric CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P80-OH'ın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.85. P80-OH polimerinin FT-IR spektrumu

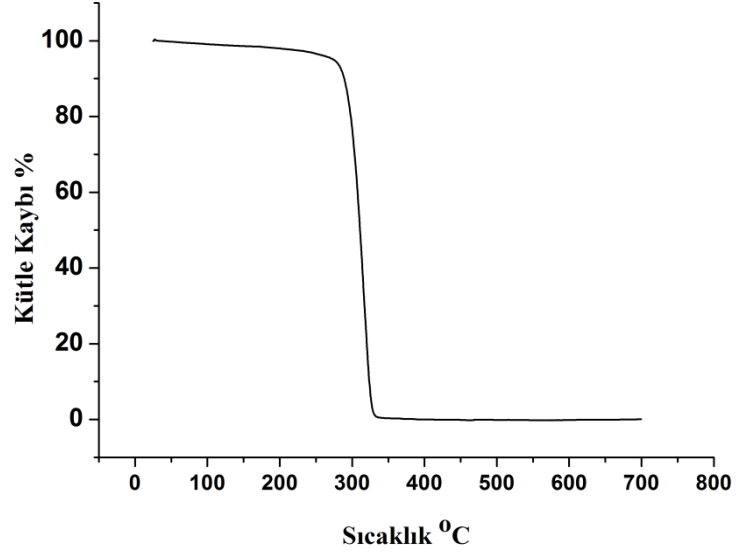
P80-OH polimerinin GPC kromatogramı (Şekil3.86) görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P80-OH polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P80-OH’ın ortalama mol kütlesi (M_n) 13660, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 24770 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.81’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=9630$ bulunmaktadır.



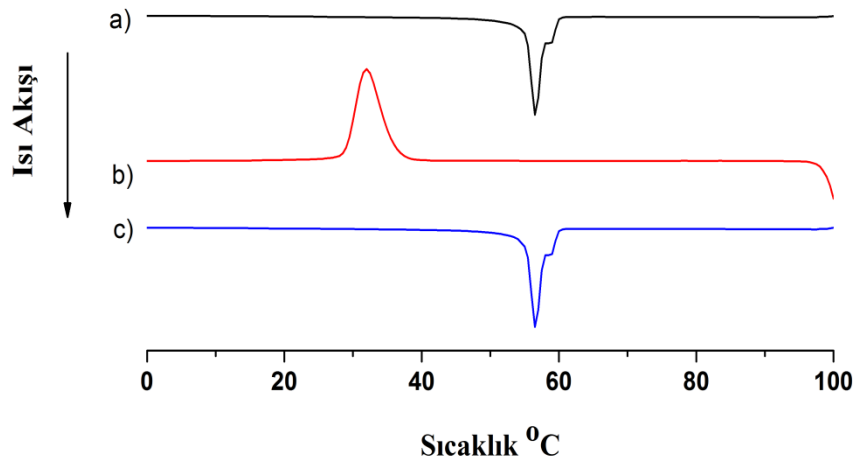
Şekil 3.86. P80-OH polimerine ait GPC kromatogramı

P80-OH' in TGA termogramı (Şekil 3.87) verilmiştir. Termograma göre; 276 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 310,5 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 99,93'ini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.87. P80-OH polimerinin TGA termogramı

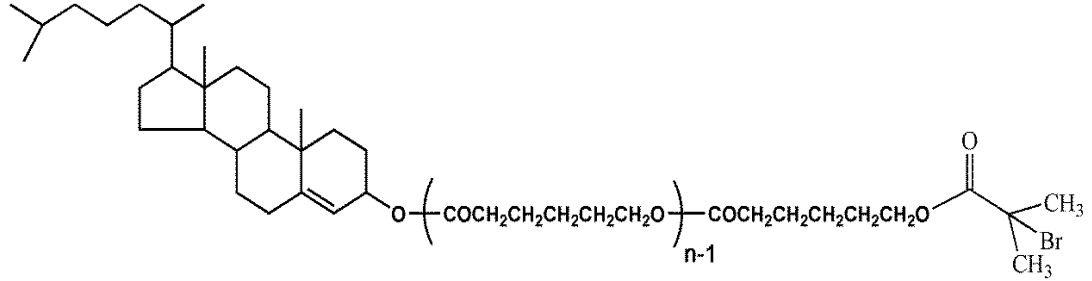
P80-OH polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.88'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P80-OH'ın erime sıcaklığı 56,5 °C dir.



Şekil 3.88. P80-OH polimerinin DSC eğrisi

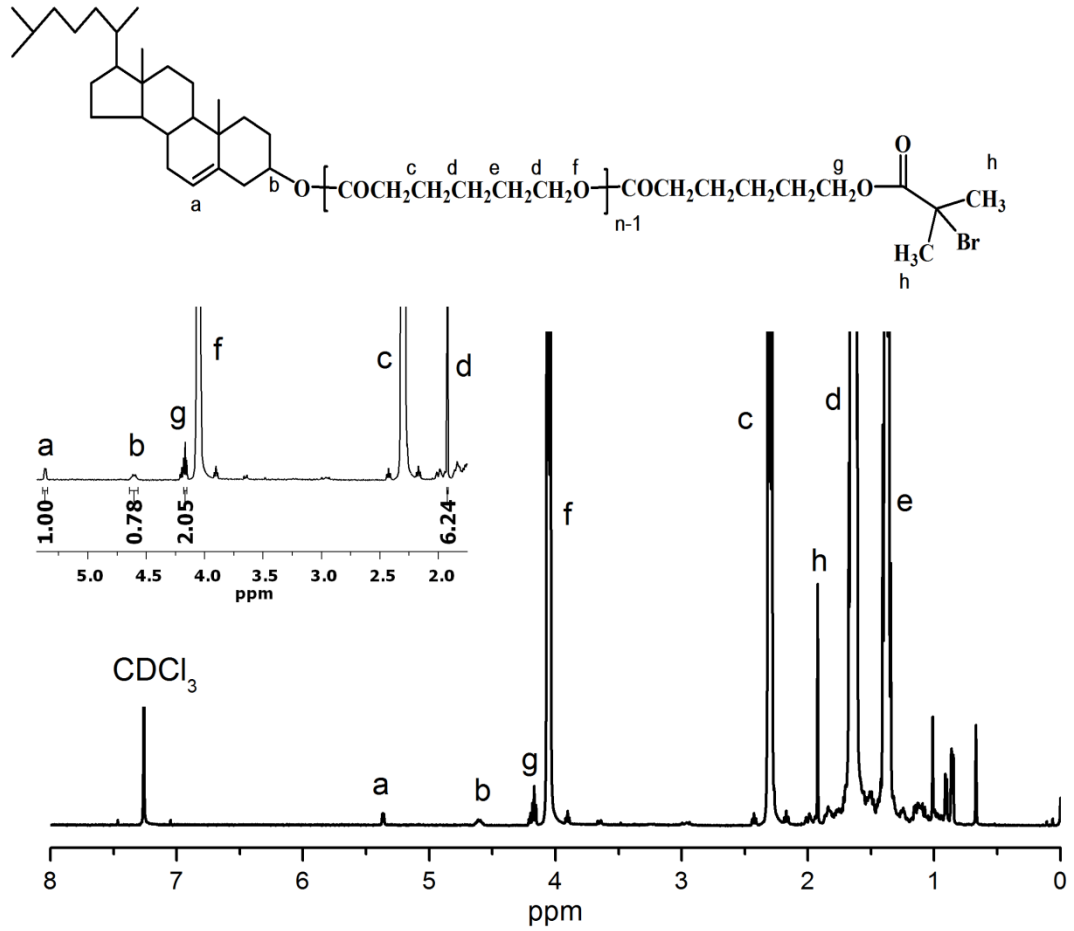
3.1.14. P80-Br polimerinin karakterizasyonu

P80-OH ile 2-bromo-2-metilpropanoil bromürün reaksiyonu, oda sıcaklığında DCM kullanılarak ve trietilamin (TEA) varlığında gerçekleştirildi (Şekil 3.89).



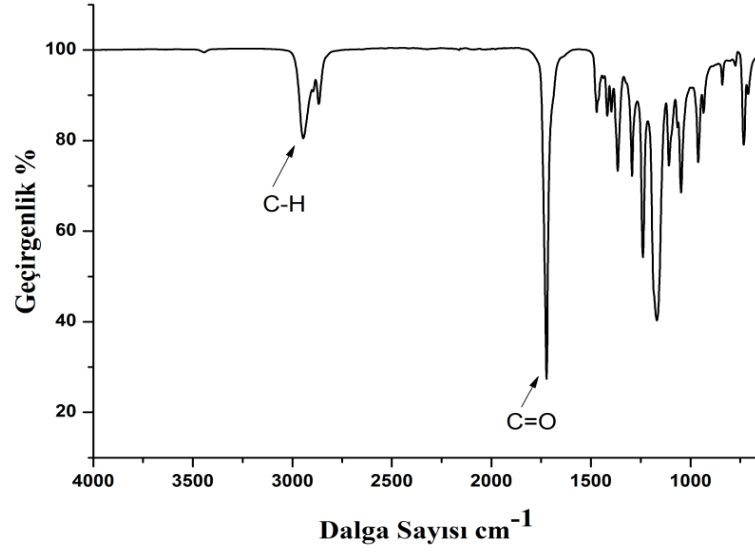
Şekil 3.89. P80-Br polimerinin yapısı

P80-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.90) incelendiğinde; $\delta=5.38$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.60$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.17$ ppm'de görülen pik H_g protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) aittir. H_h ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.92$ ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer zincirinde yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.30$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_a ; H_b ; H_g ve H_h protonlarının integral alanları oranlandığında 1.00; 0,78; 2,05 ve 6,24 olduğu görüldü. İntegral alanlarından lineer polimerin tamamen bromlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.90. P80-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu

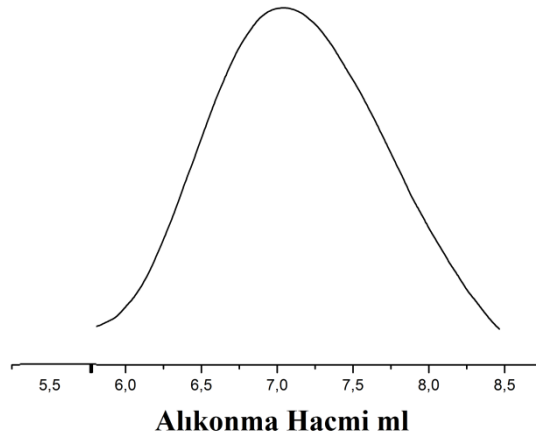
P80-Br polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.91) incelendiğinde; 2868 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1240 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P80-Br'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.91. P80-Br polimerinin FT-IR spektrumu

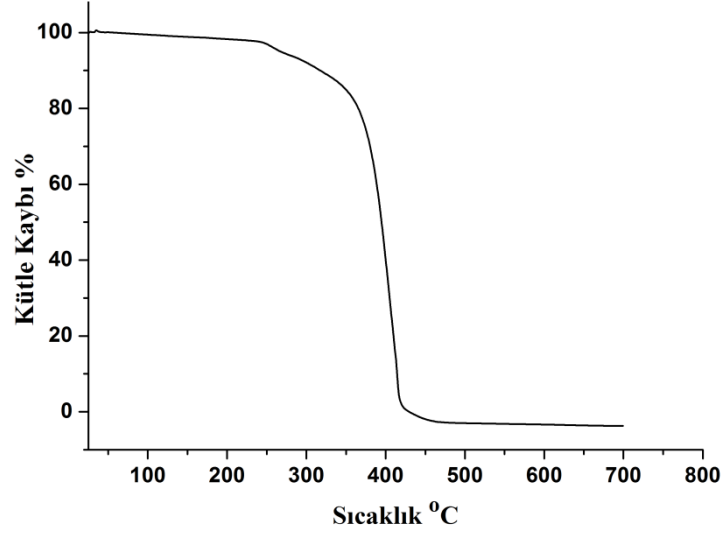
P80-Br polimerinin GPC kromatogramı (Şekil 3.92) görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P80-Br polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0.5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P80-Br’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 14520, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 25580 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.76’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=9781$ bulunmaktadır.



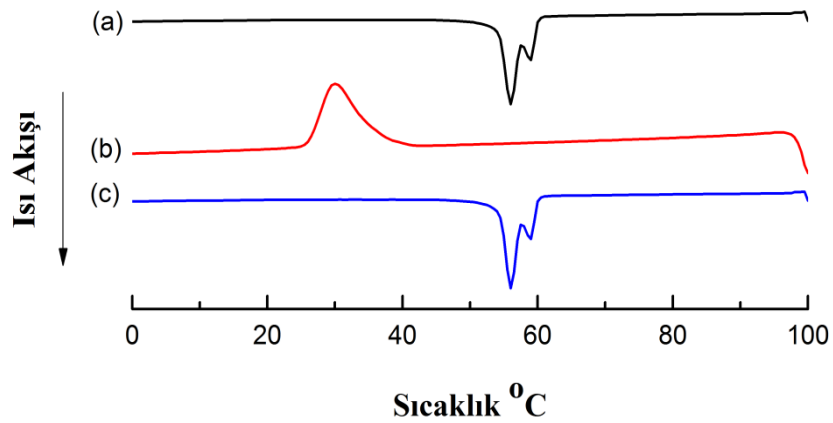
Şekil 3.92. P80-Br polimerine ait GPC kromatogramı

P80-Br' nin TGA termogramı (Şekil 3.93) verilmiştir. Termograma göre; 246 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 357 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 100'ünü kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.93. P80-Br polimerinin TGA termogramı

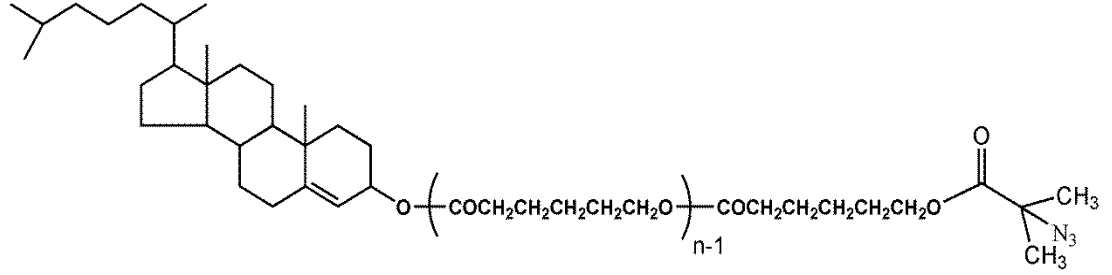
P80-Br polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.94'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P80-Br'nin erime sıcaklığı 56 °C dir.



Şekil 3.94. P80-Br polimerinin DSC eğrisi

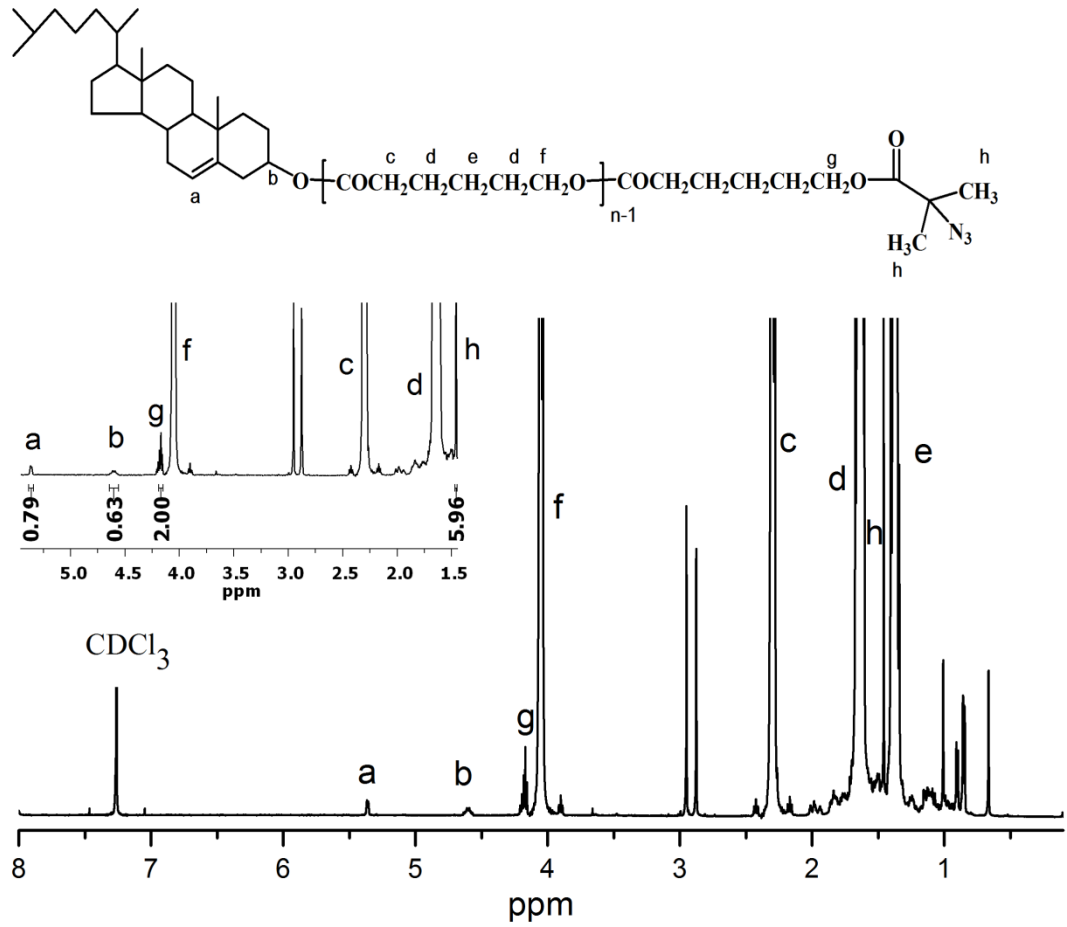
3.1.15. P80-N₃ polimerinin karakterizasyonu

P80-Br ile sodyum azidürün reaksiyonu, DMF içerisinde ve 50°C'de gerçekleştirildi (Şekil3.95).



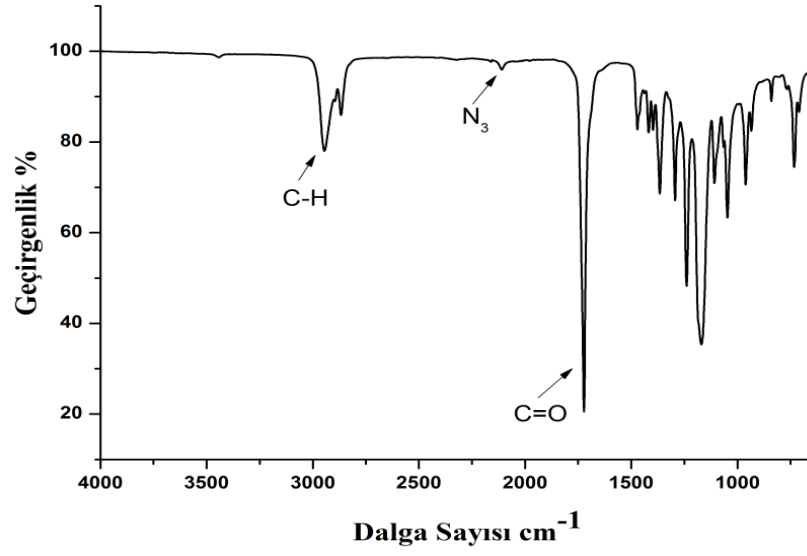
Şekil 3.95. P80-N₃ polimerinin yapısı

P80-N₃ polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.96) incelendiğinde; δ=5.37 ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.60 ppm'de gözlenen pikin kolesterol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.17 ppm'de görülen pik H_g protonlarına (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) aittir. H_h (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) protonları ise δ=1.46 ppm'de rezonans vermektedir. Lineer polimer zincirinde yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla δ=4.06 ppm (CH₂O(C=O)), δ=2.30 ppm (O(C=O)CH₂), δ=1.64 ppm (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) ve δ=1.37 ppm'de (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) görülmektedir. Spektrumda δ=7.26 ppm'de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_a; H_b; H_g ve H_h protonlarının integral alanları hesaplandığında, 0.79; 0.63; 2.00 ve 5.96 olduğu görüldü. Lineer polimerin N₃ ile fonksiyonlandığı sonucuna varıldı.



Şekil 3.96. P80-N₃ polimerinin ¹H NMR spektrumu

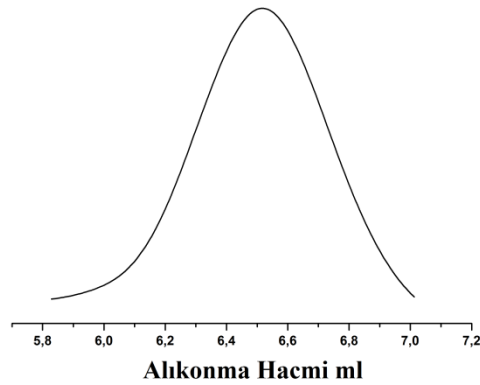
P80-N₃ polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.97) incelendiğinde; 2868 ve 2941 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2108 cm⁻¹'de görülen pik azidür grubuna aittir. Spektrumda 1724 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P80-N₃'in beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.97. P80-N₃ polimerinin FT-IR spektrumu

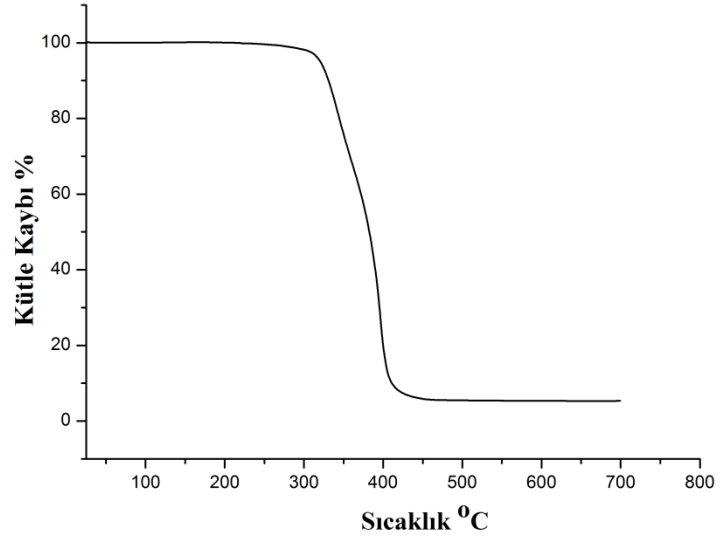
P80-N₃ polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.98’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P80-N₃ polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P80-N₃’ün ortalama mol kütlesi (M_n) 13105, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 24506 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.87’dir.

¹H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=9742$ bulundu.



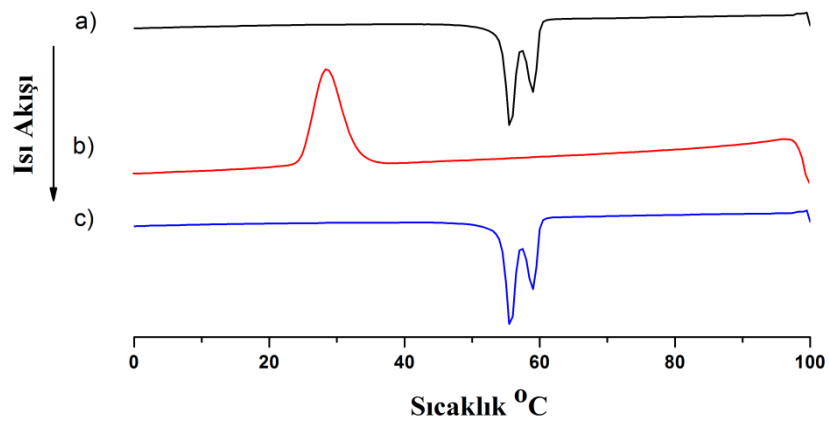
Şekil 3.98. P80-N₃ polimerine ait GPC kromatogramı

P80-N₃'ün TGA termogramı (Şekil 3.99) verilmiştir. Termograma göre; 295 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 357 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 97,85'ini kaybettiği gözlemlendi.



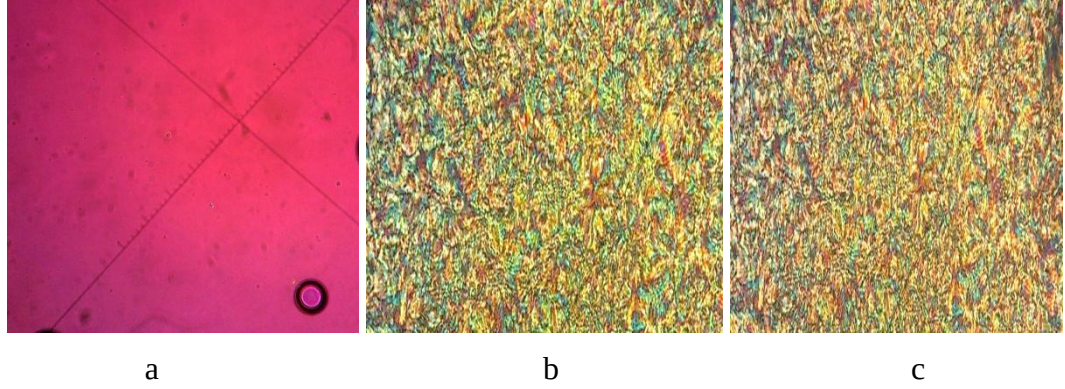
Şekil 3.99. P80-N₃ polimerinin TGA termogramı

P80-N₃ polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.100'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P80-N₃'nin erime sıcaklığı 55,4 °C dir.



Şekil 3.100. P80-N₃ polimerinin DSC eğrisi

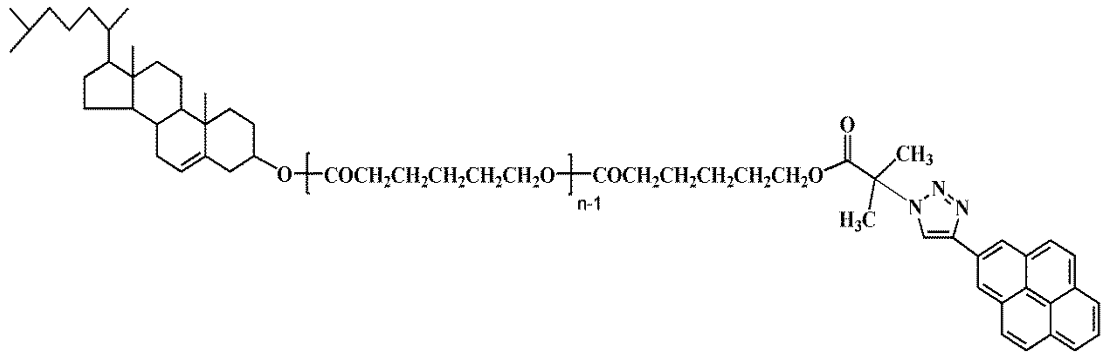
P80-N₃ polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.101'de görülmektedir. Mikroskopta P80-N₃ polimerinin 58 °C'de eridiği ve 37°C'de sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.101'de P80-N₃ polimerinin (a) 60 °C' de b) 37 °C ve c) oda sıcaklığındaki yapıları görülmektedir.



Şekil 3.101. P80-N₃ polimerinin POM görüntüleri

3.1.16. P80-Pyr polimerinin karakterizasyonu

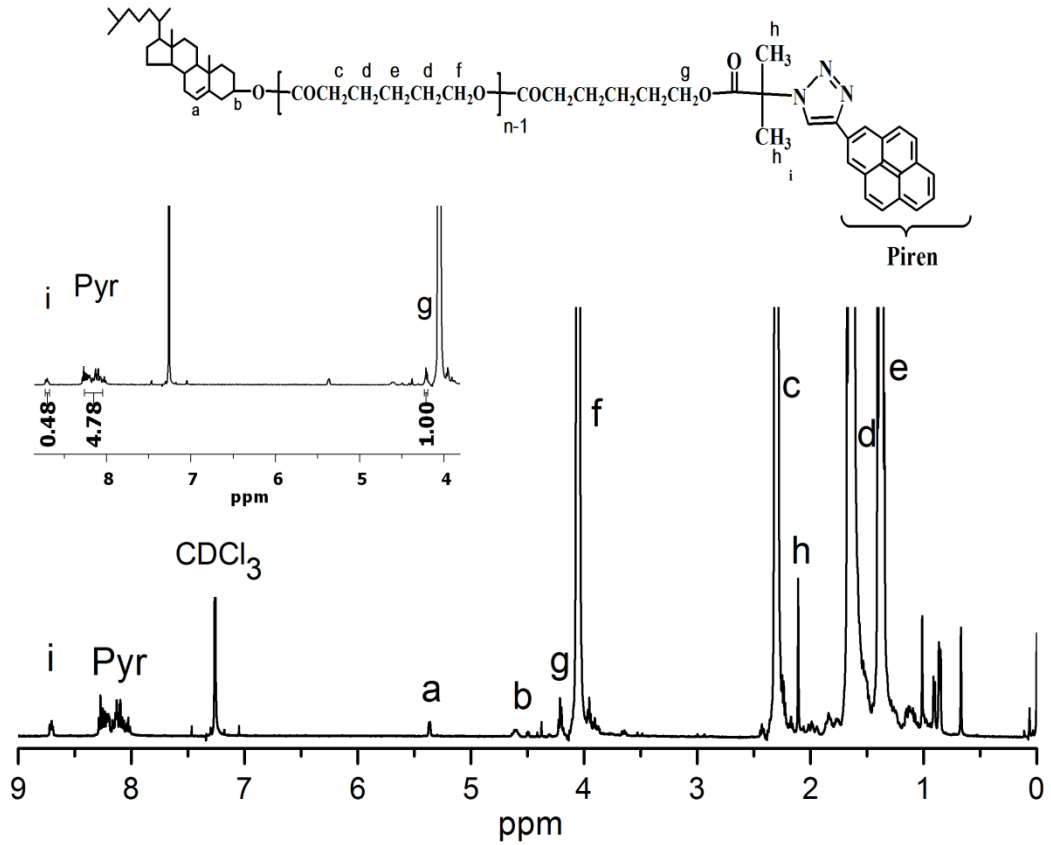
P80-N₃ ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.102).



Şekil 3.102. P80-Pyr polimerinin yapısı

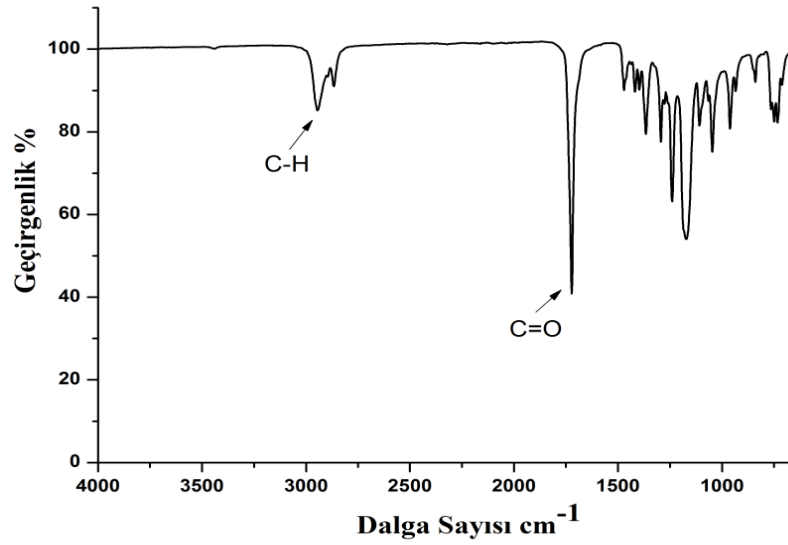
P80-Pyr polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.103) incelendiğinde; sırasıyla $\delta=8.03-8.26$ ppm'lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C₂HN₃) bulunan metin protonu ise $\delta= 8.71$ ppm'de NMR sinyali vermiştir.

$\delta=5.36$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.60$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol'deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. H_g ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{HN}_3)$) protonlarına ait pik $\delta=4.21$ ppm'de rezonans olmuştur. H_h ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-triazol}$) protonları 2.13 ppm'de rezonans olmuştur. Lineer polimer zincirinde yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.29$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_i ; H_h ve piren molekülünün protonlarının integral oranından; 0.48; 1 ve 4.78 olduğu görüldü. Bu integral oranlarından lineer polimerin yapısına piren molekülünün girdiği görüldü.



Şekil 3.103. P80-Pyr polimerinin ^1H NMR spektrumu

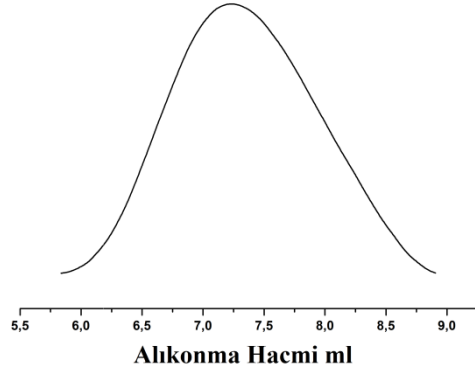
P80-Pyr polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.104) incelendiğinde; 2868 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P80-Pyr' nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.104. P80-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu

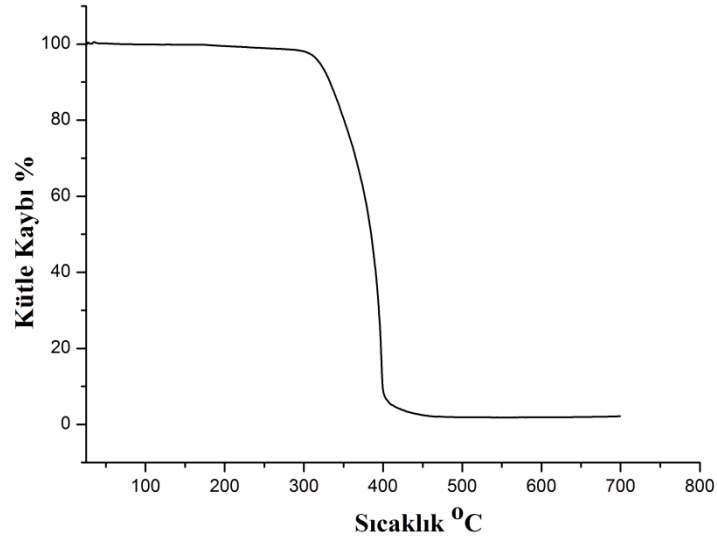
P80-Pyr polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.105' de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P80-Pyr polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC' den elde edilen sonuçlara göre P80-Pyr'nin ortalama mol kütlesi (M_n) 11520, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 22400 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.94'dir.

^1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=10300$ bulundu.



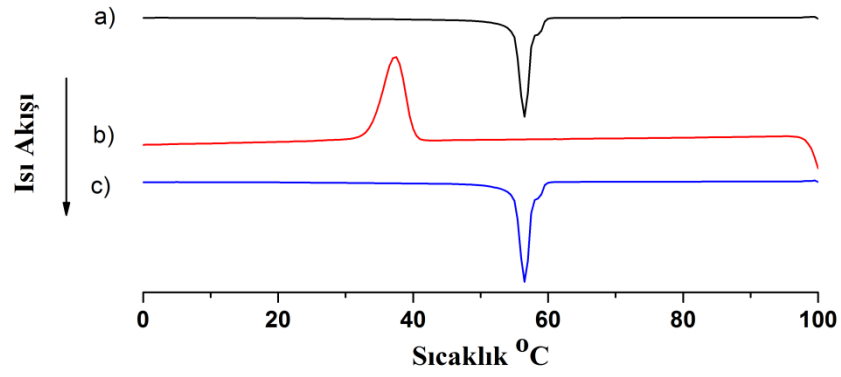
Şekil 3.105. P80-Pyr polimerine ait GPC kromotogramı

P80-Pyr'nin TGA termogramı (Şekil 3.106) verilmiştir. Termograma göre; 303 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 383 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 97,81'ini kaybettiği gözlemlendi.



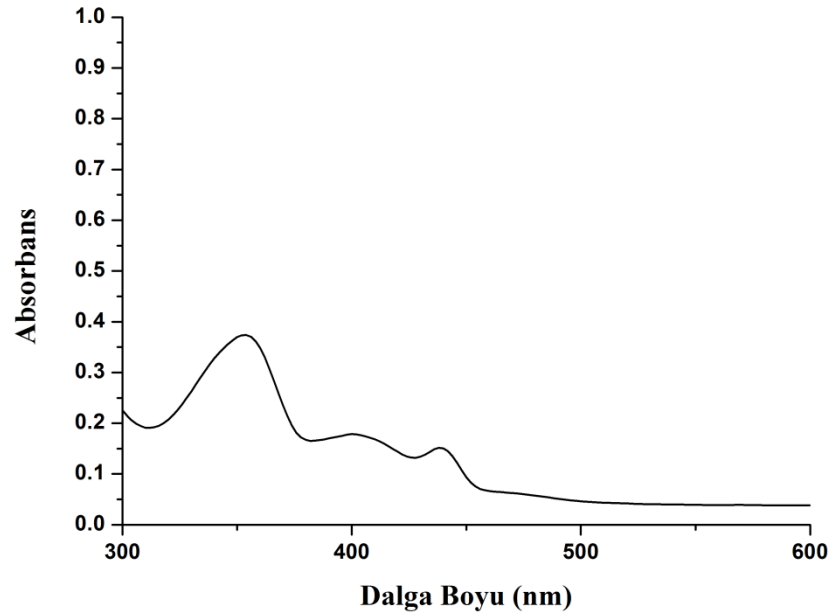
Şekil 3.106. P80-Pyr polimerine ait TGA termogramı

P80-Pyr polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.107'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P80-Pyr'nin erime sıcaklığı 56 °C dir.



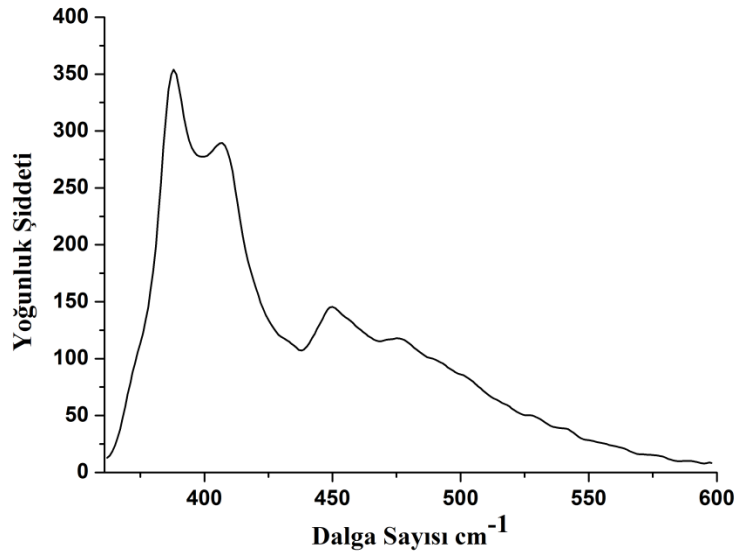
Şekil 3.107. P80-Pyr polimerinin DSC eğrisi

P80-Pyr polimerinin DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.108’de verildi. Elde edilen spektruma göre; ~350 nm, 402 nm ve 438 nm’deki yayvan pikler temel haldeki piren-piren etkileşiminin ve MO ve MO* geçişlerinin göstergesidir.



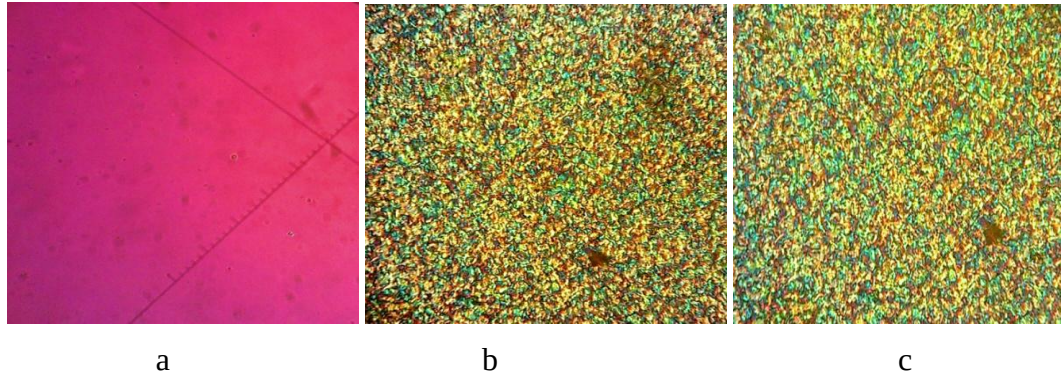
Şekil 3.108. P80-Pyr polimerinin UV-vis spektrumu

P80-Pyr polimerinin DMF içerisindeki emisyon spektrumu Şekil 3.109’da verildi. Elde edilen spektruma göre; ~360 ve ~450 nm’deki pikler piren molekülünün eksimer emisyon pikleridir. 1-Etinil piren referans alındığında moleküle pirenin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.109. P80-Pyr polimerinin floresans spektrumu

P80-Pyr polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.110'da görülmektedir. Mikroskopta P80-Pyr polimerinin 63,2 °C'de eridiği ve 37 °C'de sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.110'da P80-Pyr polimerinin (a) 65 °C, (b) 37 °C ve (c) oda sıcaklığındaki POM görüntüleri görülmektedir.

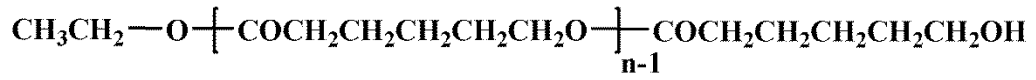


Şekil 3.110. P80-Pyr polimerinin POM görüntüleri

3.2. Etanol ile Başlayan Polimerin Karakterizasyonu

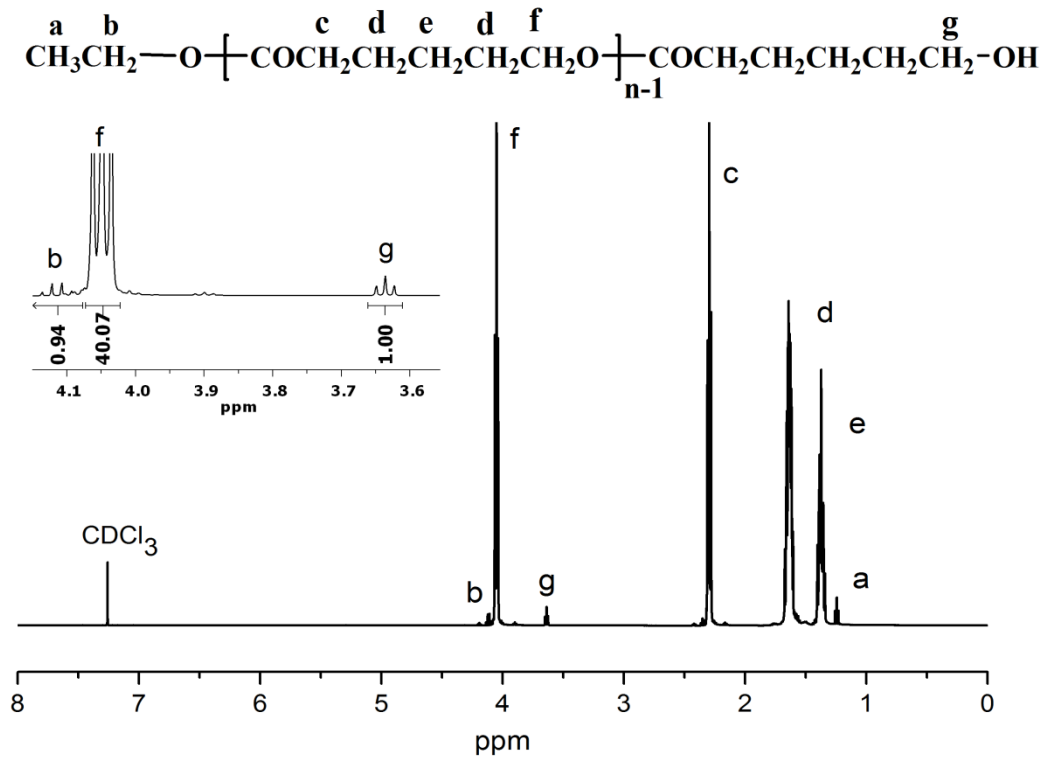
3.2.1. P1-OH polimerinin karakterizasyonu

Etanol'ün başlatıcı olarak kullanıldığı $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 1:40 başlatıcı: monomer oranında ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerleşmesi ile P1-OH polimerinin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.111).



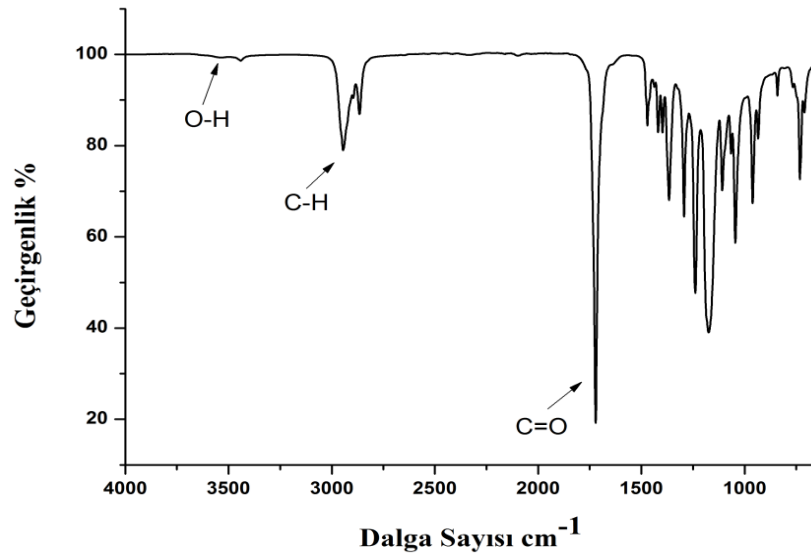
Şekil 3.111. P1-OH polimerinin yapısı

P1-OH polimerine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.112) incelendiğinde; $\delta=1.24$ ve $\delta=4.12$ ppm'de görülen piklerin sırasıyla Etanol'deki H_a ve H_b protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.64$ ppm'de gözlenen çoklu pik polimerin uç gruplarındaki metilen (CH_2OH) protonlarına aittir. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.05$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.29$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.37$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_g ve H_f protonlarının integral alanları oranlandığında, lineer polimer kolunda tekrar eden 40 adet ϵ -kaprolakton monomerinin olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 3.112. P1-OH polimerinin ^1H NMR spektrumu

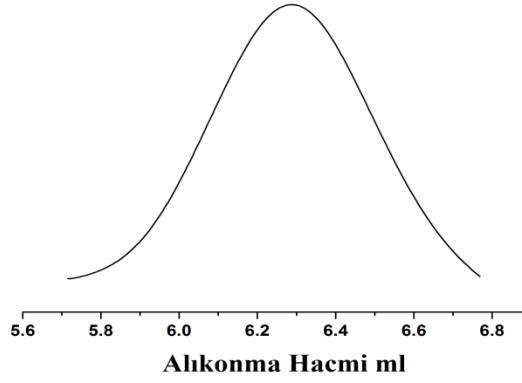
P1-OH polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.113) incelendiğinde; 3350 cm^{-1} 'deki geniş pik O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2868 ve 2946 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P1-OH'ın beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.113. P1-OH polimerinin FTIR spektrumu

P1-OH polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.114'de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P1-OH polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF'te $0,5\text{ ml/dk}$ akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC'den elde edilen sonuçlara göre P1-OH'ın ortalama mol kütlesi (M_n) 9877, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 12445 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.26'dır.

^1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=4990$ bulundu.

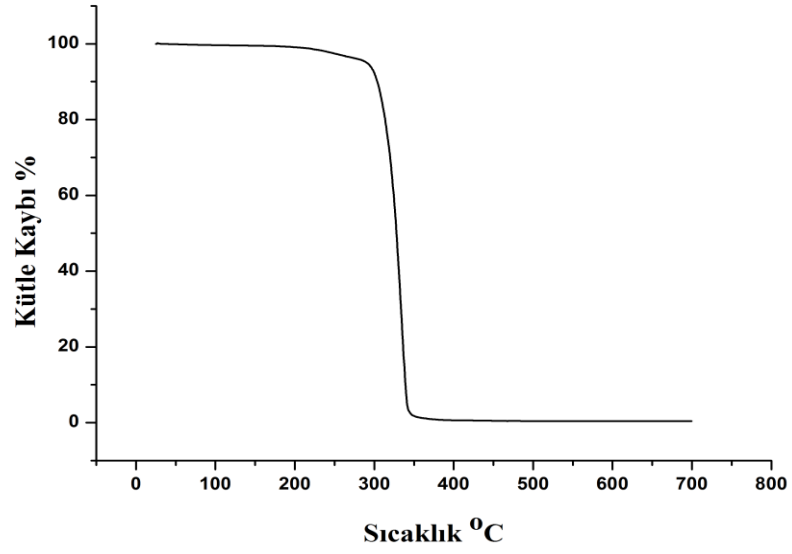


Şekil 3.114. P1-OH polimerinin GPC kromatogramı

P1-OH polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.114’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P1-OH polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P1-OH’ın ortalama mol kütlesi (M_n) 9877, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 12445 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.26’dir.

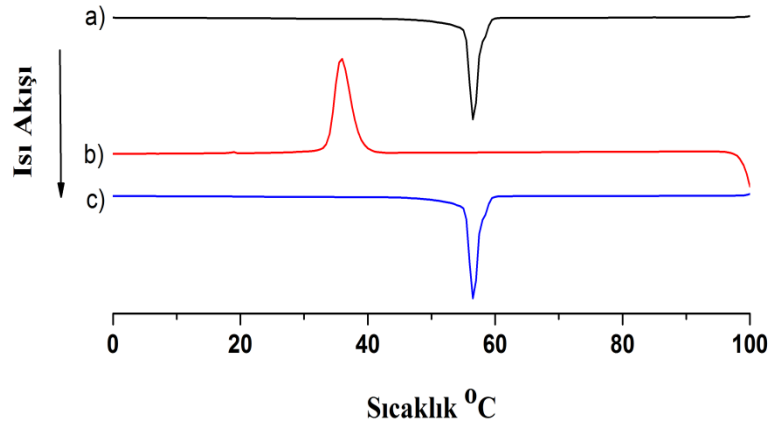
1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=4990$ bulundu.

P1-OH’ın TGA termogramı (Şekil 3.115) verilmiştir. Termograma göre; 240,5 °C’de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 328 °C’de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C’de % 99,5’sini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.115. P1-OH polimerine ait TGA termogramı

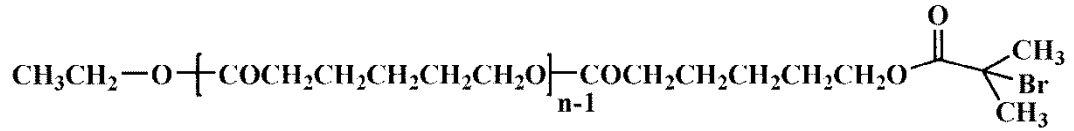
P1-OH polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.116’da görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P1-OH’nin erime sıcaklığı 56,5 °C dir.



Şekil 3.116. P1-OH polimerinin DSC eğrisi

3.2.2. P1-Br polimerinin karakterizasyonu

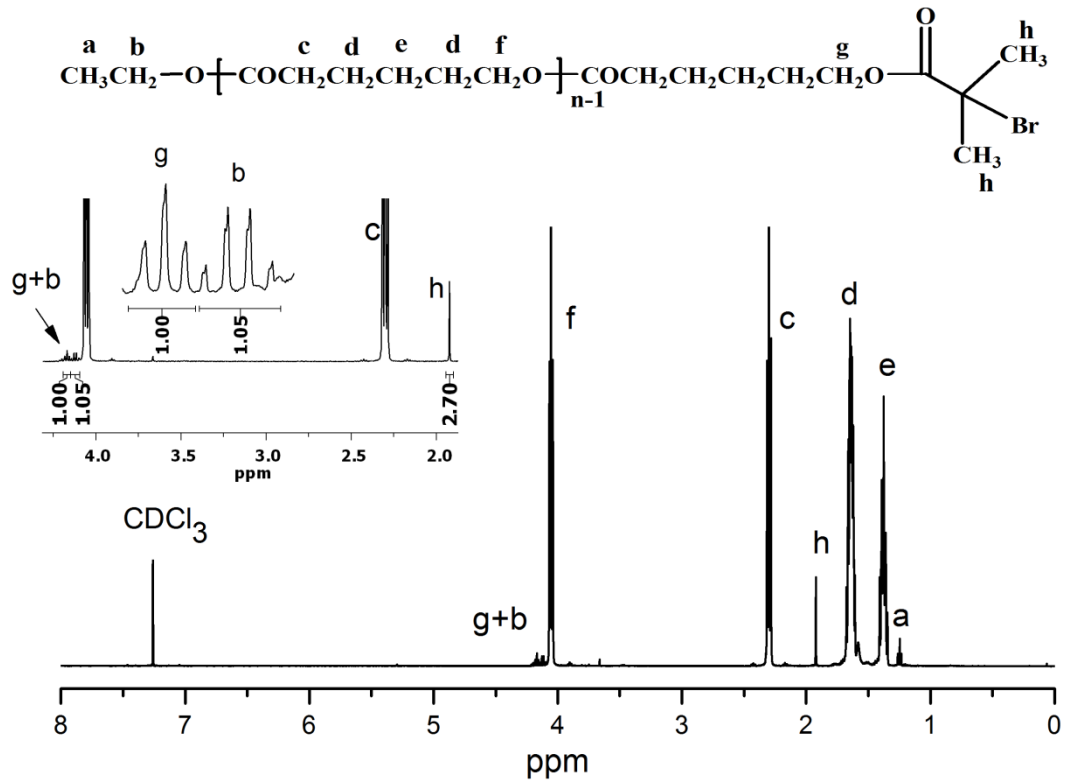
P1-OH ile 2-bromo-2-metilpropanoil bromürün reaksiyonu 1:2 mol oranında, oda sıcaklığında DCM kullanılarak ve trietilamin (TEA) varlığında gerçekleştirildi (Şekil 3.117).



Şekil 3.117. P1-Br polimerinin yapısı

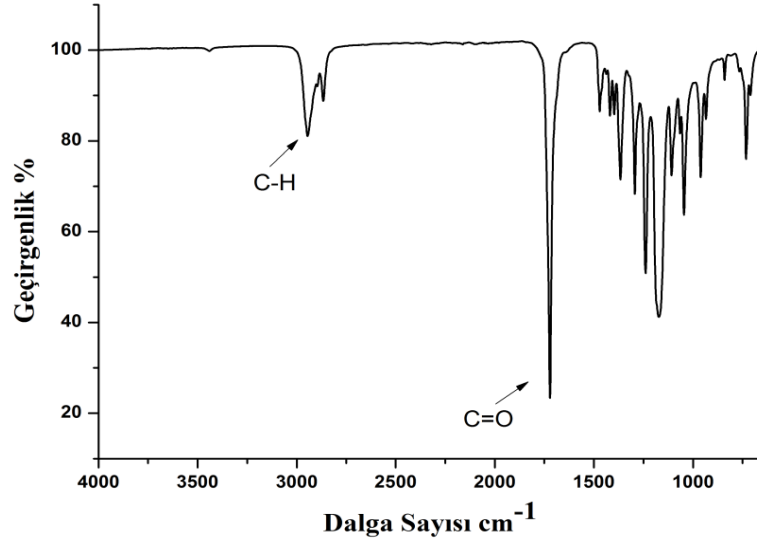
P1-Br polimerine ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.118) incelendiğinde; $\delta=1.26$ ve $\delta=4.14$ ppm'de görülen piklerin sırasıyla Etanol'deki H_a ve H_b protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.18$ ppm'de görülen pik H_g protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) aittir. H_h ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$) protonları ise $\delta=1.93$ ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer kollarında yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=4.06$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.31$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.64$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.38$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir.

Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_g ve H_h protonlarının integral oranları, 1.00 ve 2.70'dir. Lineer polimerin tamamen bromlandığını sonucuna varıldı.



Şekil 3.118. P1-Br polimerine ait ^1H NMR spektrumu

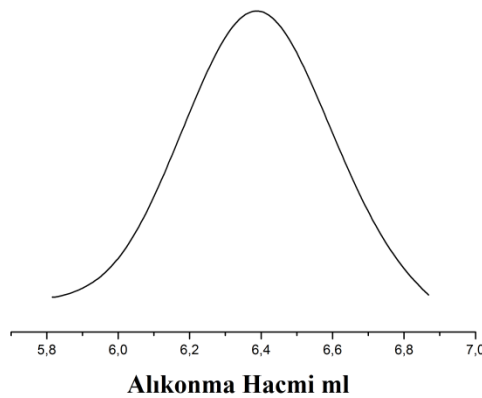
P1-Br polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.119) incelendiğinde; 2868 ve 2941 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P1-Br'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.119. P1-Br polimerinin FT-IR spektrumu

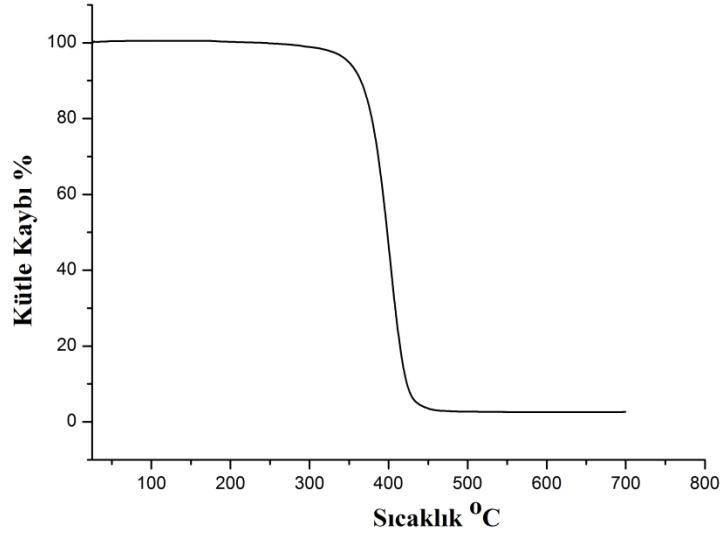
P1-Br polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.120’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P1-Br polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P1-Br’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 10677, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 19400 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.82’dir.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=4650$ bulundu.



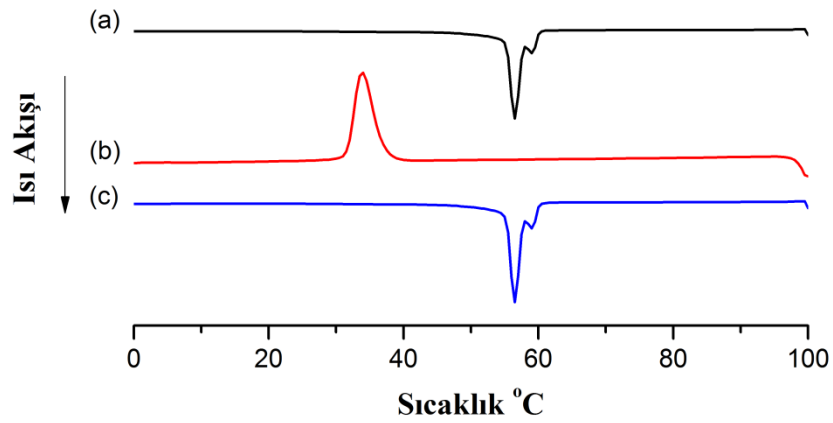
Şekil 3.120. P1-Br polimerine ait GPC kromatogramı

P1-Br'nin TGA termogramı (Şekil 3.121) verilmiştir. Termograma göre; 308,5 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 398 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 99,57'sini kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.121. P1-Br polimerinin TGA termogramı

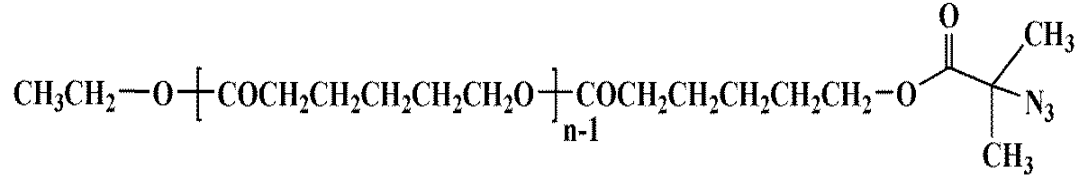
P1-Br polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.122'de görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P1-Br'nin erime sıcaklığı 56,5 °C dir.



Şekil 3.122. P1-Br polimerinin DSC eğrisi

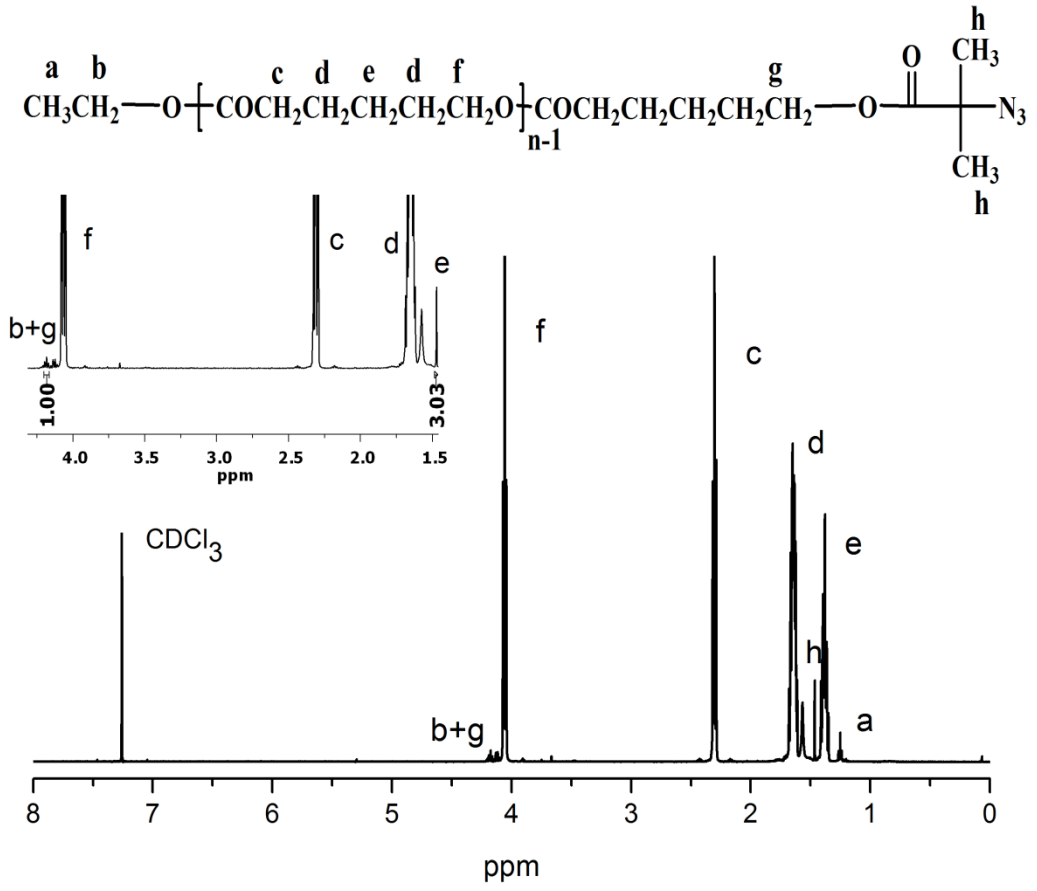
3.2.3. P1-N₃ polimerinin karakterizasyonu

P1-N₃ ile sodyum azidürün reaksiyonu DMF içerisinde ve 50°C’de gerçekleştirildi (Şekil 3.123).



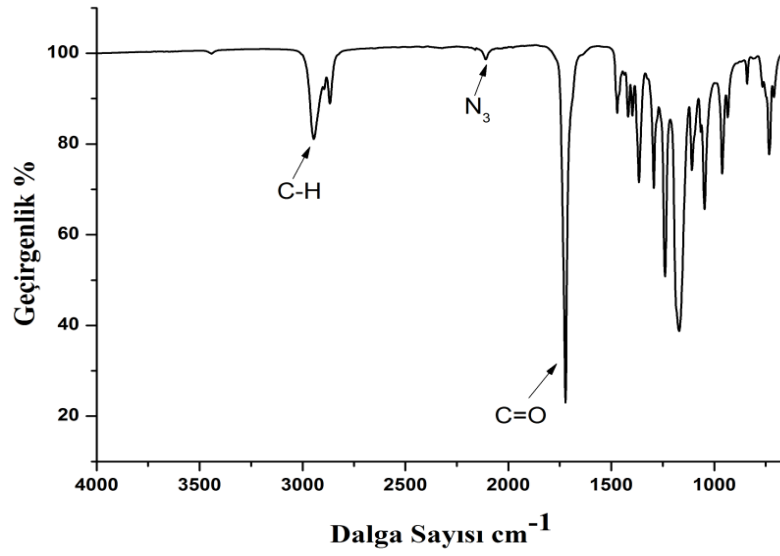
Şekil 3.123. P1-N₃ polimerinin yapısı

P1-N₃ polimerine ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.124) incelendiğinde; δ=1.25 ve δ=4.13 ppm’de görülen piklerin sırasıyla Etanol’deki H_a ve H_b protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. δ=4.17 ppm’de görülen pik H_g protonlarına (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) aittir. H_h (CH₂O(C=O)C(CH₃)₂N₃) protonları ise δ=1.46 ppm’de rezonans vermekteler. Lineer polimer kollarında yinelenen ε-kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla δ=4.06 ppm (CH₂O(C=O)), δ=2.30 ppm (O(C=O)CH₂), δ=1.65 ppm (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) ve δ=1.38 ppm’de (O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)) görülmektedir. Spektrumda δ=7.26 ppm’de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_g ve H_h protonlarının integral oranları alındığında, 1.00 ve 3.03 verileri elde edildi. Bu verilere dayanarak, lineer polimerin tamamen azitlendiği görüldü.



Şekil 3.124. P1-N₃ polimerine ait ¹H NMR spektrumu

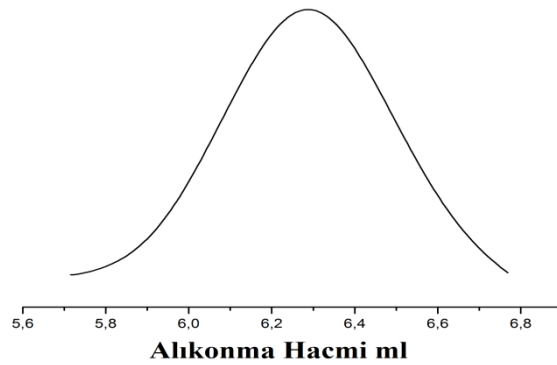
P1-N₃ polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.125) incelendiğinde; 2868 ve 2941 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2108 cm⁻¹'de görülen pik azidür grubuna aittir. Spektrumda 1724 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P1-N₃'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.125. P1-N₃ polimerinin FT-IR spektrumu

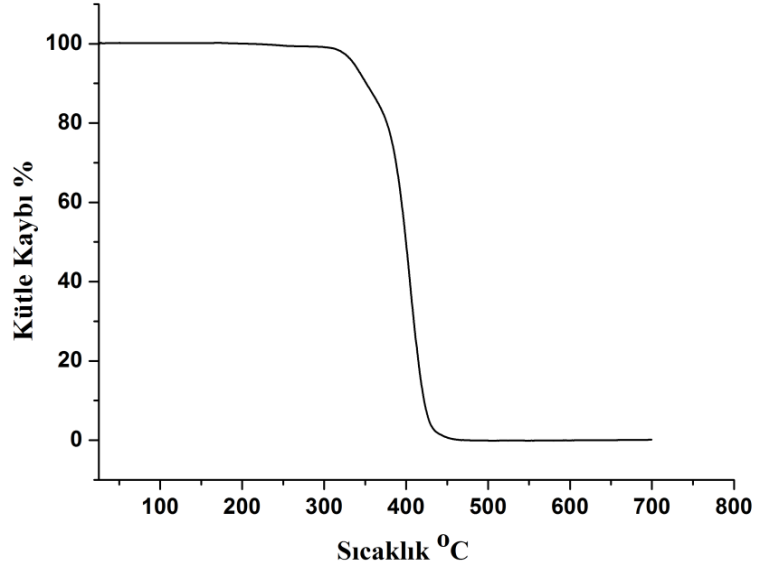
P1-N₃ polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.126’da görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P1-N₃ polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’den elde edilen sonuçlara göre P1-N₃’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 10760, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 18280 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.69’dır.

¹H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=5101$ bulundu.



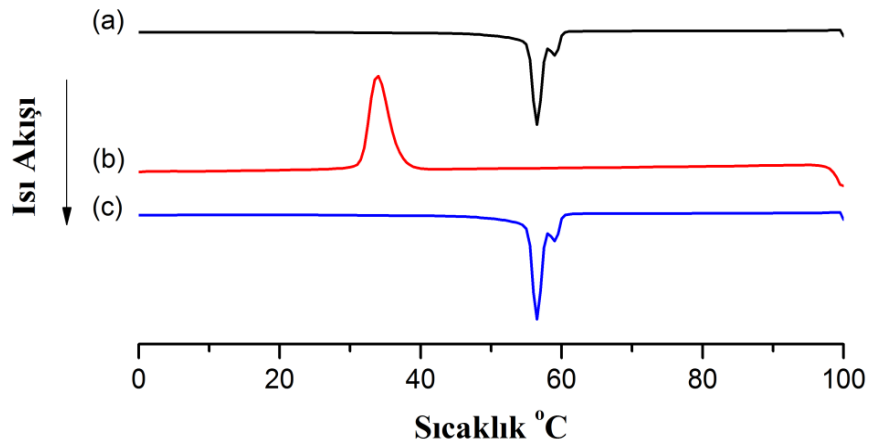
Şekil 3.126. P1-N₃ polimerinin GPC kromatogramı

P1-N₃'ün TGA termogramı (Şekil 3.127) verilmiştir. Termograma göre; 315 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 397 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 99,9'ını kaybettiği gözlemlendi.



Şekil 3.127. P1-N₃ polimerinin TGA termogramı

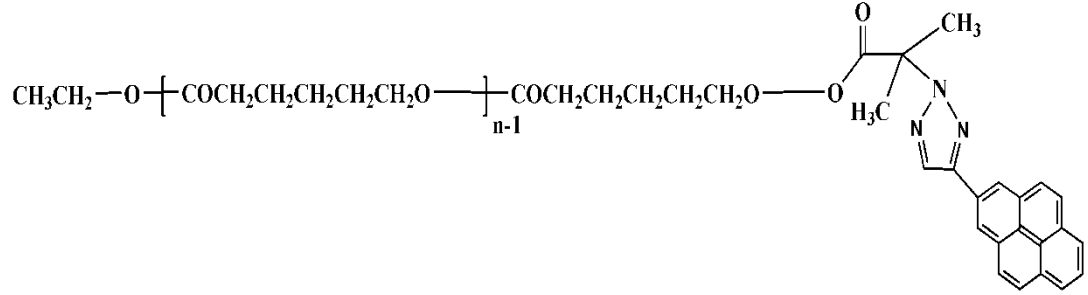
P1-N₃ polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.128'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P1-N₃'ün erime sıcaklığı 56,23 °C dir.



Şekil 3.128. P1-N₃ polimerinin DSC eğrisi

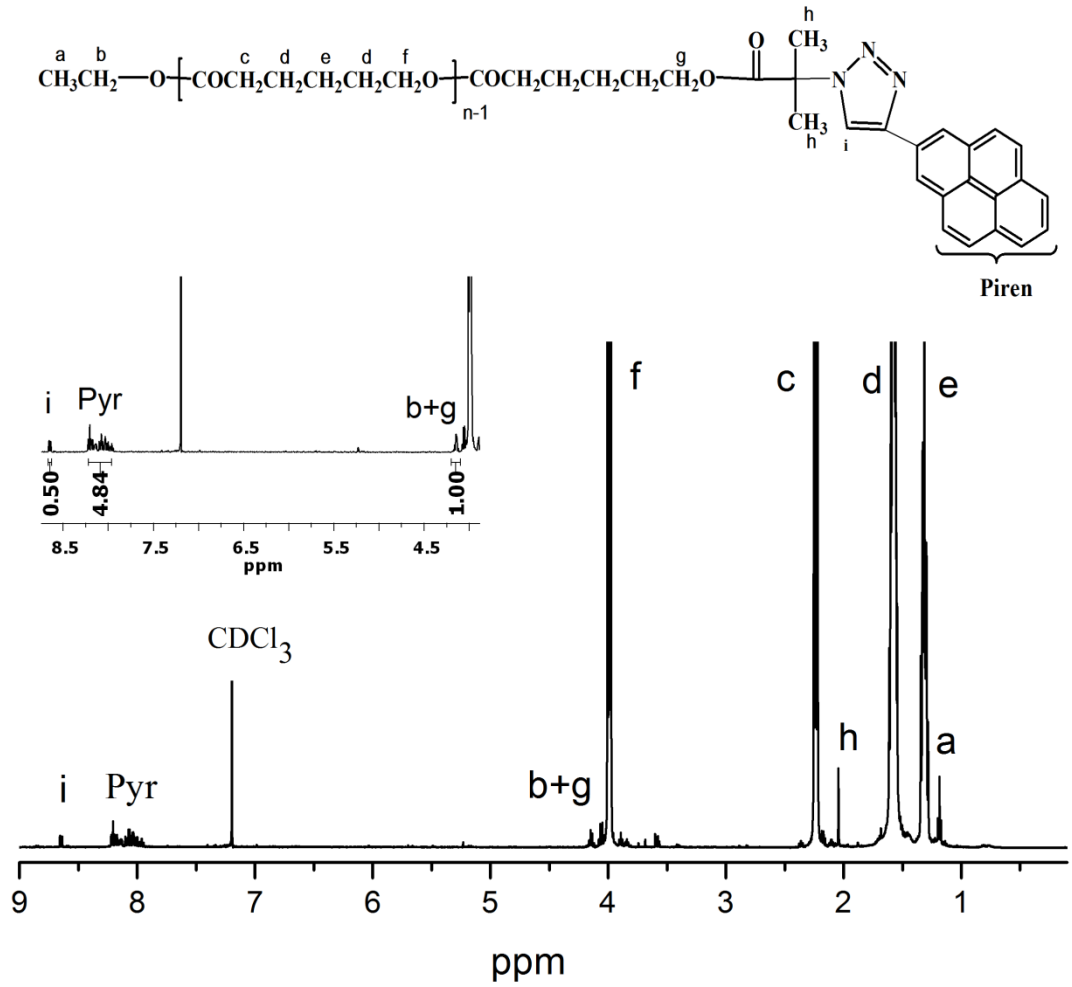
3.2.4. P1-Pyr polimerinin karakterizasyonu

P1-N₃ ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.129).



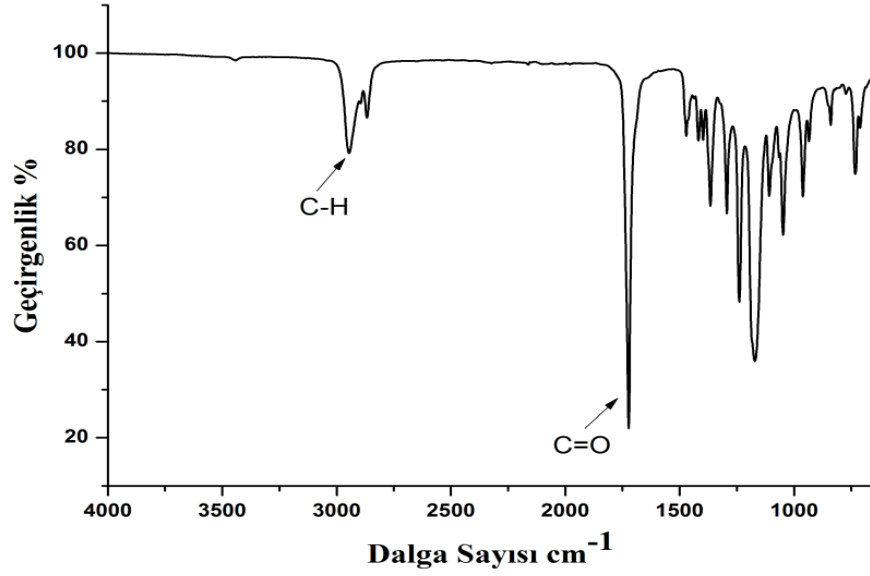
Şekil 3.129. P1-Pyr polimerinin yapısı

P1-Pyr polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.130) incelendiğinde; sırasıyla $\delta=7.96\text{-}8.22$ ppm'lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C_2HN_3) bulunan metin protonu ise $\delta=8.65$ ppm'de NMR sinyali vermiştir. $\delta=1.18$ ve $\delta=4.15$ ppm'de görülen piklerin sırasıyla Etanol'deki H_a ve H_b protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.17$ ppm'de görülen pik H_g protonlarına ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$) aittir. H_h ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$) protonları ise $\delta=2.03$ ppm'de rezonans vermektedirler. Lineer polimer zincirinde yinelenen ϵ -kaprolakton ünitelerine ait sinyaller çoklu pik yapısındadır ve sırasıyla $\delta=3.99$ ppm ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), $\delta=2.24$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $\delta=1.58$ ppm ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve $\delta=1.31$ ppm'de ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) görülmektedir. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_g; H_i ve piren protonlarının integral oranları alındığında, 1.00; 0.50 ve 4.84 verileri elde edildi. Bu verilere dayanarak, lineer polimerin tamamen piren bağlandığı görüldü.



Şekil 3.130. P1-Pyr polimerinin karakterizasyonu

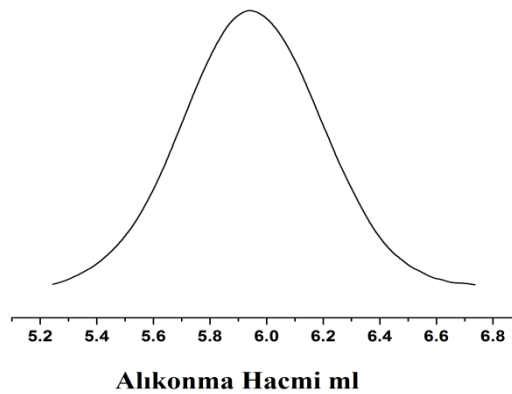
P1-Pyr polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.131) incelendiğinde; 2868 ve 2941 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri P1-Pyr'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.131. P1-Pyr polimerinin FT-IR spektrumu

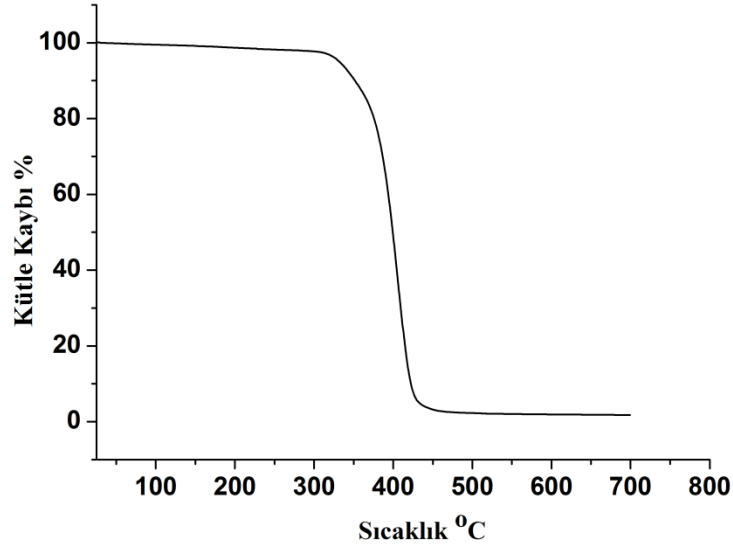
P1-Pyr polimerinin GPC kromatogramı Şekil 3.132’de görülmektedir. Monomodal kromatogram eğrisi P1-Pyr polimerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. GPC kromatogramı THF’te 0,5 ml/dk akış hızında alındı. Polimerin ortalama mol kütleleri belirlenirken polistiren standardı kullanıldı. GPC’ den elde edilen sonuçlara göre P1-Pyr’nin ortalama mol kütlesi (M_n) 11820, kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) 19680 ve polidispersite indisi ($PDI=M_w/M_n$) 1.66’dır.

1H NMR spektrumu verileri ile hesaplandığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_n=5327$ bulundu.



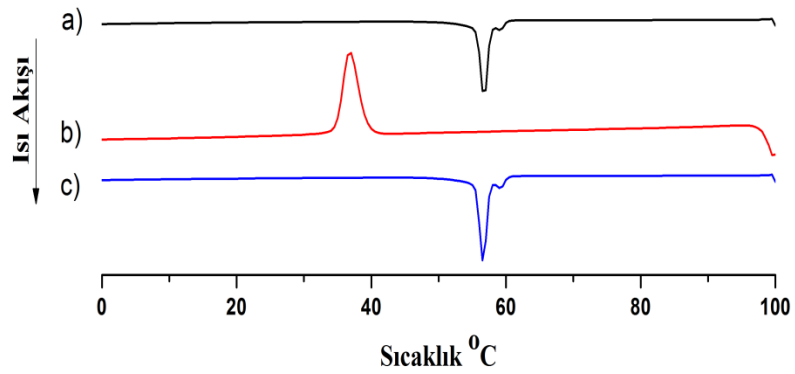
Şekil 3.132. P1-Pyr polimerinin GPC kromatogramı

P1-Pyr'nin TGA termogramı (Şekil 3.133) verilmiştir. Termograma göre; 317 °C'de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 402 °C'de ulaştığı ve iki basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C'de % 98,22'sini kaybettiği gözlemlendi.



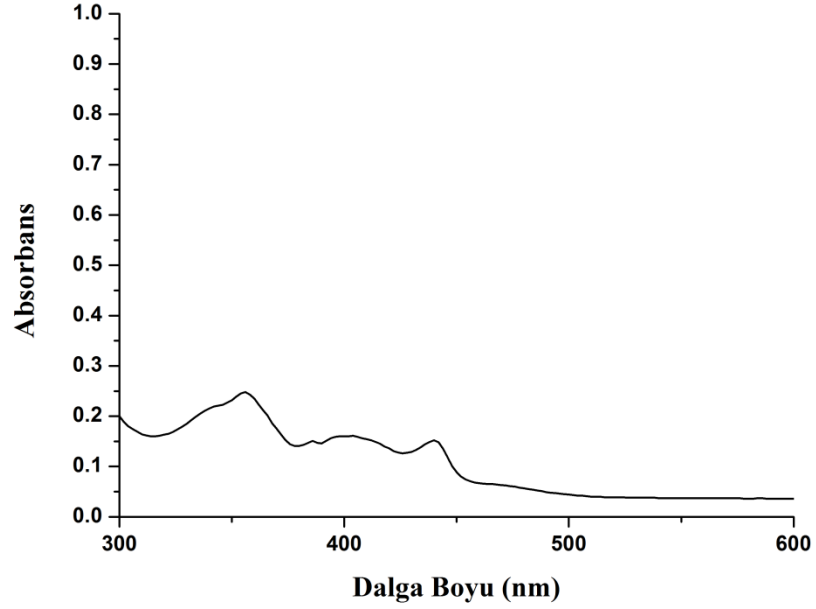
Şekil 3.133. P1-Pyr polimerinin TGA termogramı

P1-Pyr polimerinin 10°C dakika ısıtma/soğutma hızında alınan ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) basamaklarına ait DSC eğrisi Şekil 3.134'te görülmektedir. DSC eğrisinden alınan sonuçlara göre; P1-Pyr'nin erime sıcaklığı 57 °C dir.



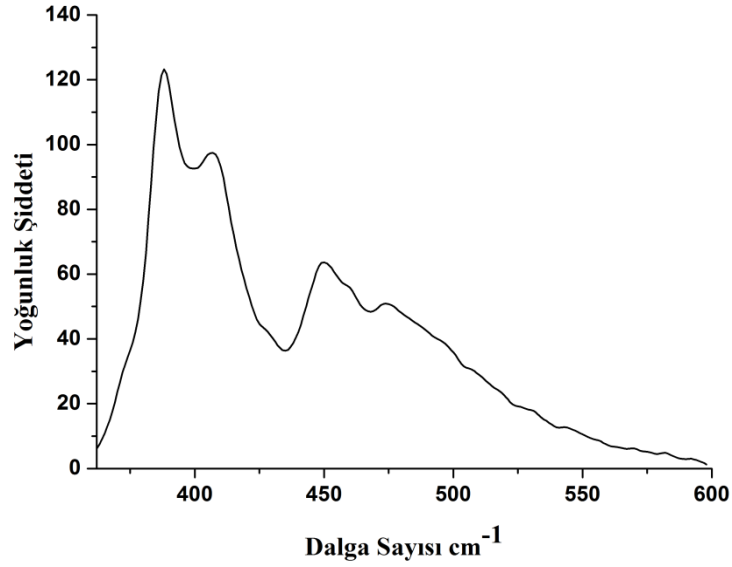
Şekil 3.134. P1-Pyr polimerinin DSC eğrisi

P1-Pyr polimerinin DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.135'te verildi. Elde edilen spektruma göre; ~350 nm, 402 nm ve 438 nm'deki yayvan pikler temel haldeki piren-piren etkileşiminin ve MO ve MO* geçişlerinin göstergesidir.



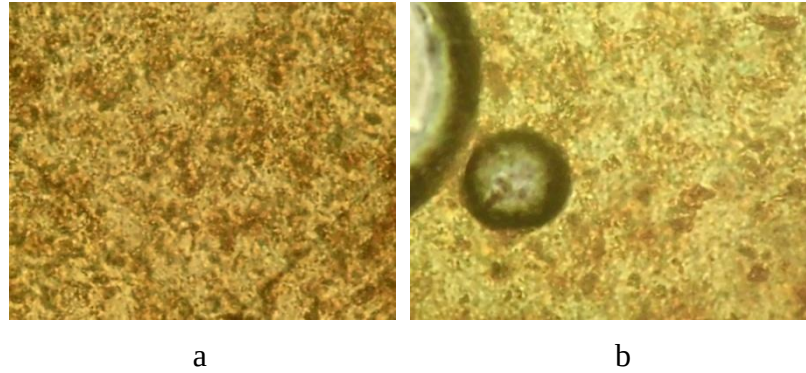
Şekil 3.135. P1-Pyr polimerinin UV- vis spektrumu

P1-Pyr polimerinin DMF içerisindeki emisyon spektrumu Şekil 3.136'da görülmektedir. Elde edilen spektruma göre; ~360 ve ~450 nm'deki pikler piren molekülünün eksimer emisyon pikleridir. 1-Etinil piren referans alındığında moleküle pirenin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.136. P1-Pyr polimerinin emisyon spektrumu

P1-Pyr polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.137'de görülmektedir. Mikroskopta P1-Pyr polimerinin 58-60 °C'de eridiği ve erime sıcaklığından oda koşullarına kadar olan aralıkta sıvı kristal özellik göstermediği görülmüştür. Şekil 3.137' de P1-Pyr polimerinin 58 °C (a) ve oda sıcaklığındaki (b) yapıları görülmektedir.

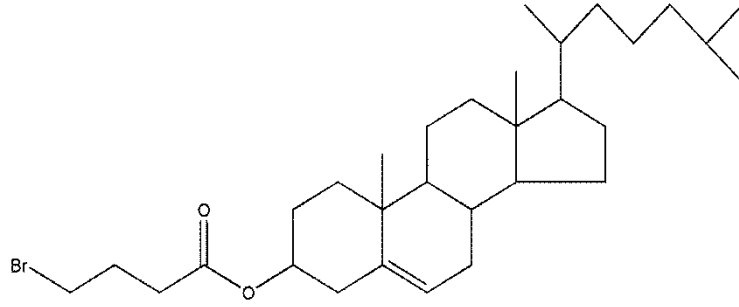


Şekil 3.137. P1-Pyr polimerinin POM görüntüleri

3.3. Kolesterol ile Başlayan Ürünlerin Karakterizasyonu

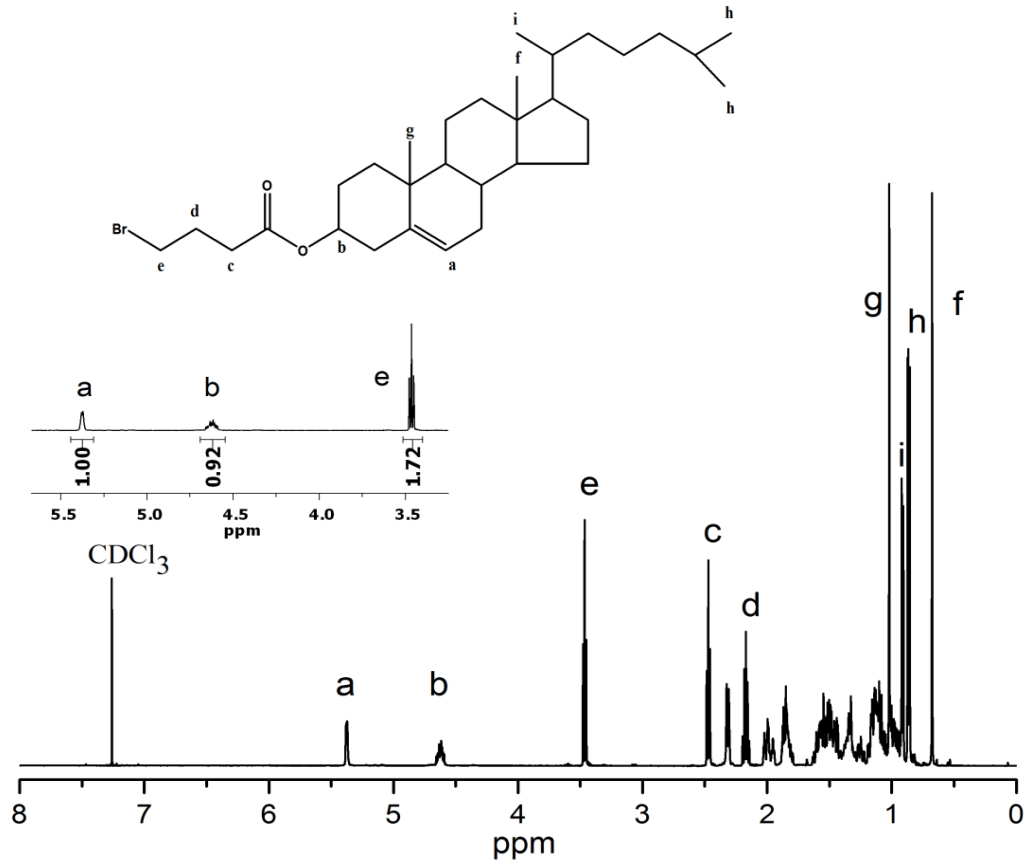
3.3.1. 3-Br ürününün karakterizasyonu

Kolesterolün TEA ve 4-bromobütiril klorit ile reaksiyonu oda koşullarında inert atmosfer altında ve kuru THF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.138).



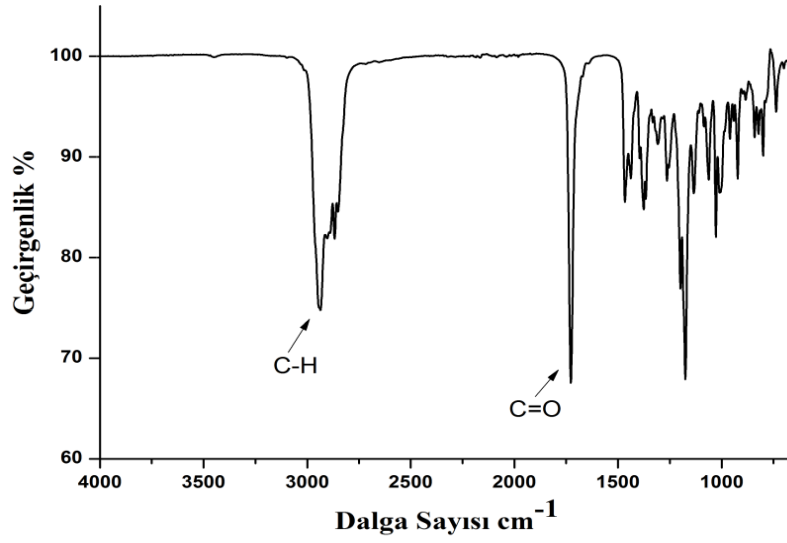
Şekil 3.138. 3-Br maddesinin yapısı

3-Br ürününe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.139) incelendiğinde; $\delta=5.38$ ve $\delta=4.62$ ppm'de görülen piklerin sırasıyla kolesterol'deki H_a ve H_b protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.46$ ppm'de görülen pik 4-bromobütiril klorit'den gelen H_e protonlarına ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) aittir. H_c ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) protonları ve H_d ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) protonları ise sırasıyla $\delta=2.47$ ppm'de ve $\delta=2.17$ ppm'de görülmektedirler. Kolesterol'e ait H_f , H_g , H_h , H_i protonları ise spektrumda sırası ile $\delta=1.02$, 0.91 , 0.86 , 0.68 ppm'de görülmektedirler. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_a , H_b ve H_e protonlarının integral oranları alındığında, 1.00 ; 0.92 ve 1.72 verileri elde edildi. Bu verilere dayanarak, 4-bromobütiril klorit'in kolesterol'e bağlandığı görüldü.



Şekil 3.139. 3-Br maddesinin ¹H NMR spektrumu

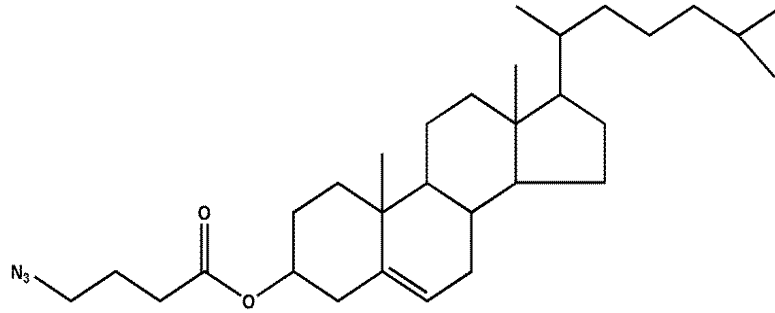
3-Br'ye ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.140) incelendiğinde; 2865 ve 2940 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1724 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1236 ve 1470 cm⁻¹'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri 3-Br'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.140. 3-Br maddesinin FT-IR spektrumu

3.3.2. 3-N₃ ürününün karakterizasyonu

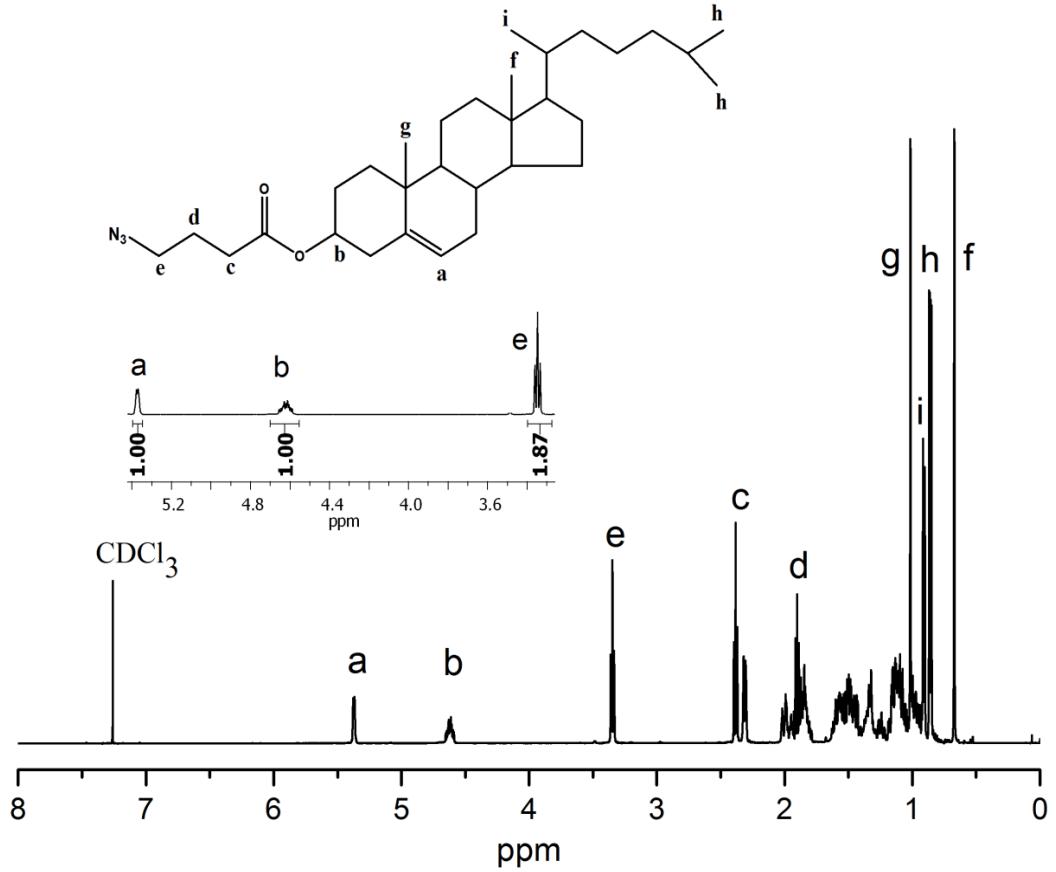
3-Br ile sodyum azidürün reaksiyonu DMF içerisinde ve 90°C’de gerçekleştirildi (Şekil 3.141).



Şekil 3.141. 3-N₃ maddesinin yapısı

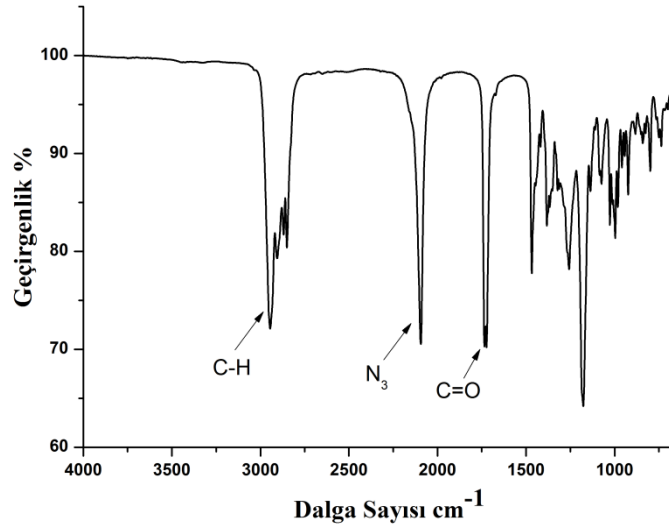
3-N₃ ürününe ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.142) incelendiğinde; $\delta=5.38$ ve $\delta=4.62$ ppm’de görülen piklerin sırasıyla kolesterol’deki Ha ve Hb protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.35$ ppm’de görülen pik 4-bromobütiril klorit’den gelen H_e protonlarına (COCH₂CH₂CH₂N₃) aittir. H_c (COCH₂CH₂CH₂N₃) protonları ve H_d (COCH₂CH₂CH₂N₃) protonları ise sırasıyla $\delta=2.38$ ppm’de ve $\delta=1.90$ ppm’de görülmektedirler. Kolesterol’e ait H_f, H_g, H_h, H_i protonları ise spektrumda sırası ile $\delta=1.01, 0.92, 0.86, 0.67$ ppm’ de görülmektedirler.

Spektrumda $\delta=7.26$ ppm’de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_a , H_b ve H_e protonlarının integral oranları alındığında, 1.00; 1.00 ve 1.87 verileri elde edildi. Bu verilere dayanarak, kolesterol’ün tamamen azitlendiği görüldü.



Şekil 3.142. 3- N_3 maddesinin ^1H NMR spektrumu

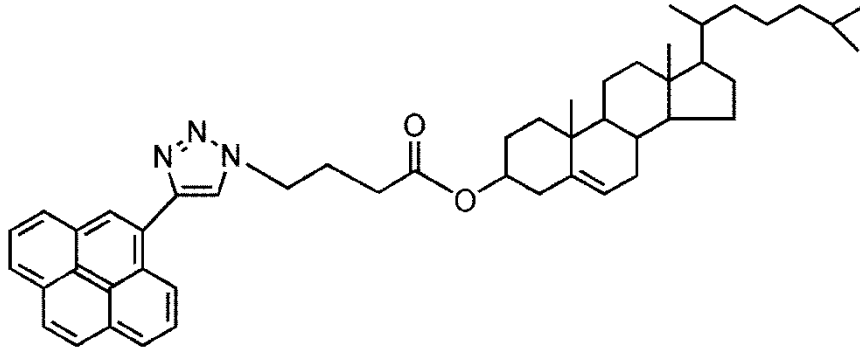
3- N_3 polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.143) incelendiğinde; 2849 ve 2946 cm^{-1} ’de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2098 cm^{-1} ’de görülen keskin pik azidür pikidir. Spektrumda 1724 cm^{-1} ’de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1256 ve 1465 cm^{-1} ’de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri 3- N_3 ’nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.143. 3-N₃ maddesinin FT-IR spektrumu

3.3.3. 3-Pyr ürününün karakterizasyonu

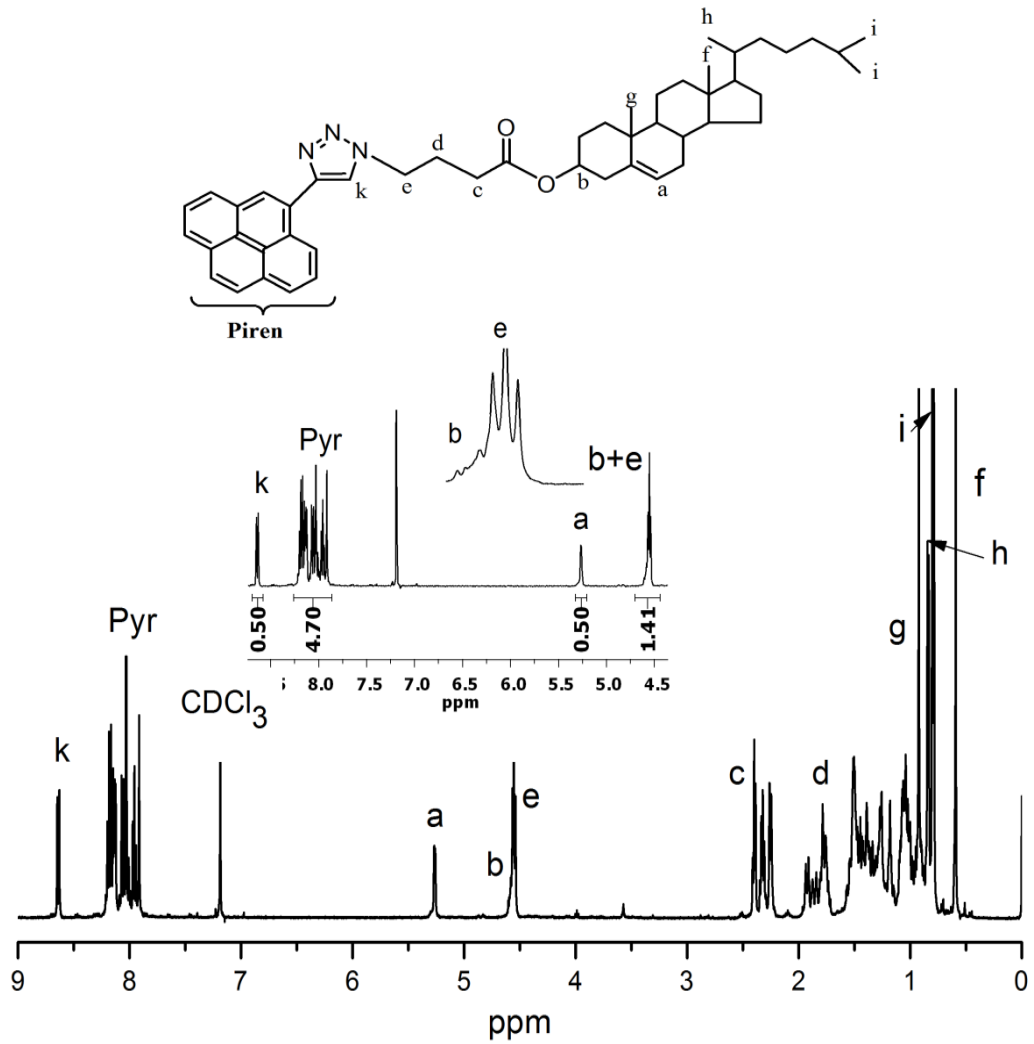
3-N₃ ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil3.144).



Şekil 3.144. 3-Pyr maddesinin yapısı

3-Pyr polimerine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil3.145) incelendiğinde; sırasıyla $\delta=7.99-8.27$ ppm'lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C₂HN₃) bulunan metin protonu ise $\delta= 8.72$ ppm'de NMR sinyali vermiştir. $\delta=5.34$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.65$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.62$ ppm'de görülen pik 4-bromobütiril klorit'den

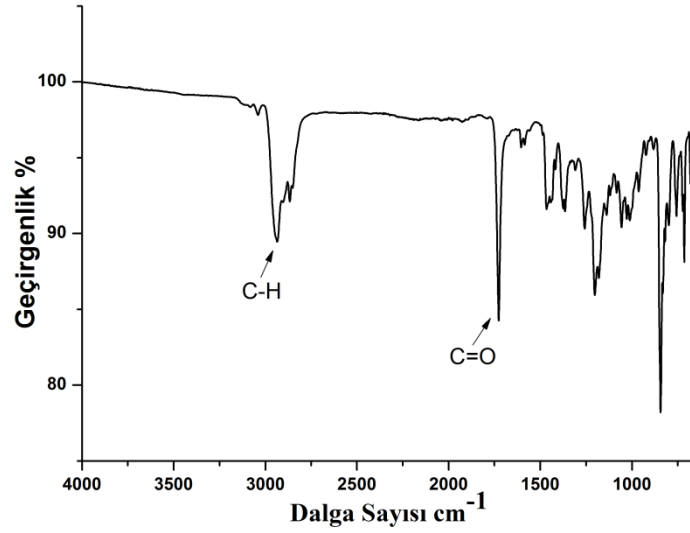
gelen H_e protonlarına (COCH₂CH₂CH₂N₃) aittir. H_c (COCH₂CH₂CH₂N₃) protonları δ=2.47 ppm'de görülmektedirler. Kolesterol'e ait H_f, H_g, H_h, H_i protonları ise spektrumda sırası ile δ=1.00, 0.92, 0.86, 0.67 ppm' de görülmektedirler. Spektrumda δ=7.26 ppm'de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_e, H_k ve piren molekülü protonlarının integral oranları alındığında 1.41; 0.50 ve 4.70 verileri elde edildi. Bu integral oranlarından kolesterolün yapısına piren molekülünün girdiği görüldü.



Şekil 3.145. 3-Pyr maddesinin ¹H-NMR spektrumu

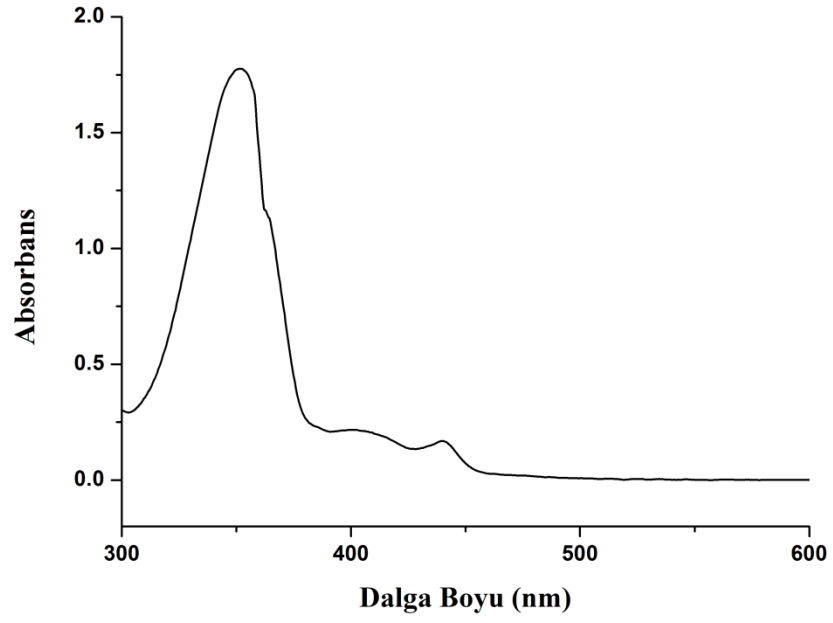
3-Pyr ürününe ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.146) incelendiğinde; 2868 ve 2936 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1729 cm⁻¹'de görülen keskin pik ε-kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O)

gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1260 ve 1460 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri 3-Pyr'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



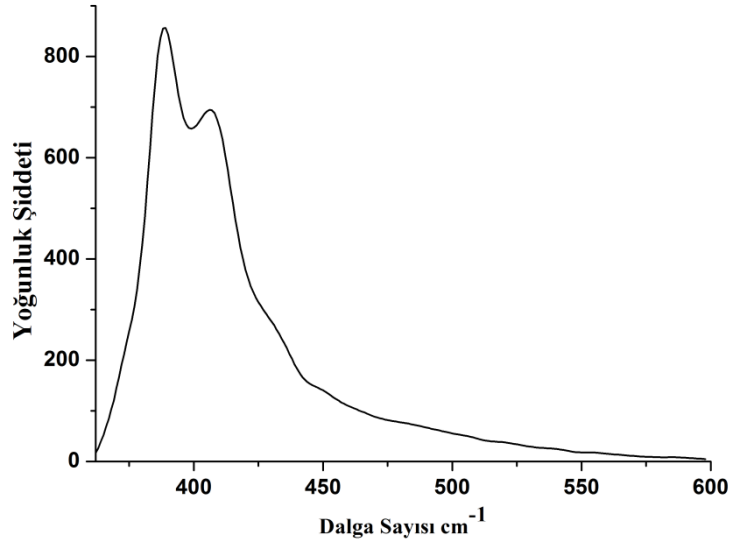
Şekil 3.146. 3-Pyr maddesinin FT-IR spektrumu

3-Pyr maddesinin DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.147'de verildi. Elde edilen spektruma göre; ~350 nm, 402 nm ve 438 nm'deki yayvan pikler temel haldeki piren-piren etkileşiminin ve MO ve MO* geçişlerinin göstergesidir.



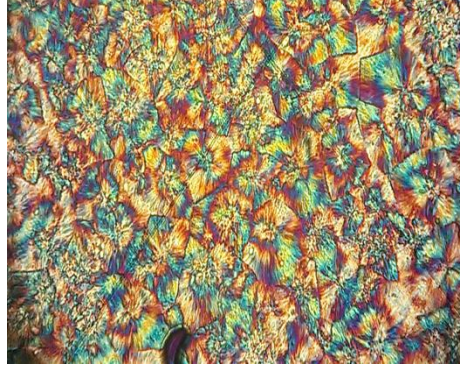
Şekil 3.147. 3-Pyr maddesinin UV-vis spektrumu

3-Pyr maddesinin DMF içerisindeki emisyon spektrumu Şekil 3.148’de verildi. Elde edilen spektruma göre; ~360 ve ~450 nm’deki pikler piren molekülünün eksimer emisyon pikleridir. 1-Etil piren referans alındığında moleküle pirenin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.148. 3-Pyr maddesinin floresan emisyon spektrumu

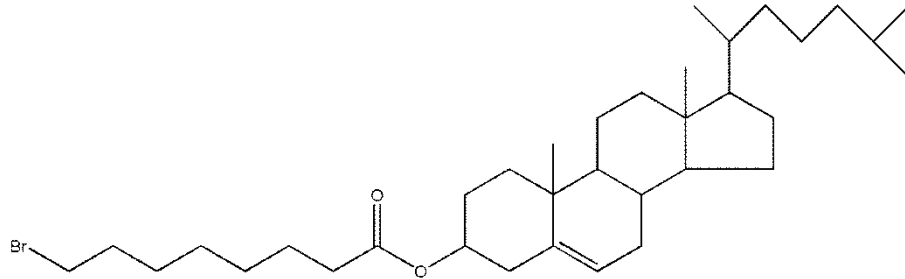
3-Pyr polimerinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.149'da görülmektedir. Mikroskopta 3-Pyr polimerinin 107-110 °C'ler arasında eridiği, 60 °C'de sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.149'da 3-Pyr' nin 60°C (a) POM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.149. 3-Pyr maddesinin 60°C' de POM görüntüsü

3.3.4. 7-Br ürününün karakterizasyonu

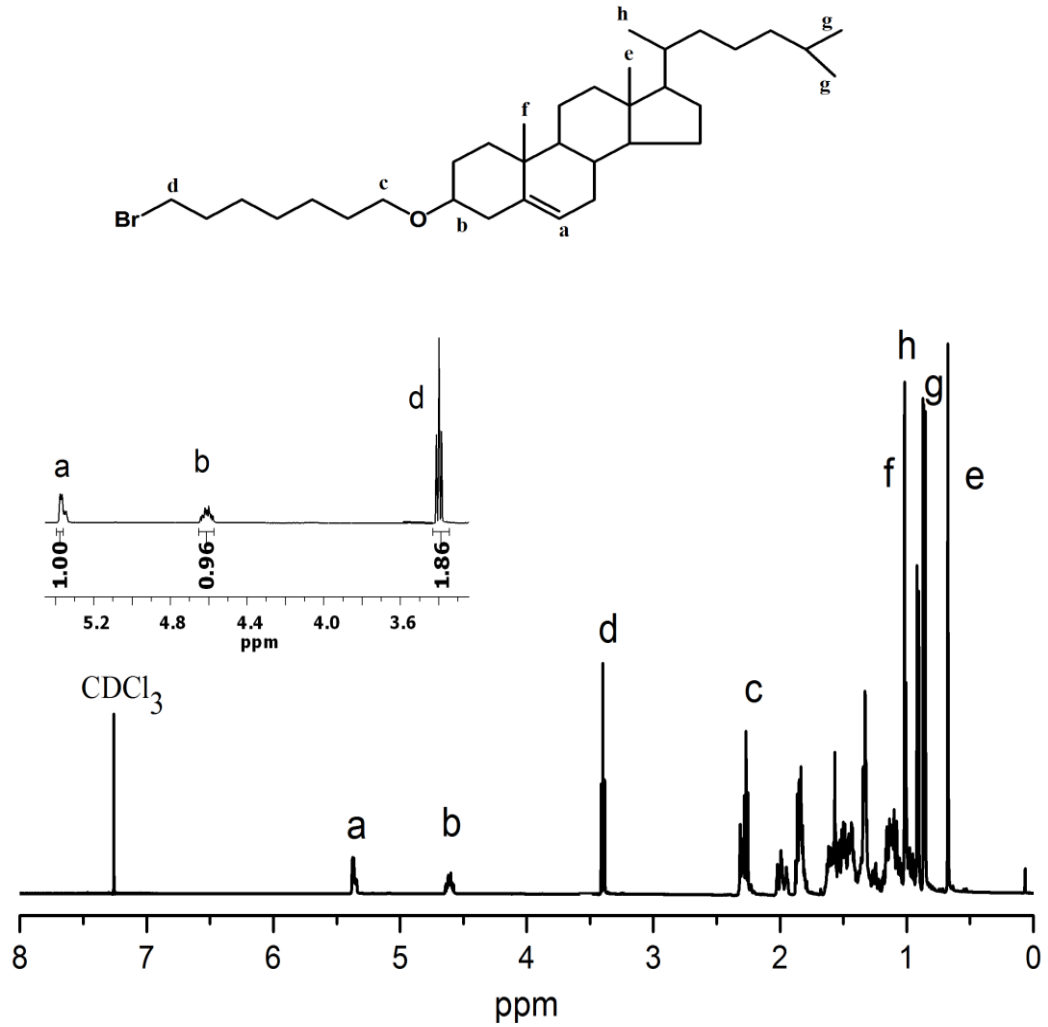
Kolesterol, 8-bromooktanoik asit ve 1,3-disikloheksilkarbodimid' in kuru THF'te argon atmosferindeki karışımı üzerine dimetilaminopiridin ilave edildikten sonra, reaksiyon oda koşullarında gerçekleştirildi. (Şekil 3.150).



Şekil 3.150. 7-Br maddesinin yapısı

7-Br ürününe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.151) incelendiğinde; $\delta=5.38$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı ($-\text{C}=\text{CH}-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.62$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.40$ ppm'de görülen pik 8-bromooktanoik asit' den gelen H_d protonlarına ($\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$) aittir. H_c

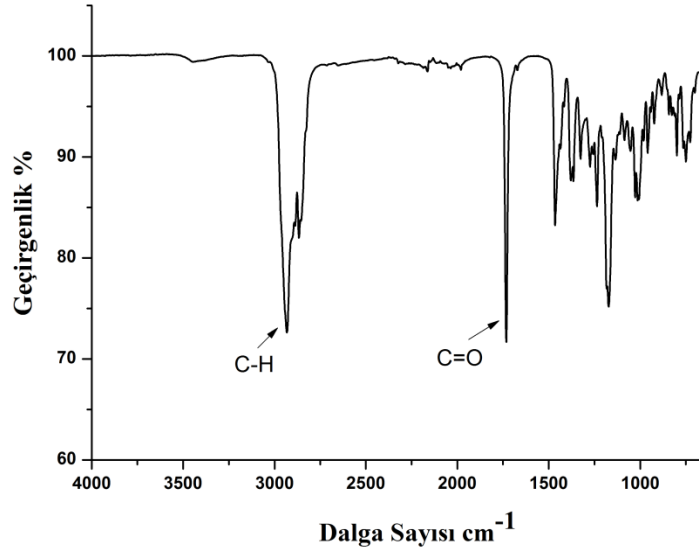
(COCH₂**CH**₂CH₂Br) protonları $\delta=2.27$ ppm’de görülmektedirler. Kolesterol’e ait H_f, H_g, H_h, H_i protonları ise spektrumda sırası ile $\delta=1.02$, 0.91, 0.85, 0.67 ppm’de görülmektedirler. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm’de görülen pik CDCl₃ çözücü pikidir. H_a, H_b ve H_e protonlarının integral oranları alındığında, 1.00; 0.96 ve 1.86 verileri elde edildi. Bu verilere dayanarak, 8-bromooktanoik asit’in kolesterol’e bağlandığı görüldü.



Şekil 3.151. 7-Br maddesinin ¹H NMR spektrumu

7-Br maddesine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.152) incelendiğinde; 2868 ve 2931 cm⁻¹’de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1733 cm⁻¹’de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O)

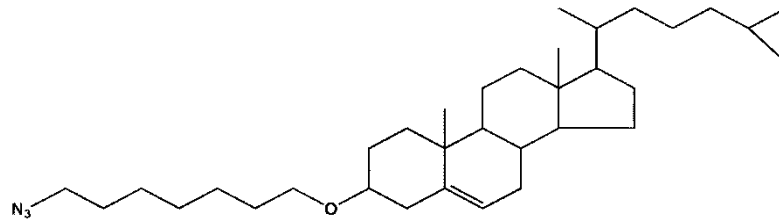
gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1256 ve 1460 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri 7-Br'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.152. 7-Br'nin FT-IR spektrumu

3.3.5. 7-N₃ ürününün karakterizasyonu

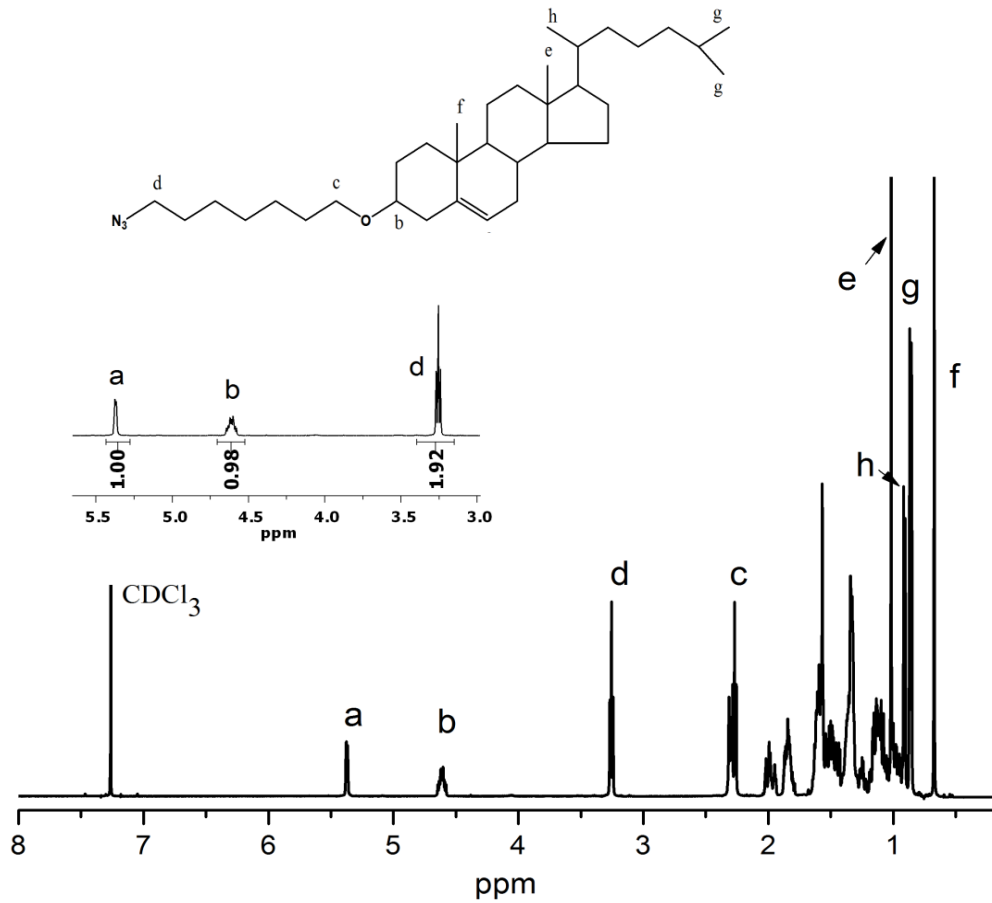
7-Br ile sodyum azidürün reaksiyonu DMF içerisinde ve 90°C'de gerçekleştirildi (Şekil 3.153).



Şekil 3.153. 7-N₃ maddesinin yapısı

7-N₃ ürününe ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.154) incelendiğinde; $\delta=5.37$ ppm'de görülen pikin kolesterol'deki çift bağa bağlı (-C=CH-) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.62$ ppm'de gözlenen pikin kolestrol' deki 3 nolu karbon

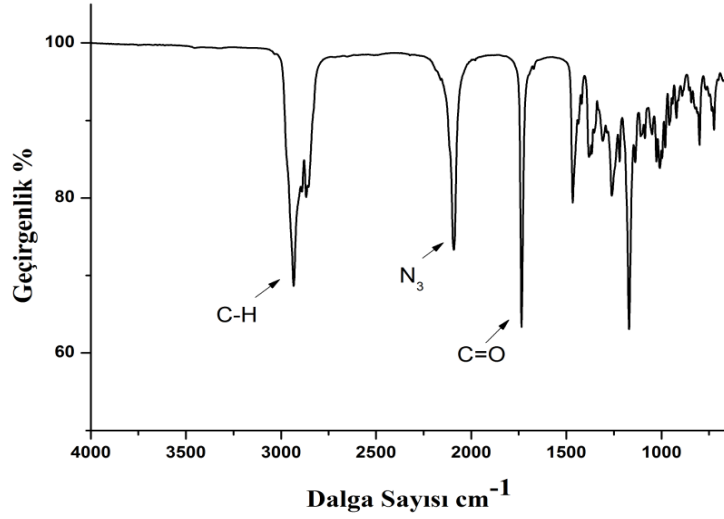
atomuna bağılı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=3.24$ ppm'de görülen pik 8-bromooktanoik asit'den gelen H_d protonlarına ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) aittir. H_c ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) protonları $\delta=2.27$ görülmektedir. Kolesterol'e ait H_e , H_h , H_g , H_f protonları ise spektrumda sırası ile $\delta=1.02$, 0.98 , 0.86 , 0.67 ppm'de görülmektedirler. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm'de görülen pik CDCl_3 çözücü pikidir. H_a , H_b ve H_e protonlarının integral oranları alındığında, 1.00 ; 0.98 ve 1.92 verileri elde edildi. Bu verilere dayanarak, kolesterol'ün tamamen azitlendiği görüldü.



Şekil 3. 154.7- N_3 maddesinin ^1H NMR spektrumu

7- N_3 polimerine ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.155) incelendiğinde; 2863 ve 2936 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2089 cm^{-1} 'de görülen keskin pik azidür pikidir. Spektrumda 1733 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gerilme frekansına karşılık

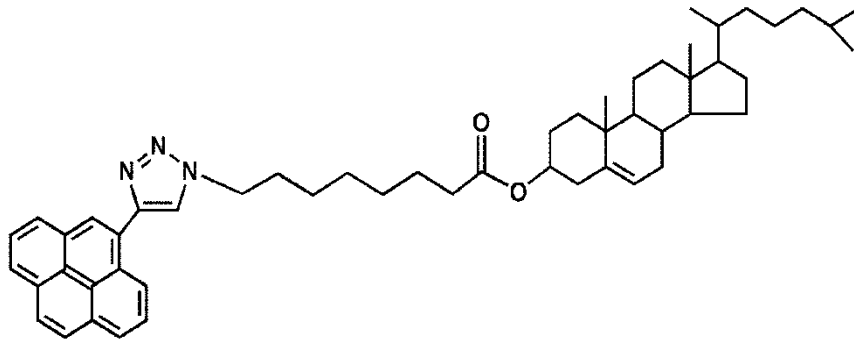
gelmektedir. 1256 ve 1465 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri 7- N_3 'ün beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.155. 7- N_3 maddesinin FT-IR spektrumu

3.3.6. 7-Pyr ürününün karakterizasyonu

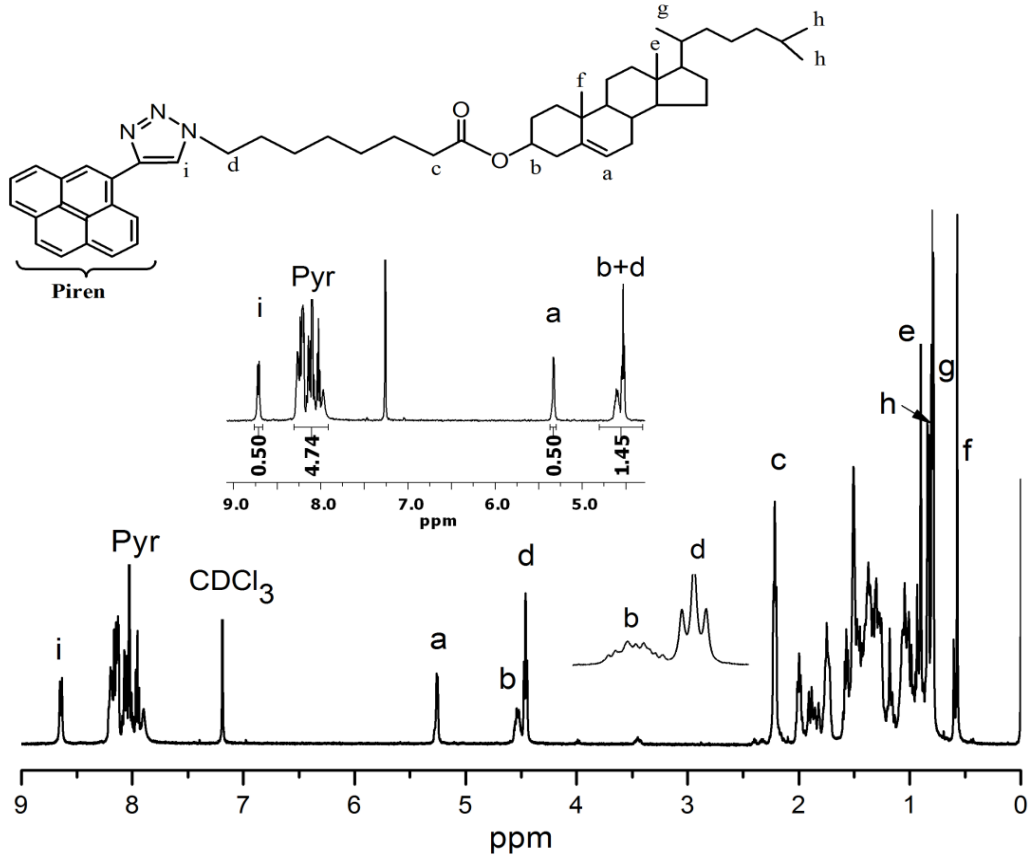
7- N_3 ile 1-etinil pirenin reaksiyonu oda sıcaklığında, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ve DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3.156).



Şekil 3.156. 7-Pyr maddesinin yapısı

7-Pyr ürününe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.157) incelendiğinde; sırasıyla $\delta=7.98\text{-}8.27$ ppm'lerde rezonans olan pikler piren molekülündeki protonlardan kaynaklanmaktadır. Triazol halkasında (C_2HN_3) bulunan metin protonu ise $\delta= 8.72$

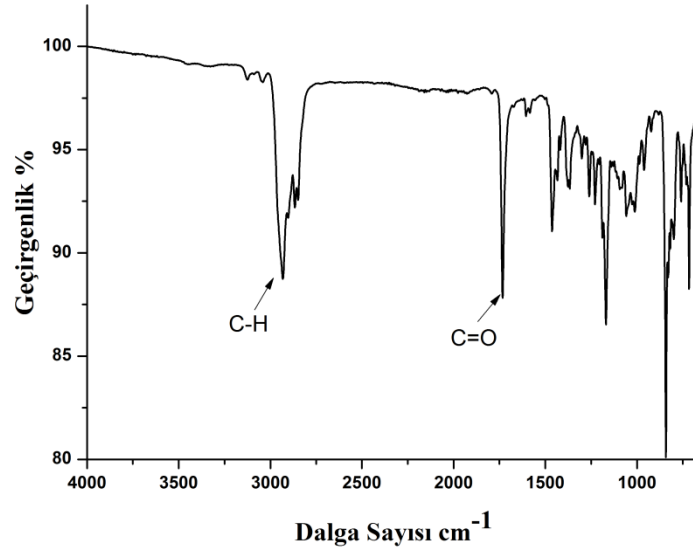
ppm’de NMR sinyali vermiştir. $\delta=5.33$ ppm’de görülen pikin kolesterol’deki çift bağa bağlı ($-C=CH-$) protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.61$ ppm’de gözlenen pikin kolesterol’deki 3 nolu karbon atomuna bağlı protondan kaynaklandığı görülmektedir. $\delta=4.53$ ppm’de görülen pik 8-bromodekanoik asitten gelen H_d protonlarına ($CO(CH_2)_6CH_2N_3$) aittir. H_c ($COCH_2(CH_2)_6N_3$) protonları $\delta=2.29$ ppm’de görülmektedirler. Kolesterol’e ait H_e , H_h , H_g , H_f protonları ise spektrumda sırası ile $\delta=0.97$, 0.91 , 0.88 , 0.64 ppm’de görülmektedirler. Spektrumda $\delta=7.26$ ppm’de görülen pik $CDCl_3$ çözücü pikidir. H_e , H_h ve piren molekülü protonlarının integral oranları alındığında 1.00; 0.57 ve 4.84 verileri elde edildi. Bu integral oranlarından kolesterolün yapısına piren molekülünün girdiği görüldü.



Şekil 3.157. 7-Pyr maddesinin 1H NMR spektrumu

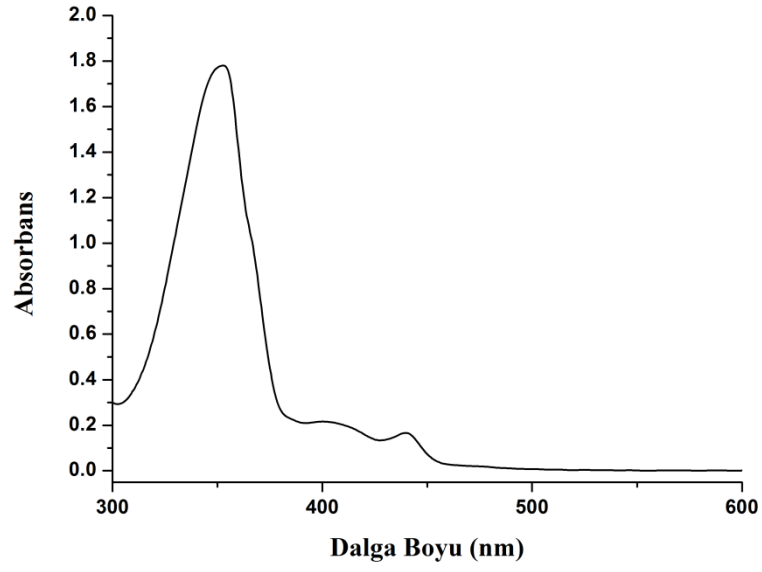
7-Pyr ürününe ait FT-IR spektrumu (Şekil 3.158) incelendiğinde; 2863 ve 2936 cm^{-1} ’de gözlenen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2089 cm^{-1} ’de görülen

keskin pik azidür pikidir. Spektrumda 1733 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ϵ -kaprolakton tekrar eden ünitelerindeki karbonil (C=O) gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1256 ve 1465 cm^{-1} 'de gözükmekte olan pikler ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CO-O gerilmelerinden dolayı meydana gelmektedir. Gözlenen FT-IR sinyalleri 7-Pyr'nin beklenen yapısı ile uyumluluk göstermektedir.



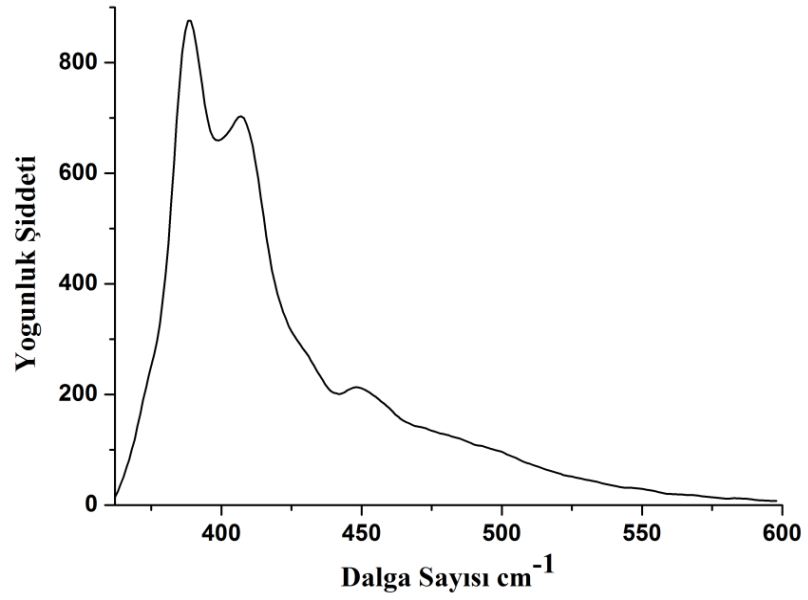
Şekil 3.158. 7-Pyr maddesinin FT-IR spektrumu

7-Pyr ürününün DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.159'da verildi. Elde edilen spektruma göre; $\sim 350\text{ nm}$, 402 nm ve 438 nm 'deki yayvan pikler temel haldeki piren-piren etkileşiminin ve MO ve MO^* geçişlerinin göstergesidir.



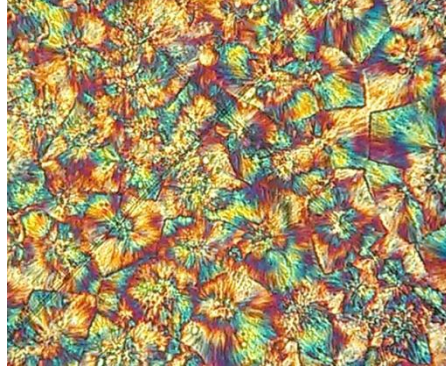
Şekil 3.159. 7-Pyr maddesinin UV-vis spektrumu

7-Pyr maddesinin DMF içerisindeki UV-vis spektrumu Şekil 3.160' da verildi. Elde edilen spektruma göre; ~360 ve ~450 nm'deki pikler piren molekülünün eksimer emisyon pikleridir. 1-Etil piren referans alındığında moleküle pirenin bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.160. 7-Pyr maddesinin floresan emisyon spektrumu

7-Pyr maddesinin polarize optik mikroskop'ta çekilen görüntüsü Şekil 3.161'de görülmektedir. Mikroskopta 7-Pyr'nin 140 °C'de eridiği, 57 °C'de sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.161'de 7-Pyr'nin oda sıcaklığında POM görüntüsü görülmektedir.

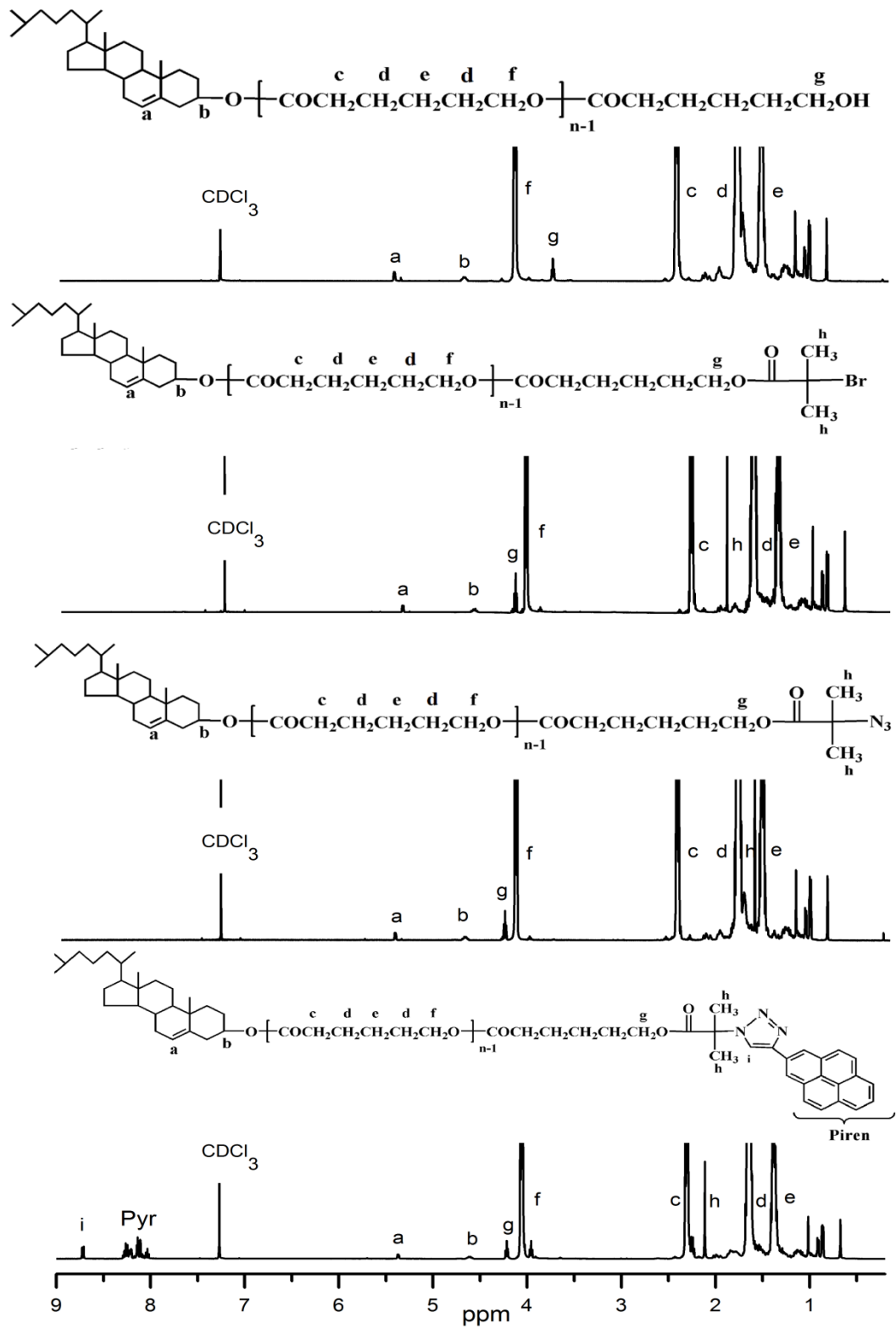


Şekil 3.161. 7-Pyr maddesinin oda sıcaklığında POM görüntüsü

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

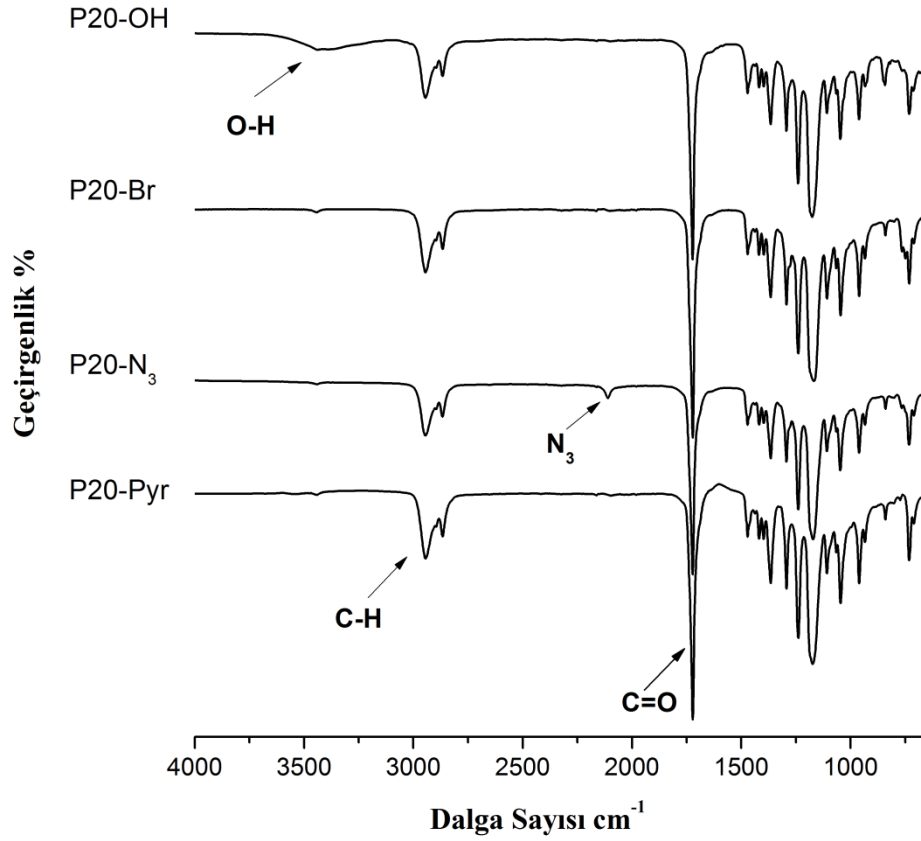
4.1. Kolesterol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

Sentezlenen farklı ϵ -kaprolakton birimlerine sahip kolesterol içeren tüm polimerlerin spektrumları Bölüm 3.1’de açıkça verildiğinden bu bölümde toplu özet gösterimi sadece P20 polimeri üzerinden yapıldı. P20 polimerlerine ait toplu NMR spektrumlarından (Şekil 4.1) elde edilen veriler incelendiğinde, kolesterol’den başlayan polimerizasyonun piren ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Ayrıca bu veriler Bölüm 3.1’de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



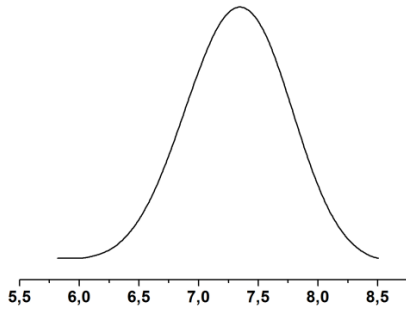
Şekil 4.1. P20 polimerlerinin toplu NMR spektrumu

P20 polimerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki (Şekil 4.2) karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bölüm 3.1’de spektrumlar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

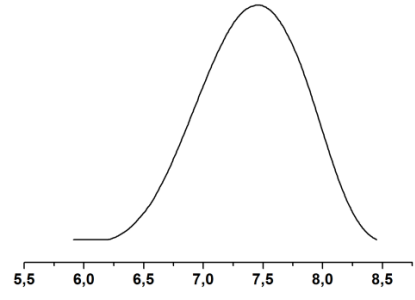


Şekil 4.2. P20 polimerlerinin toplu FT-IR spektrumu

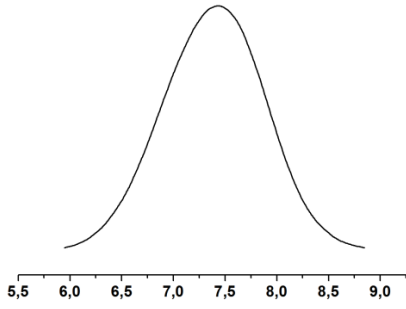
P20 polimerlerinin GPC kromatogramları Şekil 4.3’de verilmiştir. Kromatogramların monomodal olması P20 polimerlerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. Bölüm 3.1’de açıklanan kromatogramdan elde edilen verilerde PDI değerlerinin 1.27-1.51 aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca ¹H NMR’dan hesaplanan ortalama mol kütlesi ile GPC’den elde edilen ortalama mol kütlesi arasındaki farkın çok olması, GPC kalibrasyonunda kullanılan polistiren polimerinin hidrodinamik hacminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [57].



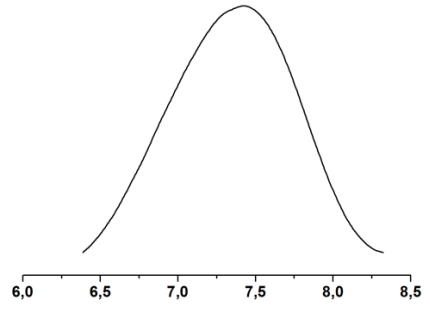
Alıkonma Hacmi ml
P20-OH



Alıkonma Hacmi ml
P20-Br



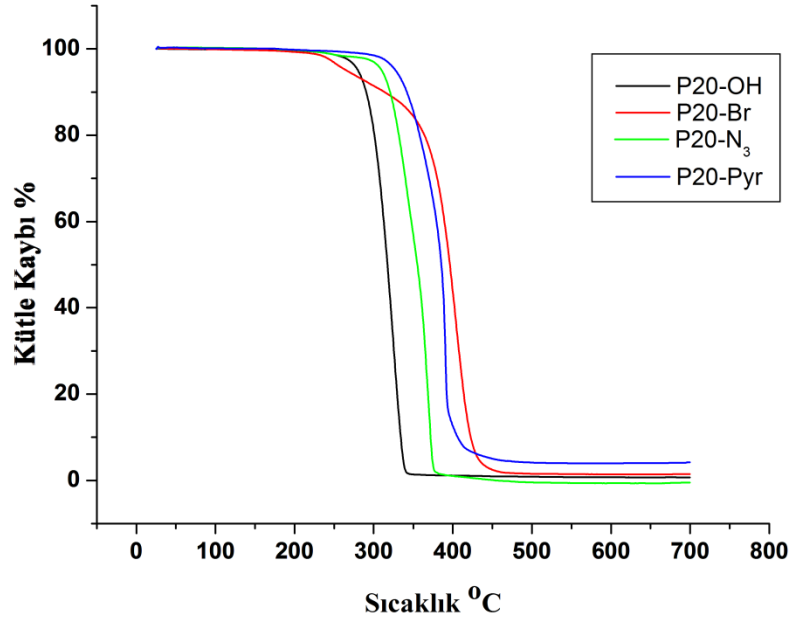
P20-N₃



P20-Pyr

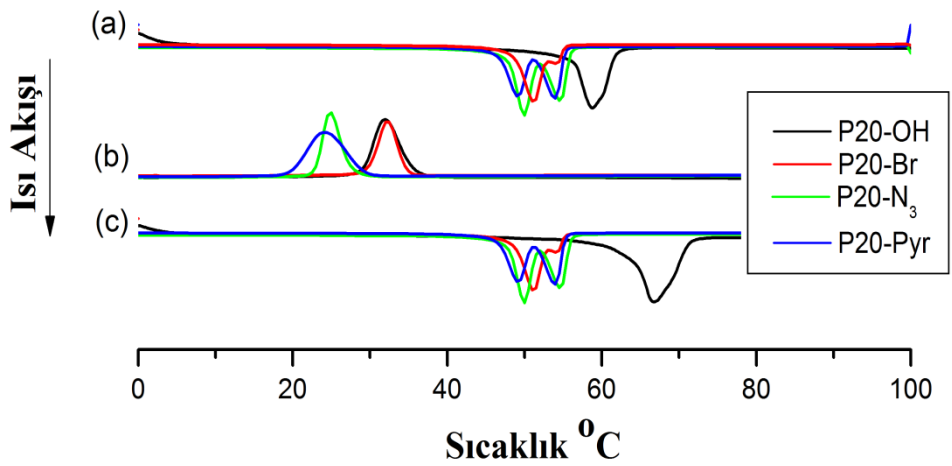
Şekil 4.3. P20 polimerlerinin toplu GPC kromatogramları

P20 polimerlerinin toplu TGA grafiği Şekil 4.4’de verilmiştir. P20-OH polimerinin yapısına –Br, -N₃ ve piren gruplarının girmesi termal kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir. P20 polimerlerinin ilk bozunma sıcaklıkları, son bozunma sıcaklıkları ve % kaçının bozunduğu Bölüm 3.1’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.4. P20 polimerlerinin toplu TGA gösterimi

P20 polimerlerinin ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ,üçüncü ısıtma (c) sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.5'te verilmiştir. P20-OH polimerinin yapısına -Br, -N₃ ve pirenin girmesi erime sıcaklıklarının düşmesine neden olmuştur. Ayrıca piren molekülünün P20-OH yapısına girmesiyle, polimerlerin füzyon entalpilerinin (ΔH_{m2}) ve kristallik (X_{c2}) değerlerinin düştüğü görülmüştür (Tablo 6.1).



Şekil 4.5. P20 polimerlerinin toplu DSC eğrileri gösterimi

Tablo 4.1. P20 polimerlerine ait DSC verileri

Polimerler	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{m2} \text{ (J/g)}$	$X_{c2} \text{ (\%)}$
P20-OH	58,85	90,79	65,03
P20-Br	58,13	82,64	59,19
P20-N3	53,00	79,5	59,94
P20-Pyr	49,5	75.98	54,42

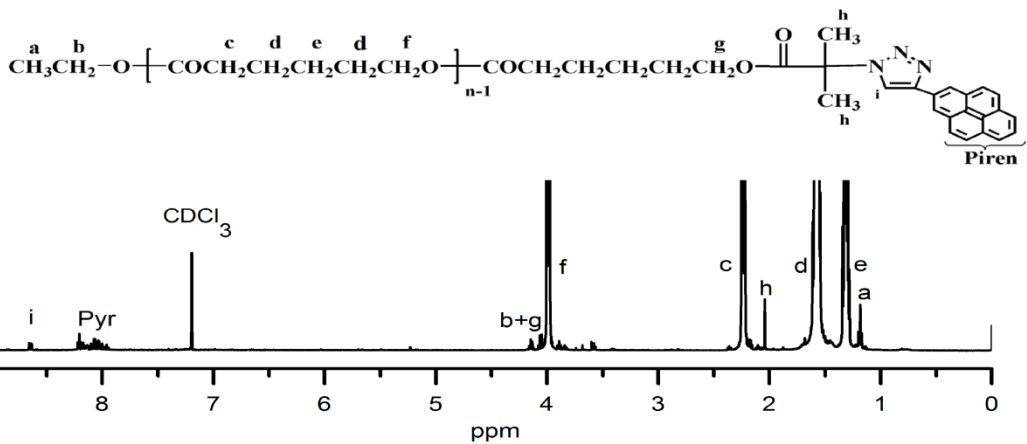
T_m ; polimerlerin 2.ısıtmadaki erimeye başladığı sıcaklık

ΔH_{m2} ; polimerlerin 2. Isıtmadaki füzyon entalpisi

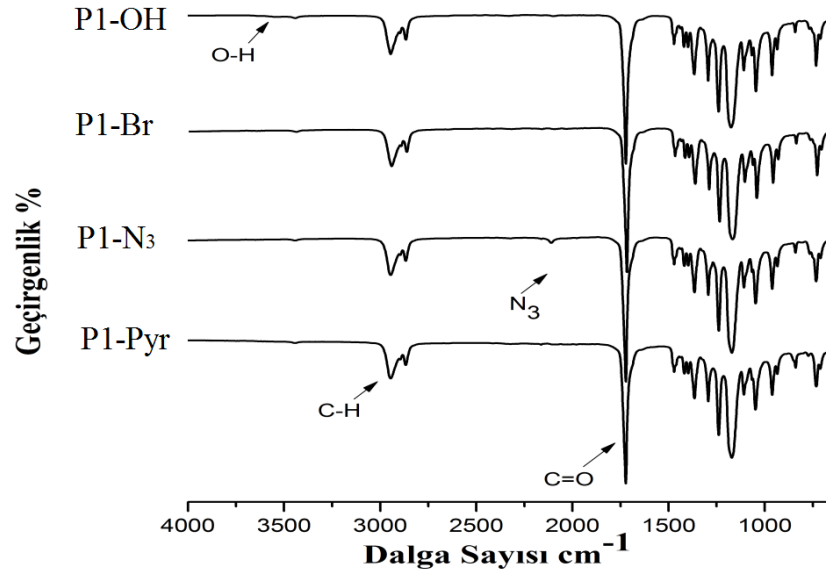
X_{c2} ; $\Delta H_{m2}/\Delta H_m^0$, ΔH_m^0 en iyi kristallenebilen PCL'nin füzyon entaipisidir. $\Delta H_m^0 = 193,6 \text{ J/g}$ [44]

4.2. Etanol ile Başlayan Polimerizasyonların Yorumlanması

P1 polimerlerine ait toplu NMR spektrumlarından (Şekil 4.6) elde edilen veriler incelendiğinde, etanol' den başlayan polimerizasyonun piren ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Ayrıca bu veriler Bölüm 3.1'de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

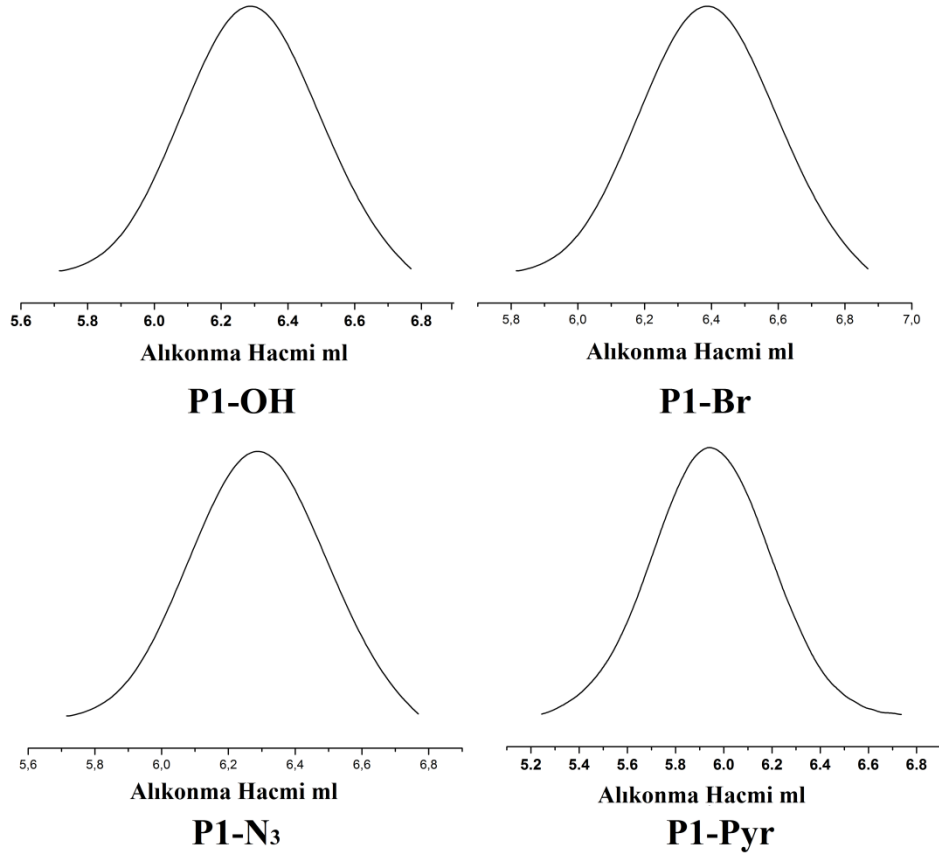


P1 polimerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki (Şekil 4.7) karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bölüm 3.1’de spektrumlar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



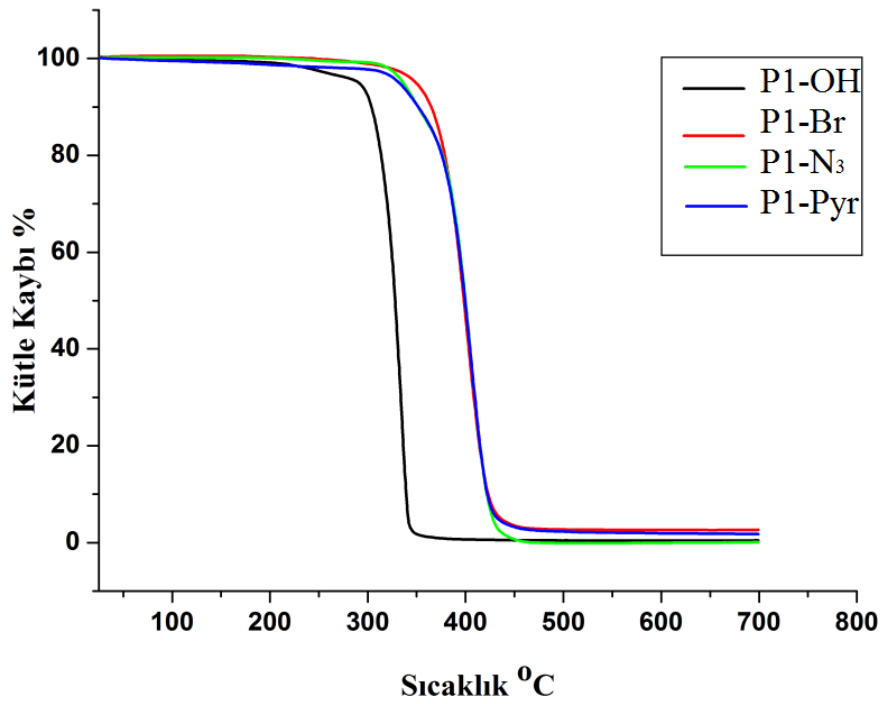
Şekil 4.7. P1 polimerlerinin toplu FT-IR spektrumu

P1 polimerlerinin GPC kromatogramları Şekil 4.8’de verilmiştir. Kromatogramların monomodal olması P1 polimerlerinin homopolimer olduğunu göstermektedir. 3.1’de açıklanan kromatogramdan elde edilen verilerde PDI değerlerinin 1.26-1.82 aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca ¹H NMR’dan hesaplanan ortalama mol kütlesi ile GPC’den elde edilen ortalama mol kütlesi arasındaki farkın çok olması, GPC kalibrasyonunda kullanılan polistiren polimerinin hidrodinamik hacminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [57].



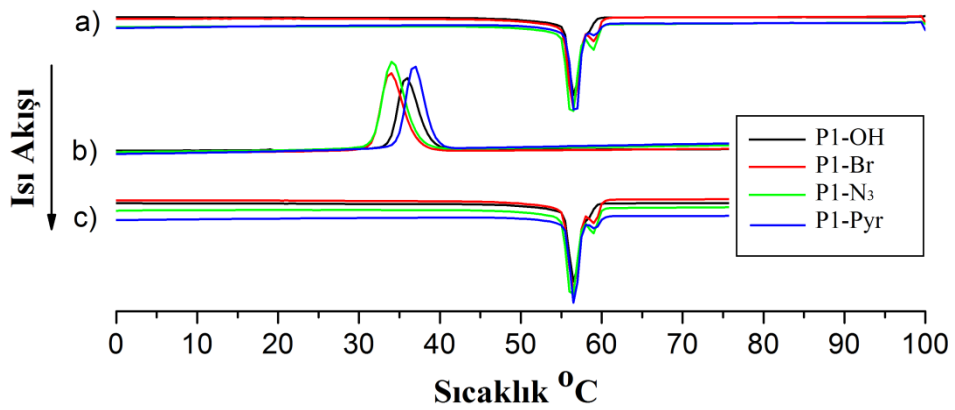
Şekil 4.8. P1 polimerlerinin toplu GPC kromatogramları

P1 polimerlerinin toplu TGA grafiği Şekil 4.9’da verilmiştir. P1-OH polimerinin yapısına –Br, -N₃ ve piren gruplarının girmesi termal kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir. P6 polimerlerinin ilk bozunma sıcaklıkları, son bozunma sıcaklıkları ve % kaçının bozunduğu Bölüm 3.1’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.9. P1 polimerlerinin tolu TGA gösterimi

P1 polimerlerinin ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. P1-OH polimerinin yapısına -Br, -N₃ ve pirenin girmesi erime sıcaklıklarında çok farklı bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ancak piren molekülünün P1-OH yapısına girmesiyle, polimerlerin füzyon entalpilerinin (ΔH_{m2}) ve kristallik (X_{c2}) değerlerinin düştüğü görülmüştür (Tablo 4.2).



Şekil 4.10. P1 polimerlerinin toplu DSC eğrileri

Tablo 4.2. P1 polimerlerine ait DSC verileri

Polimerler	T _m (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	X _{c2} (%)
P1-OH	56,5	92,32	66,13
P1-Br	56,5	86,16	61,71
P1-N3	56,23	85,42	61,18
P1-Pyr	57	77,48	55,50

T_m: polimerlerin 2. ısıtmada erimeye başladığı sıcaklık

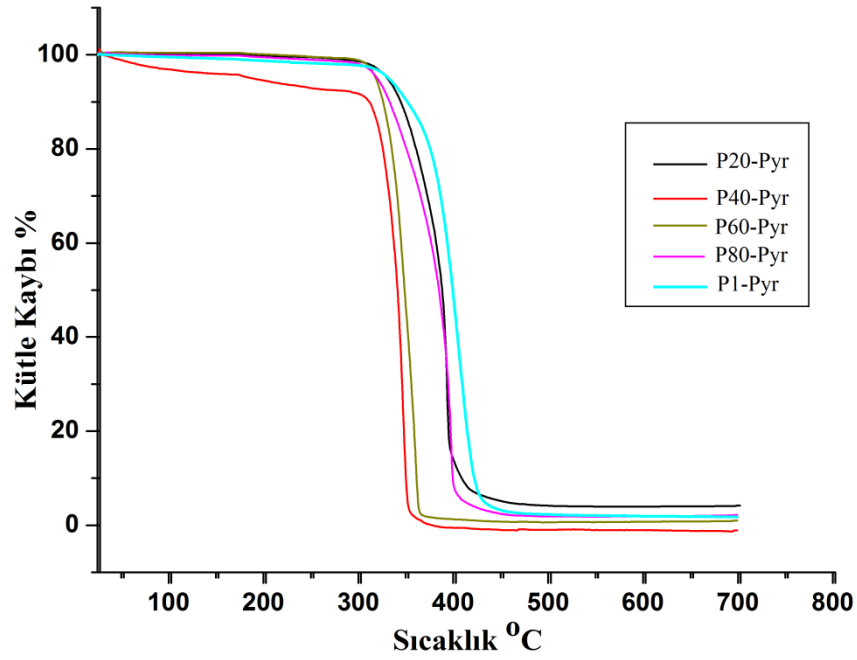
ΔH_{m2} : polimerlerin 2. Isıtmadaki füzyon entalpisi

X_{c2}; $\Delta H_{m2}/\Delta H_m^0$, ΔH_m^0 en iyi kristallenebilen PCL'nin füzyon entaipisidir. $\Delta H_m^0 = 193,6$ J/g [44]

4.3. Kolesterol ve Piren Taşıyan Polimerizasyonların Yorumlanması

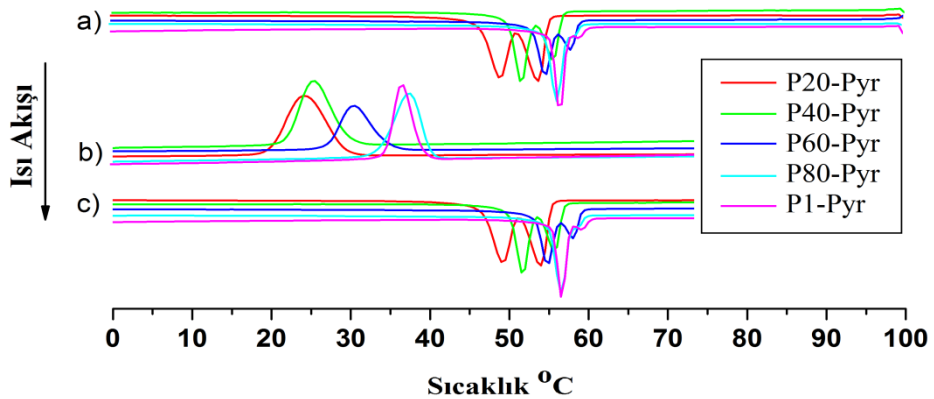
P20, P40, P60, P80 polimerlerine ait toplu NMR spektrumlarından (Bölüm 3.1.) elde edilen veriler incelendiğinde, kolesterol'den başlayan polimerizasyonların piren ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir.

P20-Pyr, P40-Pyr, P60-Pyr, P80-Pyr ve P1-Pyr polimerlerinin toplu TGA grafiği Şekil 4.11'de görülmektedir. Piren gruplarının girmesi ile polimerlerin gösterdikleri termal kararlılık gözlenmiştir. Tüm polimerlerinin ilk bozunma sıcaklıkları, son bozunma sıcaklıkları ve % kaçının bozunduğu Bölüm 3.1'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde kolesterol bağlı olmayan lineer polimerin termal kararlılığı en yüksek iken, kolesterol bağlı polimerlerde ise termal kararlılık tekrarlanan kaprolakton birim sayısı arttıkça artmıştır.



Şekil 4.11. Piren bağlı tüm polimerlerin toplu TGA gösterimi

P20-Pyr, P40-Pyr, P60-Pyr, P80-Pyr ve P1-Pyr polimerlerinin toplu ikinci ısıtma (a), ikinci soğutma (b) ve üçüncü ısıtma (c) sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.12’te verilmiştir. Kolesterol içeren piren uçlu tüm polimerlerin erime noktası (T_m), kristallik (X_{c2}) ve füzyon entalpi (ΔH_{m2}) değerleri lineer polimerden düşüktür. Bunun sebebi, kolesterolün zincir hareketini sınırlandırmasından dolayıdır. Diğer yandan kaprolakton birim sayısı arttıkça polimerlerin erime noktaları ve kristalliklerin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.12. Tüm polimerlerin toplu DSC eğrileri

Tablo 4.3. Tüm polimerlerin toplu DSC eğrileri

Polimerler	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{m2} \text{ (J/g)}$	$X_{c2} \text{ (\%)}$
P20-Pyr	49,5	75,98	54,42
P40-Pyr	52	76,89	55,07
P60-Pyr	55	76,26	54,62
P80-Pyr	56	103,38	74,05
P1-Pyr	57	77,48	55,50

T_m ; polimerlerin 2. ısıtmada erimeye başladığı sıcaklık

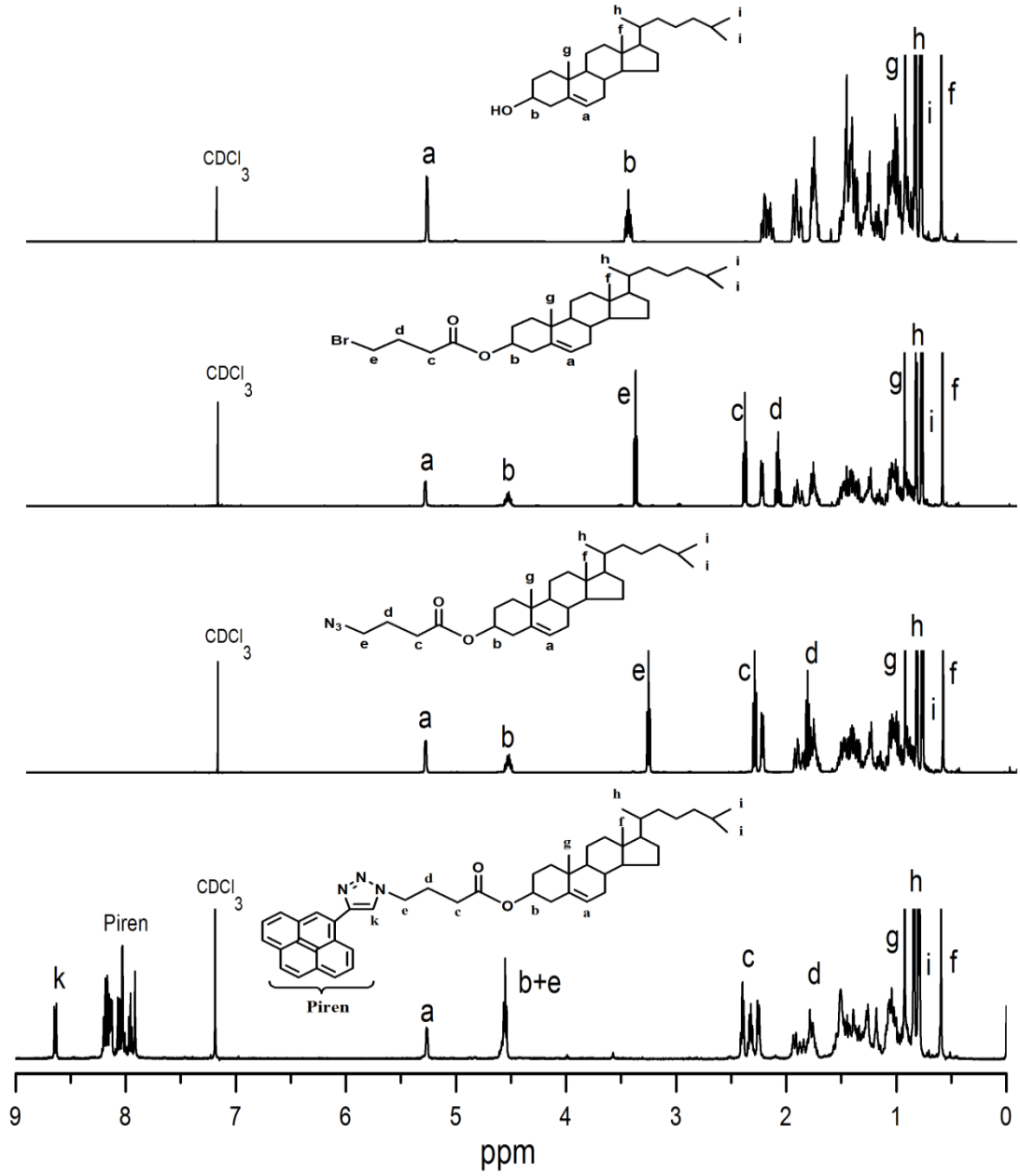
ΔH_{m2} ; polimerlerin 2. ısıtmadaki füzyon entalpisi

X_{c2} ; $\Delta H_{m2}/\Delta H_m^0$, ΔH_m^0 en iyi kristallenebilen PCL'nin füzyon entalpisi. $\Delta H_m^0 = 193,6 \text{ J/g}$ [44]

4.4. Kolesterol ile Başlayan Piren Bağlı Ürünlerin Yorumlanması

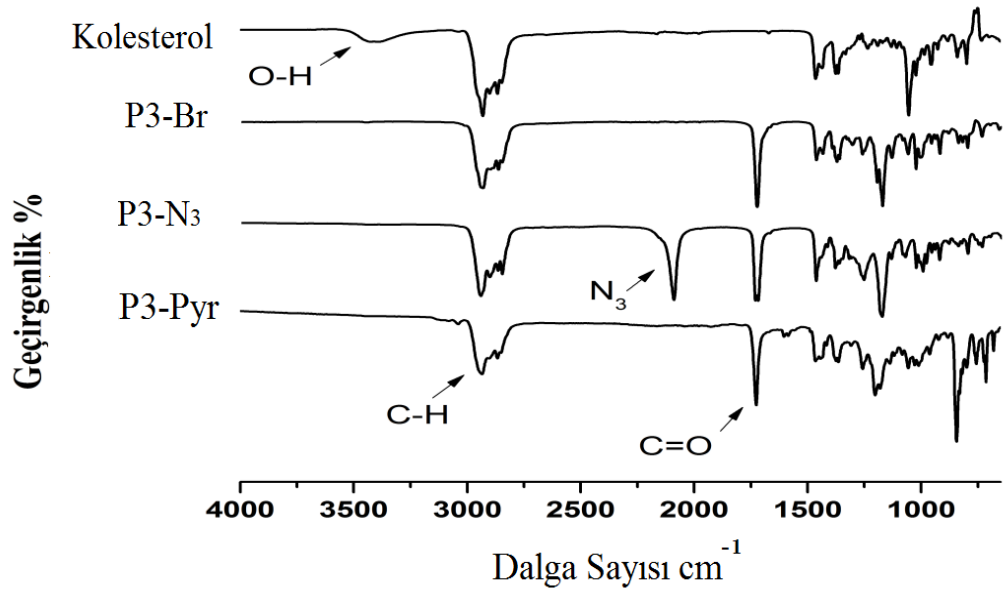
4.4.1. 3 ürünlerinin yorumlanması

3 maddelerine ait toplu NMR spektrumlarından (Şekil 4.13) elde edilen veriler incelendiğinde, kolesterol'den başlayan reaksiyonun piren ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Ayrıca bu veriler Bölüm 3.1'de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.13. 3 ürünlerine ait toplu ^1H NMR spektrumları

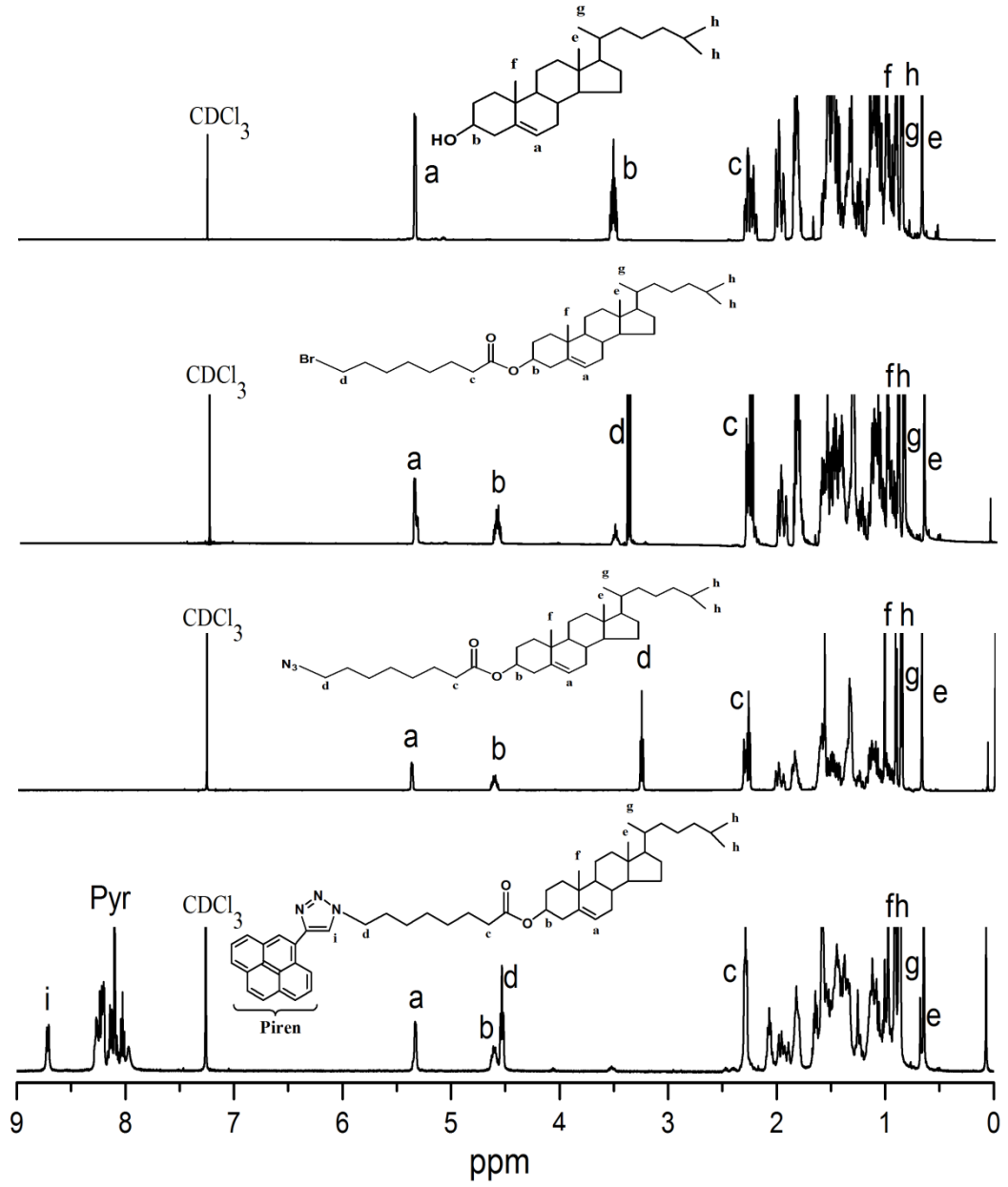
3 ürünlerine ait FT-IR spektrumlarındaki (Şekil 4.14) karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bölüm 3.1’de spektrumlar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.14. 3 ürününe ait FTIR spektrumları

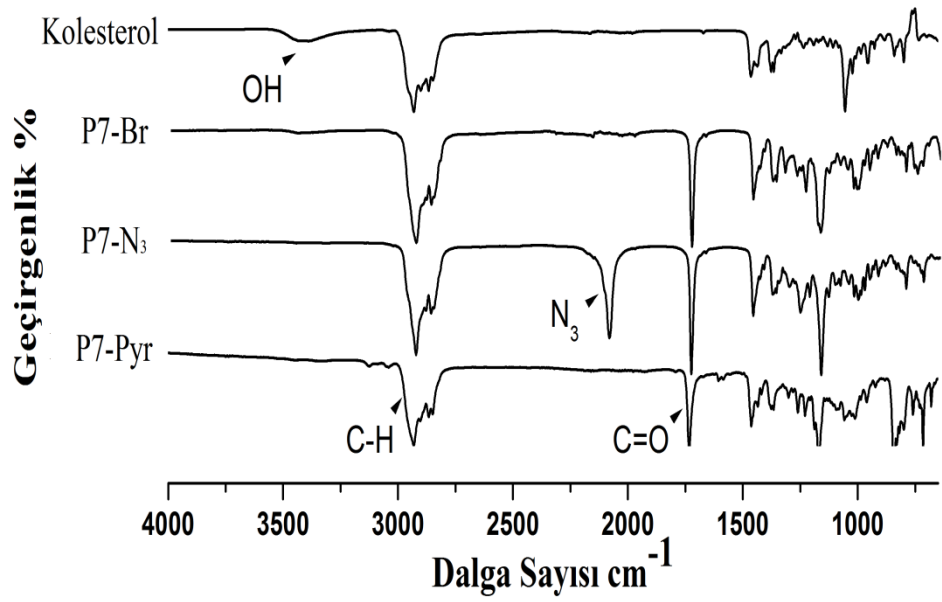
4.4.2. 7 ürünlerinin yorumlanması

7 maddelerine ait toplu NMR spektrumlarından (Şekil 4.15) elde edilen veriler incelendiğinde, kolesterol' den başlayan reaksiyonun piren ile başarıyla sonlandırıldığını görülmektedir. Ayrıca bu veriler Bölüm 3.1'de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.15. 7 ürünlerine ait toplu ^1H NMR spektrumları gösterimi

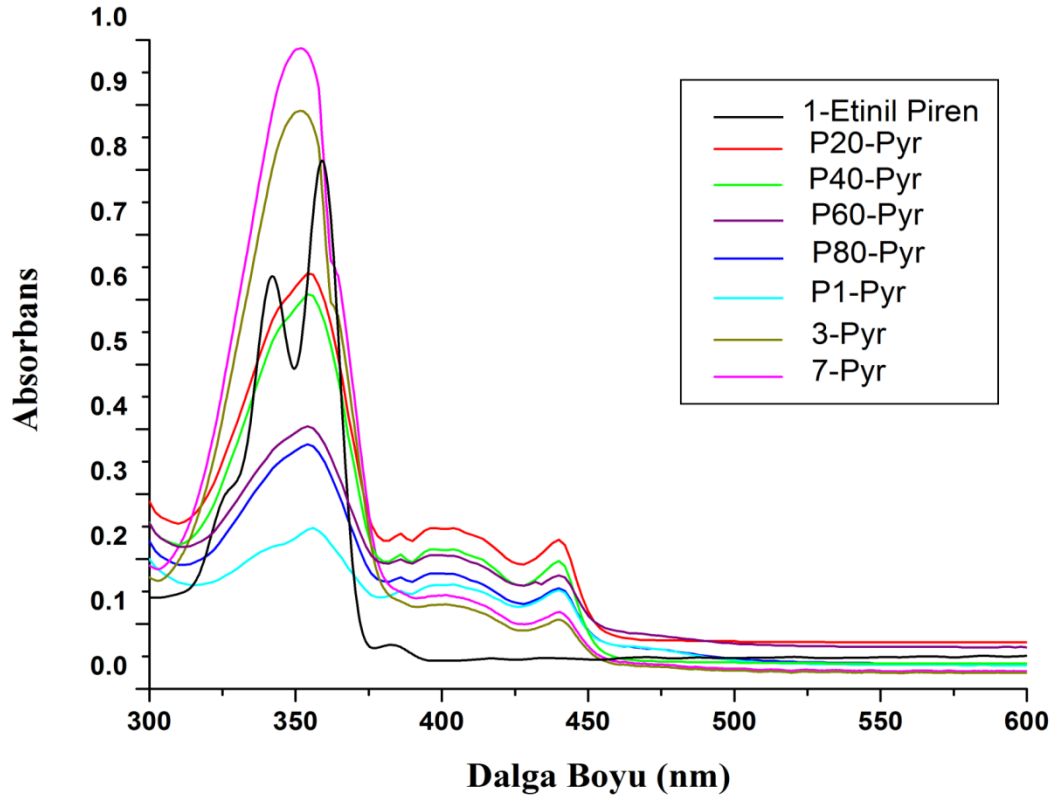
7 polimerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki (Şekil 4.16) karakteristik pikler polimerlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bölüm 3.1’de spektrumlar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.16. 7 ürünlerine ait toplu FTIR spektrumları

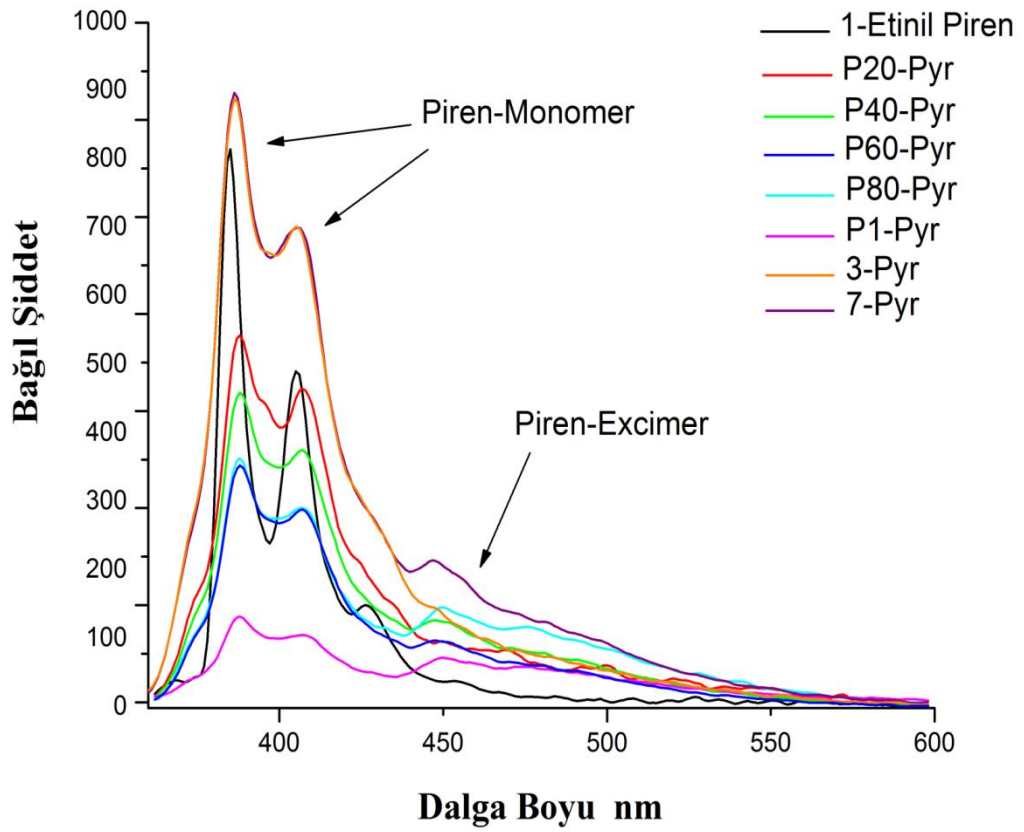
4.5. Kolesterol ile Başlayan Piren Bağlı Ürünlerin Yorumlanması

Piren molekülü ile sonlandırılmış polimerlerin ve diğer ürünlerin DMF içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda alınan toplu UV-vis spektrumları Şekil 4.17’de görülmektedir. Spektrumlar alınırken 1-etinil piren molekülünün UV-vis spektrumu referans olarak alınmıştır. Piren uç fonksiyonlu ürünler 300 nm’nin üstünde keskin ve yayvan piren absorpsiyon pikleri vermişlerdir. Bu temel haldeki piren-piren ilişkisinin açık bir göstergesidir. Elde edilen veriler doğrultusunda polimerlere ve kolesterol türevi diğer maddelere piren molekülünün bağlandığı görülmüştür.



Şekil 4.17. Piren ve kolesterol içeren ürünlerin toplu UV-vis spektrumları

Piren ile fonksiyonlandırılmış tüm maddelerin 1-etinil piren referansında toplu emisyon spektrumları Şekil 4.18’de verilmektedir. 1-etinil piren karakteristik piren monomer emisyonları sergilerken diğer piren bağlı ürünlerde 460 nm civarında eksimer emisyon pikleride gözlenmektedir. Bu durum temel halde bulunan (dinamik eksimer) piren parçaları ve dimerik türler (statik eksimer oluşumu)ile uyarılmış piren parçaları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.



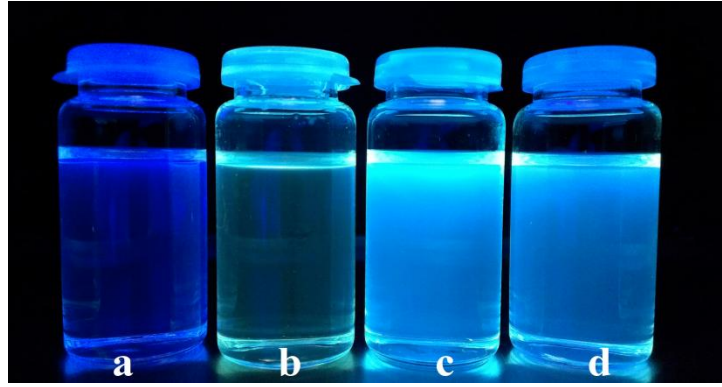
Şekil 4.18. Piren ve kolesterol içeren ürünlerin floresans-emisyon spektrumu

Bölüm 3.1’ de detaylı bir şekilde incelenen polimerlerin ^1H -NMR, GPC, TGA, DSC dataları. Şekil 4.19’da oda koşullarında azid fonksiyonel uçlu polimer, 1-etinil piren ve piren fonksiyonel uç grununa sahip P20 polimerinin renk gösterimleri görülmektedir.



Şekil 4. 19. Oda koşullarında renk gösterimi

Şekil 4.20’de (a) reaksiyona girmemiş seyreltik (10^{-5} M), (b) konsantre pirenin (5×10^{-3}), (c) piren fonksiyonel uca sahip polimer (10^{-5} M) ve (d) piren bağlı kolesterol türevinin (10^{-5} M) DMF içindeki çözeltilerinin, 365 nm ışınlanmada UV lamba altındaki floresan özellikleri görsel olarak verilmektedir. Seyreltilmiş konsantrasyondaki pirende (10^{-5} M) monomer emisyonu gözlenirken, tam tersine konsantre piren, piren içeren polimer ve yine piren bağlı kolesterol türevi maddenin DMF içindeki çözeltilerinde uyarılmış haldeki piren molekülleri ile temel halde bulunan piren molekülleri arasındaki etkileşiminden dolayı eksimer oluşum söz konusudur ve bu oluşum mavi emisyon ile gözlenmektedir [62].



Şekil 4.20. a) Seyreltik piren, b) Konsantre piren, c) P20-Pyr, d) 3-Pyr’ nin UV lamba altında görünüşleri

$^1\text{H-NMR}$ ve GPC’den hesaplanan ortalama mol kütlelerinin farklı olması, GPC’nin kalibrasyonu için kullanılan polistirenin hidrodinamik hacminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte polimerlerin kromatogramlarının monomodal olması bir homopolimer olduğunu ve polidispersitelerinin birbirlerine yakın olduğunu (1.27-1.94) gösterdi.

Termal davranışları DSC ve TGA ile belirlendi. Kolesterol içeren polimerde ϵ -kaprolakton birim sayısının artması ile kristalinitenin arttığı gözlemlendi. Diğer taraftan etanolden başlayarak sentezlenen kolesterol bağlı olmayan lineer polimerde kristalinite daha yüksektir. Bunun nedeni polimerlere bağlı olan kolesterol ucun polimer zincirinin hareket esnekliğini azaltmasından kaynaklanmadır. Kaprolakton birim sayısının artması ile kolesterolün zincir hareketlerini zorlanması azalmakta ve

polimerlerin kristalinitesinde artış gözlenmektedir. Son polimerlerin hem ikinci erime sıcaklığında (T_{m2}), hemde kristalinitelerindeki (X_{c2}) sıralama: P80-Pyr> P60-Pyr> P40-Pyr> P20-Pyr olduğu görüldü.

Termal bozunma davranışlarının birbirlerine yakın olduğu görüldü. Kolesterol içermeyen lineer polimerin termal kararlılığının en fazla olduğu görüldü.

Polimerlerin POM altında çekilen görüntüleri Bölüm 3.1’de görülmektedir. POM görüntülerinden kolesterol içeren polimerlerin ve kolesterol türevi diğer ürünlerin sıvı kristal özellik gösterdiği görülmektedir. Ancak kolesterol içermeyen piren bağlı lineer polimerde ise sıvı kristal özellik gözlenmemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Onat T., *Biyokimyaya Giriş*, 1st ed., Palme Yayıncılık, Ankara, 2006.
- [2] Abduljabbar H., *Steroids-Clinical Aspect*, In Tech, Croatia, 2011.
- [3] Uyanık C., *Stereochemical Studies in the Steroids Series*, Doctoral Thesis, University of Sussex, 1997, 161-170.
- [4] Lednicer D., *Steroids Chemistry at a Glance*, Wiley, Chichester, 2001.
- [5] Kirk D. N., Hartshorn M. P., *Steroid Reaction Mechanism*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [6] Nelson D. L., Cox M. M., Steroidler, Editörler: Nedret K., *Lehninger Biyokimyanın İlkeleri*, Ankara, 306-335, 2005.
- [7] Champe P. C., Harvey R. A., Editörler: Tokullugil A., Gür E., *Lippincott's Illustrated reviews serisinden Biyokimya*, 2nd ed., Nobel Yayıncılık, İstanbul, 1997.
- [8] Murray R., Grammer D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W., Editörler: Dikmen N., Özgünen T., *Harper Biyokimya*, Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul, 2004.
- [9] Blossey E. C., Cannon R. G., Ford W. T., Periyasamy M., Mohanraj S., *Synthesis reactions and ¹³C FT NMR spectroscopy of polymer bound steroids*, J. Org. Chem., 1990, 55, 4664-4668.
- [10] Moss G. P., Nomenclature of Steroids, *Pure And Applied Chemistry*, 1989, **61**, 1783-1882.
- [11] Benrebouh A., Zhang Y. H., Zhu X. X., Hydrophilic polymethacrylates containig cholic acid-ethylene glycol derivatives as pendant groups, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**, 685-690.
- [12] Kricheldorf H. R., Synthesis and application of polylactide, *Chemosphere*, 2001, **43**, 49-54.
- [13] Bui B. T. S., Merlier F., Haupt K., Toward the use of a molecularly imprinted polymer in doping analysis, selective preconcentration and analysis of testosterone and epitestosterone in human urine, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 4220-4427.
- [14] Yu L., Zhang J., Synthesis and characterization of novel cholesterol derivatives with or without spacer, *Journal of Molecular Structure*, 2012, **1012**, 12-16.
- [15] Klok H. A., Hwang J. J., Iyer S. N., Stupp S. I., Cholesteryl-(L-Lactic Acid) Building Blocks for Self-Assembling Biomaterials, *Macromolecules*, 2002, **35**, 746-759.
- [16] Yuxiang Z., Briand Y. Z., Sharma N., Ahn S., Kasi R. M., Polymers Comprising Cholesterol: Synthesis, Self-Assembly and Applications, *Materials*, 2009, **2**, 636-660.
- [17] Solomons G. T. W., Craig B. F., *Solomons & Fryhle Organic Chemistry*, 8th ed., Wiley, United States of America, 2003.
- [18] Senkan S., Castaldi M., "Combustion" in *Ullmann's Encyclopedia of Industial Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2003.

- [19] Bohne C., Barra M., Boch R., Abuin E. B., Scaiano J. C., Excited triplet states as probes in organized systems. An overview of recent results, *J. Photochem. Photobiol*, 1992, **65**, 249-265.
- [20] Fossum R. D., Fox M. A., Dual exciplex formation and photo induced electron transfer in pyrene end-labeled polynorbonenes, *J. Phys. Chem. B.*, 1997, **101**, 6384-6393.
- [21] Winnik F. M., Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 587-614.
- [22] Jin L., Bower C., Zhou O., Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 1197-1208.
- [23] Schadler L. S., Giannaris S. C., Ajayan P. M., Load transfer in carbon epoxy composites, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 3842-3849.
- [24] Bower C., Rosen R., Jin L., Han J., Zhou O., Deformation of carbon nanotubes in nanotube polymer composites, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 3317-3326.
- [25] Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., Chemistry of carbon nanotubes, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1105-1108.
- [26] Moniruzzaman M., Winey K. I., Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5194-5201.
- [27] Journet C., Maser W. K., Bernier P., Loiseau A., Chappelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J. E., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc technique, *Nature*, 1997, **388**, 756-763.
- [28] Hu J. J., Feng X., Seto N., Do J. H., Zheng X., Tao Z., Yamato T., Synthesis , structural and spectral properties of diarylamino-functionalized pyrene derivatives via Buchwald Hartwig amination reaction, *Journal of Molecular Structure*, 2010, **1035**, 19-26.
- [29] Meuer S., Braun L., Schilling T., Zentel R., Alpha-pyrene polymer functionalized carbon nanotubes: Solubility, stability and depletion phenomena, *Polymer*, 2009, **50**, 154-160.
- [30] Morishita T., Matsushita M., Katagiri Y., Fukumori K., Synthesis and Properties of Macromer Grafted Polymers for Noncovalent Funtionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Carbon*, 2009, **47**, 2716-2726.
- [31] Bucsiöva L., Hrdlovi P., Chmela S., Spectral characteristics of fluorescence probes based on pyrene in solution and in polymer matrix, *Journal of Photochemistry and Photobiology A., Chemistry*, 2001, **143**, 59-68.
- [32] Stefan M., Lydia B., Rudolf Z., Pyrene containing polymers for the non-covalent functionalization of carbon nanotubes, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 1528-1535.
- [33] Imrie C. T., Karasz F. E., Multifunctional side-chain liquid crtstalline polymers containing pyrene, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1993, **14**, 351-357.
- [34] Yuan W. Z., Zhao Y., Mao H., Sun J. Z., Xu H. P., Jin J. K., Zheng Q., Tang B. Z., Electronic interactions and polymer effect in the functionalization and solvation of carbon nanotubes by pyrene and ferrocene containing poly(1-alkyne)s, *Macromolecules*, 2008, **41**, 701-707.

- [35] Yusa S., Kakimoto K., Yamamoto T., Morishima Y., Fluorescence studies of pyrene-labeled cholesterol bearing polymer films, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2001, **22**, 253-256.
- [36] Xu J., Tao L., Boyer C., Lowe A. B., Davis T. P., Facile Access to polymeric vesicular nanostructures: remarkable ω -end group effects in cholesterol and pyrene functional (co)polymers, *Macromolecules*, 2011, **44**, 299-312.
- [37] Ding L., Dominska M., Fang Y., Blanchard G. J., Fluorescence and electrochemistry studies of pyrene functionalized surface adlayers to probe the microenvironment formed by cholesterol, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6474-6713.
- [38] Liping D., Yu F., Blanchard G. J., Probing the Effects of Cholesterol on Pyrene-Functionalized Interfacial Adlayers, *Langmuir*, 2007, **23**, 11042-11050.
- [39] Mizusaki M., Yusa S., Kawanishi S., Morishimaa Y., Interaction of a pyrene-labeled cholesterol-bearing polyanion with surfactant micelles studied by fluorescence quenching, *Polymer*, 2002, **43**, 5865–5871.
- [40] Özkaz S., *Anorganik Kimya*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi Yayınları, Ankara, 1995.
- [41] Seymour R. B., Carraher C. E., *Polymer Chemistry*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1992.
- [42] George O., *Principles of Polymerization*, 4th ed., Wiley, United Kingdom, 2004.
- [43] Saçak M., *Polimer Kimyası*, 5. Baskı, Ankara, 2004.
- [44] Celik A., Kemikli N., Ozturk R., Muftuoglu A. E., Yilmaz F., Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer consisting of poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from an octa-functional porphyrine core, *React. Funct. Polym.*, 2009, **69**, 705-719.
- [45] Albertsson A. C., Varma I. K., Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applicants, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 1466-1486.
- [46] Gadzinowski M., Sosnowski S., Slomkowski S., Kinetics of the dispersion of ϵ -caprolactone initiated with diethylaluminum ethoxide, *Macromolecules*, 1996, **29**, 6404-6407.
- [47] Mecerreyes D., Jerome R., From living to controlled aluminium alkoxide mediated ring-opening polymerization of (di)lactones, a powerful tool for the macromolecular engineering of aliphatic polyesters, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 2581-2589.
- [48] Kafrawy A., Shalaby S. W., A new synthesis of 1,5-dioxepan-2-one, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1987, **25**, 2629-2631.
- [49] Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., Lewis acid catalyzed polymerization of l-lactide. Kinetic and mechanism of bulk polymerization, *Macromolecules*, 1992, **25**, 6419-6424.
- [50] Leenslag J. W., Pennings A. J., Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate, *Macromol. Chem.*, 1987, **188**, 1809-1814.

- [51] Kowalski A., Duda A., Penczek S., Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate, Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI–TOF Spectra, *Macromolecules*, 2000, **33**, 689-695.
- [52] Binder W. H., Kluger C., Azide-alkyne "click" reactions: applications in material science and organic synthesis, *Curr. Org. Chem.*, 2006, **10**, 1791-1815.
- [53] Huisgen R., Szeimies G., Moebius L., 1,3-Dipolar Cycloadditions. XXXII. Kinetics of the addition of Organic Azides to Carbon-carbon Multiple Bonds. *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 2494-2507.
- [54] Lwoski W., *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, 1984.
- [55] Gothelf K. V., Jorgensen K. A., Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 863-910.
- [56] Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem.*, 2004, **40**, 2004-2021.
- [57] Xue L., Agarwal U. S., Zhang M., Staal B. B. P., Muller A. H. E., Bailly C. M. E., Lemstra P., Synthesis and Direct Topology Visualization of High-Molecular-Weight Star PMMA, *Macromolecules*, 2005, **38**, 2093–2100.
- [58] Nagai A., Kamei Y., Wang X. S., Omura M., Sudo A., Nishida H., Kawamoto E., Endo T., Synthesis and crosslinking behavior of a novel linear polymer bearing 1,2,3-triazol and benzoxazine groups in the main chain by a step-growth click-coupling reaction, *J. Polym. Sci. Pol. Chem. A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 2316–2325.
- [59] Kiskan B., Yagci Y., Synthesis and characterization of naphthoxazine functional poly (3-caprolactone), *Polymer*, 2005, **46**, 25, 11690–11697.
- [60] Akiyama H., Mallia V., Tamaoki N., Synthesis, liquid-crystalline properties and photo-optical studies of photoresponsive oligomeric mesogens as dopants in a chiral glassy liquid crystal., *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 477-484.
- [61] Opsteen J. A., Van Hest J. C. M., Modular synthesis of block copolymers via cycloaddition of terminal azide and alkyne functionalized polymers, *Chem Commun.*, 2005, **1**, 57–59.
- [62] Gorur M., Yilmaz F., Kilic A., Sahin M. Z., Demirci A., Synthesis of pyrene end-capped A6 dendrimer and star polymer with phosphazene core via “click” chemistry, *J. Polym. Sci. Pol. Chem. A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 3193-3206.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Ardahan’da doğan Sevinç İLKAR, ilk ve ortaöğrenimini Gebze’de tamamladı. 2006 yılında Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitime başladı ve 2007 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı ve 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitime başladı ve 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca Roma La Sapienza Üniversitesinde Prof.Dr. Rinaldo Marini BETTOLO’nun laboratuvarında altı ay laboratuvar çalışmalarına katıldı ve Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde Prof.Dr. Cavit UYANIK danışmanlığında organik kimya alanında çalışmalar yaptı. Halen bu üniversitede araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.