

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUPRAMOLEKÜLER AĞ YAPILI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

MARUF HURŞİT DEMİREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA 2012

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum Supramoleküler Ağ Yapılı Polimerlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Maruf Hurşit DEMİREL

Tezin Başlığı : Supramoleküler Ağ Yapılı Polimerlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi

Tezi Hazırlayan : Maruf Hurşit DEMİREL

Sınav Tarihi : 06.07.2012

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SUPRAMOLEKÜLER AĞ YAPILI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

Maruf Hurşit Demirel

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

154 + xiii sayfa

2012

Danışman: Doç.Dr. Süleyman KÖYTEPE

Bu tezde özellikle terpiridin metal komplekslerinin bağlayıcı olarak kullanıldığı organik-inorganik hibrit polimerik yapıda birer koordinasyon bileşiği olan lineer ve ağ yapılı metalosupramoleküler polimerler hazırlanmıştır. Hazırlanan supramoleküler polimerlerde iki temel yapı bulunmaktadır. Bunlar: inorganik yapıyı oluşturan farklı gruplar ve organik yapıyı oluşturan terpiridin bağlayıcı üniteleridir. Bu supramoleküler polimerler, yapılarında bulundurdıkları metal (Co, Cu veya Sn) ve merkez atomlarına göre farklı özellikler içermektedirler. Ayrıca çalışmada hazırlanan bu supramoleküler polimerler kendiliğinden düzenlenme özellikleri sayesinde farklı uygulamalar için kullanılabilir. Hazırlanan polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal etkiler karşısındaki davranışları incelenmiş ve uyarı cevap özellikleri araştırılmıştır. Bu sayede belirlenmiş bir uyarı cevap özelliği ile hazırlanan supramoleküler polimerlerin öncelikle fotokromik alanı olmak üzere pek çok uygulama alanının önerilmesi amaçlanmaktadır.

ANAHTAR KELİMELE: Metalosupramoleküler polimerler, uyarı-cevap polimerleri, kendiliğinden düzenlenme, terpiridin, koordinasyon polimerleri.

ABSTRACT

Ms. C. Thesis

PREPARATION OF SUPRAMOLECULAR POLYMERS WITH NETWORK STRUCTURE, CHARACTERIZATION AND DEFINING APPLICATION AREAS

Maruf Hurşit Demirel

Inonu University
Graduate Scholl of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

154 + xiii pages

2012

Supervisor: Associate Prof.Dr. Süleyman KÖYTEPE

In this thesis specially metal complexes of terpyridine is used to bind with organic-inorganic hybrid polymer and synthesize linear and network metalosupramolecular polymers. It is two main structure in this supramolecular polymers. These are different groups which create inorganic structure and terpyridine binding units which create organic structure. This supramolecular polymers includes different properties with metals as Co, Cu or Sn and central atoms. Also this supramolecular polymers which prepare in this thesis with their self assembly property have gained new properties. Under electrochemical and chemical effect, behaviour of this polymers has been investigate and stimuli-responsive properties has been researched. So that firstly photochromic application and then many application of prepared polymers with a designated stimuli-responsive property has been aimed to offered.

KEYWORDS: Metallosupramolecular polymers, stimuli-responsive polymers, self assembly, terpyridine, coordination polymers.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana her türlü desteği veren, akademik hayatıma yön veren ve beni her yönüyle en iyi şekilde eğiten danışman hocam saygıdeğer Doç.Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye

Akademik hayata atılmamda ve bu çalışmamda büyük emeği olan, bölümümüz Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi saygıdeğer Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e bölümümüz Biyokimya Anabilim Dalı başkanı saygıdeğer Prof. Dr. İsmet YILMAZ'a

Tezimin deneysel aşamasında desteklerini esirgemeyen Dr. Aziz PAŞAHAN'a Arş.Gör. Sema VURAL'a Arş.Gör. Ali ERDOĞAN'a Arş.Gör. Olgun Mert KARATAŞ'a ve Arş.Gör. Sümeyya ALATAŞ'a

Çalışmalarım boyunca hep yanımda olan çalışma arkadaşlarım Büşra AKSOY'a Ayber YILDIRIM'a İlhan KÜÇÜK'e ve Mahmut Alper CENGİZ'e

Hayatımın her safhasında yanımda olan babam Beşir DEMİREL başta olmak üzere tüm AİLEM'e

Teşekkür ederim.

Bu çalışmamıza 110M751 nolu proje kapsamında ''Supramoleküler Ağ Yapılı Polimerlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi'' başlıklı ve 110T153 nolu proje kapsamında'' Yüzey İşlevsel Karbon Nanotüpler Kullanılarak Yeni Nesil Hibrit Polimerlerin Hazırlanması ve Yapı-Özellik İlişkilerinin Araştırılması'' başlıklı proje kapsamında verdiği destekten dolayı Tübitak'a

2011/121 nolu proje kapsamında verdiği destekten dolayı İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Supramoleküler Polimerler.....	6
2.2. Supramoleküler Polimerlerin Özellikleri.....	10
2.3. Supramoleküler Bileşiklerin Tarihçesi.....	12
2.4. Supramoleküler Polimer Çeşitleri.....	15
2.4.1. Hidrojen bağlı supramoleküler polimerler..	15
2.4.2. π - π etkileşimleri ile birbirine bağlı supramoleküler polimerler.....	17
2.4.3. Metallo-supramoleküler polimerler.....	20
2.5. Supramoleküler Polimerlerde Uyarı-Cevap Özelliği.....	24
2.6. Supramoleküler Polimerlerin Uygulama Alanları.....	25
2.7. Piridin Türevli Ligantlar.....	29
2.7.1. Bipiridinler.....	32
2.7.1.1. 2,2'-bipiridin'in konfigürasyonu.....	32
2.7.1.2. 2,2'-bipiridin ligantının sentez yöntemleri.....	32
2.7.1.3. 2,2'-bipiridin ligantının önemi ve uygulamaları.....	33
2.7.1.4. Bipiridin temelli supramoleküler polimerler.....	35
2.7.2. Fenantrolin ligantı.....	36
2.7.2.1. Fenantrolin ligantının konfigürasyonu.....	36
2.7.2.2. Fenantrolin ligantının sentez yöntemleri.....	37
2.7.2.3. Fenantrolin ligantının önemi ve uygulamaları.....	37
2.7.2.4. Fenantrolin temelli supramoleküler polimerler ve kordinasyon polimerleri...	38
2.7.3. Terpiridin ligantı.....	40
2.7.3.1. 2,2':6',2''-terpiridin'in konfigürasyonu.....	40
2.7.3.2. 2,2':6',2''-terpiridin ligantının sentez yöntemleri.....	42
2.7.3.3. 2,2':6',2''-terpiridin ligantının önemi ve uygulamaları.....	44
2.7.3.4. Terpiridin temelli supramoleküler polimerler ve kordinasyon polimerleri.....	45
2.8. Supramoleküler Polimerlerin Analiz Yöntemleri.....	46
2.8.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR).....	47
2.8.2. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR).....	50
2.8.3. Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	51
2.8.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	58
2.8.5. Termal analiz yöntemleri.....	60
2.9. Amaç.....	63
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	65
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler.....	65
3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	65
3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler.....	67
3.2. Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar.....	67
3.2.1. Reaktiflerin saflaştırılması.....	67

3.3.	Polimerler İçin Diğer Testler.....	68
3.3.1.	Polimerlerin çözünürlük testleri.....	68
3.3.2.	Polimerlerin viskozite ölçümü.....	68
3.3.3.	Polimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi ölçümleri.....	70
4.	ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	72
4.1.	Lineer Yapılı Metalosupramoleküllerin Sentezi.....	72
4.1.1.	Etilenglikol-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	73
4.1.2.	Polietilenglikol-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	74
4.1.3.	Hidrokinon-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	74
4.1.4.	BisfenolA-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	75
4.1.5.	Etilendiamin-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	77
4.1.6.	1,4-Fenilendiamin-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	78
4.1.7.	4,4'-Diaminodifenileter-terpiridin polimerinin ve farklı metallerle verdiği komplekslerin sentezi.....	79
4.2.	Ağ Yapılı Metalosupramoleküler Polimerlerinin Sentezi.....	80
4.2.1.	Polihebraloligomeriksilseskioksan-fenantrolin kalay(II) koordinasyon polimerinin elde edilmesi.....	80
4.2.1.1.	Kloro Fonksiyonel POSS Yapılarının Sentezi.....	80
4.2.1.2.	Bis(5-amino fenantrolin)kalay(II)'nin sentezlenmesi.....	81
4.2.1.3.	POSS-fenantrolin kalay(II) koordinasyon polimerinin sentezi.....	81
4.2.2.	Polihebraloligomeriksilseskioksan-Terpiridin Metal (II) kompleksinin elde edilmesi.....	82
4.2.2.1.	Amino Fonksiyonel POSS (POSS-(NH ₂) ₈) sentezi.....	82
4.2.2.2.	POSS-Terpiridin Metal (II) kompleksinin sentezi.....	83
4.2.3.	Multiwall Karbon nanotüp-terpiridin polimerinin elde edilmesi.....	84
4.2.4.	Fosfazen-fenantrolin kalay(II) koordinasyon polimerinin sentezi.....	85
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	87
5.1.	Lineer Yapılı Metalosupramoleküler Polimerlerin Karakterizasyonu.....	88
5.1.1.	Etilenglikol-terpiridin (EG-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	88
5.1.2.	Polietilenglikol-terpiridin (PEG-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	94
5.1.3.	Hidrokinon-terpiridin (HID-TER) polimerinin karakterizasyonu.....	99
5.1.4.	Bisfenol A-terpiridin (BFA-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	105
5.1.5.	Etilendiamin-terpiridin (ED-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	111
5.1.6.	1,4-Fenilendiamin-terpiridin (FD-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	117
5.1.7.	4,4'-Diaminodifenileter-terpiridin (DDE-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	123
5.2.	Ağ Yapılı Metalosupramoleküler Polimerlerin Karakterizasyonu.....	129
5.2.1.	Polihebraloligomeriksilseskioksan-fenantrolin kalay(II) koordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	129

5.2.1.1.	Kloro fonksiyonel POSS (POSS-Cl)'un karakterizasyonu.....	129
5.2.1.2.	Bis(5-amino fenantrolin)kalay(II)'nin karakterizasyonu.....	130
5.2.1.3.	POSS-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	132
5.2.2.	Polihedraloligomeriksilseskioksan-Terpiridin kalay (II) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	136
5.2.2.1.	Amino fonksiyonel POSS (POSS-(NH ₂) ₈) karakterizasyonu.....	136
5.2.2.2.	POSS-Terpiridin koordinasyon polimerlerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenesi.....	138
5.2.3.	Multiwall Karbon nanotüp-terpiridin koordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	142
5.2.4.	Fosfazen-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.....	144
5.3.	Sonuç ve Öneriler.....	145
6.	KAYNAKLAR.....	148
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	154

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Çeşitli supramolekül örnekleri.....	3
Şekil 1.2.	Metallo-supramoleküler polimerlerin ana bileşenleri ve bu bileşenlerin terpiridin temelli bir metalosupramolekül üzerinde gösterimi.....	4
Şekil 2.1.	Bir kovalent polimer (a) ve bir supramoleküler polimerin (b) şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2.	Hidrojen bağlı bileşikler.....	7
Şekil 2.3.	İkincil etkileşimler ile kurulmuş supramoleküler polimerler. a) Çoklu hidrojen bağı ve b) Metal-ligant birimlerinin oluşturduğu supramoleküler polimer örnekleri.....	9
Şekil 2.4.	Lineer yapıli supramoleküler polimerler (a) A-A ve B-B tipi, (b) A-B tipi ikincil etkileşimli supramoleküler polimerler, (c) ligant metal etkileşimli lineer supramoleküler polimerler.....	10
Şekil 2.5.	Kuvvetli ikincil etkileşimler ile farklı morfolojide yapıların eldesi.....	11
Şekil 2.6.	Ağ yapıli supramoleküler polimerler.....	11
Şekil 2.7.	Farklı taç eter yapıları.....	13
Şekil 2.8.	Supramoleküler polimerlerin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.9.	Çoklu hidrojen bağlarının kullanılarak supramoleküler yapının oluşumu	16
Şekil 2.10.	Sayanorik asit ve melamin temelli hidrojen bağıli bir supramoleküler polimer örneğı.....	17
Şekil 2.11.	Yönlendirilmiş Hidrojen bağları ile kurulmuş siklik peptit yapısında nanotüp.....	17
Şekil 2.12.	Moleküllerin artan derişimle yapı değışimi.....	18
Şekil 2.13.	İlk disk tipi sıvı kristal polimer örnekleri.....	19
Şekil 2.14.	π - π etkileşimine dayanan disk tipi sıvı kristal supramoleküler polimer örneğı.....	19
Şekil 2.15.	Kendi kendine düzenlenebilen metalosupramoleküler polimerlerin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.16.	Fe^{+2} terpiridin koordinasyonu ile kurulmuş metalosupramoleküler polimer.....	22
Şekil 2.17.	Kordinasyon oluşturabilen supramoleküler polimer örnekleri.....	23
Şekil 2.18.	Supramoleküler polimerlerde görülen uyarı-cevap örnekleri.....	25
Şekil 2.19.	Supramoleküler polimerlerin yapı özellikli ilişkisi.....	26
Şekil 2.20.	Ligant üzerindeki bağlanmaya bağıli olarak supramoleküler polimerin renginin değışmesi.....	27
Şekil 2.21.	İki fonksiyonel ligant monomer ile iki ve üç koordinasyon yapabilen iki farklı metal türünün aynı anda kullanılması ile mekanik, termo ve kimyasal uyarımlara cevap verebilen metalosupramoleküler yapılar elde edilmesi.....	28
Şekil 2.22.	Supramoleküler açma kapama devresi.....	28
Şekil 2.23.	Metal kordinasyonunda yaygın olarak kullanılan ligantlar ve yapıları.....	30
Şekil 2.24.	Piridine ait rezonans formülleri ve bağı uzunlukları.....	30
Şekil 2.25.	Piridin halkası içeren diğeri önemli ligantlar.....	31
Şekil 2.26.	Bipiridinin simetrik ve asimetrik izomerleri.....	32
Şekil 2.27.	Bipridinin metallerle oluşturabileceğı kompleks çeşitleri.....	34
Şekil 2.28.	Bipiridin ligantının farklı metaller ile etkileşimleri.....	34
Şekil 2.29.	Bipiridin temelli supramoleküler polimer ve kordinasyon polimer örnekleri.....	35
Şekil 2.30.	Fenantrolin ligantının düzlemsel yapısı.....	36

Şekil 2.31.	Fenantrolin sentez yöntemleri.....	37
Şekil 2.32.	Fenantrolin yapılı supramoleküler katanen molekülü.....	39
Şekil 2.33.	İlk metallosupramoleküler örneği.....	39
Şekil 2.34.	Terpiridindeki moleküler arası etkileşimin gösterimi.....	41
Şekil 2.35.	2-asetilpiridinden terpiridin sentezi.....	42
Şekil 2.36.	Asimetrik terpiridin sentez örneği.....	43
Şekil 2.37.	Tohda yöntemi ve Stille eşleşmesi yöntemi ile terpiridin sentezi.....	43
Şekil 2.38.	4-kloro terpiridinin ara ünitelerle bağlanmak üzere verdiği bazı tepkimeler.....	44
Şekil 2.39.	Terpiridin temelli supramoleküler polimer ve kordinasyon polimer örnekleri.....	46
Şekil 2.40.	Selüloz yapısı ve terpiridin ligantı bağlanmış yapılara ait FTIR spektrumları.....	49
Şekil 2.41.	Farklı metal tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan supramoleküler polimerler ile serbest ligandın FTIR spetrumları.....	50
Şekil 2.42.	Metal koordine ve serbest terpiridin ligantında NMR spetrumunun değişmesi.....	50
Şekil 2.43.	Molekül orbitallerinin bağlı enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler.....	53
Şekil 2.44.	Terpiridinin(0.5mM asetonitrilde) ve floroasetikasit(0.5mM) eklendikten sonraki spektrumu ve terpiridinin protonlanmış hali ile normal halinin dönüşümü.....	55
Şekil 2.45.	Farklı metallerin perklorathekzahidrat tuzlarıyla(0.5mM) terpiridinin(0.05 mM asetonitrilde) A: Demir B:Kobalt C:Nikel ve D:Çinko ile verdiği Uv-vis titrasyon eğrileri.....	56
Şekil 2.46.	Terpiridinin(0.05mM asetonitrilde) bakır(II)perklorathekzahidrat (0.5mM) ile verdiği Uv-vis titrasyon eğrileri.....	57
Şekil 2.47.	Fe (II) koordine supramoleküler polimerin uyarı cevap özelliklerinin zamana bağlı değişimi ve UV spektrumları.....	57
Şekil 2.48.	Ligant monomer ve metal koordinasyonu ile elde edilen yüksek molekül ağırlıklı supramoleküler polimere ait kromatogram.....	59
Şekil 2.49.	Ligant monomer ve metal koordinasyonu arasındaki reaksiyonun zamana bağlı olarak değişiminin GPC ile incelenmesi.....	59
Şekil 2.50.	Termal analiz eğrileri (termogramlar).....	61
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan GPC standartlarına ait kromatogramlar (1,0 mL/dk NMP akış hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklığı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmıştır).....	71
Şekil 4.1.	EG-TER polimerinin sentezi ve metal koordinasyon reaksiyonu.....	73
Şekil 4.2.	PEG-TER polimerinin sentezi ve metal koordinasyon reaksiyonu.....	74
Şekil 4.3.	HİD-TER polimerinin sentez reaksiyonu.....	75
Şekil 4.5.	BFA-TER polimerinin sentez reaksiyonu.....	76
Şekil 4.6.	ED-TER polimerinin sentez reaksiyonu.....	77
Şekil 4.7.	FD-TER polimerinin sentez reaksiyonu.....	78
Şekil 4.8.	DDE-TER polimerinin sentez reaksiyonu.....	79
Şekil 4.9.	Kloro fonksiyonel POSS yapılarının sentezi.....	81
Şekil 4.10.	Bis(5-aminofenantrolin)dikloro kalay(II) kompleksinin sentez reaksiyonu.....	81
Şekil 4.11.	POSS-FEN çapraz bağlı kordinasyon polimerinin sentez reaksiyonu.....	82
Şekil 4.12.	Tez kapsamında hazırlanan 4-aminofenantrolin Sn(II) kompleksi ağ yapılı supramoleküler polimer sentez şeması.....	82
Şekil 4.13.	Amino Fonksiyonel POSS Sentezi.....	83

Şekil 4.14.	POSS-terpiridin temelli supramoleküllerin sentezi.....	83
Şekil 4.15.	MWCNT-TER kordinasyon polimerinin sentez reaksiyonu.....	85
Şekil 4.16.	Oktafonksiyonel fosfazen sentezi.....	85
Şekil 4.17.	FOS-FEN çapraz bağlı kordinasyon polimerinin sentez reaksiyonu.....	86
Şekil 5.1.	Lineer ve ağ yapılı metalosupramoleküler polimerlerin düzenlenmesi.....	87
Şekil 5.2.	Metalosupramoleküler polimer sentezi.....	88
Şekil 5.3.	Etilen glikol, 4-kloroterpiridin ve EG-TER bileşiği için FTIR spektrumu	89
Şekil 5.4.	4-kloroterpiridin ve EG-TER bileşiği için NMR spektrumları.....	90
Şekil 5.5.	EG-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.....	91
Şekil 5.6.	EG-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	91
Şekil 5.7.	EG-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları	92
Şekil 5.8.	EG-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.....	93
Şekil 5.9.	EG-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (mavi) atom taraması SEM görüntüleri.....	93
Şekil 5.10.	EG-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına ait GPC kromatogramları.....	94
Şekil 5.11.	PEG, 4-kloroterpiridin ve PEG-TER bileşiği için FTIR spektrumu.....	95
Şekil 5.12.	PEG ve PEG-TER bileşiğinin NMR spektrumları.....	96
Şekil 5.13.	PEG-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	96
Şekil 5.14.	PEG-TER supramoleküler polimerinin Cu koordinasyonu ile NMR spektrumundaki değişim.....	97
Şekil 5.15.	PEG-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları.....	98
Şekil 5.16.	PEG-TER-Co bileşiği C ve Co atom taraması SEM görüntüleri.....	98
Şekil 5.17.	PEG-TER-Cu bileşiği C ve Cu atom taraması SEM görüntüleri.....	99
Şekil 5.18.	1,4-dihidroksibenzen, 4-kloroterpiridin ve HİD-TER bileşiği için FTIR spektrumu.....	100
Şekil 5.19.	1,4-dihidroksibenzen ve HİD-TER bileşiklerine ait NMR spektrumları....	101
Şekil 5.20.	HİD-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.....	102
Şekil 5.21.	HİD-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	103
Şekil 5.22.	HİD-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları.....	103
Şekil 5.23.	HİD-TER-Co bileşiği C ve Co atom taraması SEM görüntüleri.....	104
Şekil 5.24.	HİD-TER-Cu bileşiği C ve Cu atom taraması SEM görüntüleri.....	104
Şekil 5.25.	HİD-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (HİD-TER-Co, HİD-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.....	105
Şekil 5.26.	Bisfenol A, 4-kloroterpiridin ve BFA-TER bileşiklerine ait FTIR spektrumları	106
Şekil 5.27.	Bisfenol A ve BFA-TER bileşikleri için NMR spektrumları.....	107
Şekil 5.28.	BFA-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.....	108
Şekil 5.29.	BFA-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	109
Şekil 5.30.	BFA-TER-Co bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları.....	109
Şekil 5.31.	BFA-TER-Cu bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV	

spektrumları.....	110
Şekil 5.32. BFA-TER-Co bileşiği C ve Co atom taraması SEM görüntüleri.....	110
Şekil 5.33. BFA-TER-Cu bileşiği C ve Cu atom taraması SEM görüntüleri.....	110
Şekil 5.34. BFA-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (BFA-TER-Co, EG-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.....	111
Şekil 5.35. Etilendiamin, 4-kloroterpiridin ve ED-TER bileşiği için FTIR spektrumu	112
Şekil 5.36. Etilendiamin ve ED-TER bileşiği için NMR spektrumları.....	113
Şekil 5.37. ED-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.....	114
Şekil 5.38. ED-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	114
Şekil 5.39. ED-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları	115
Şekil 5.40. EG-TER-Co bileşiği C ve Co atom taraması SEM görüntüleri.....	116
Şekil 5.41. ED-TER-Cu bileşiği C ve Cu atom taraması SEM görüntüleri.....	116
Şekil 5.42. ED-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (ED-TER-Co, ED-TER-Cu) ait GPC kromatogramları	117
Şekil 5.43. 1,4-fenilendiamin, 4-kloroterpiridin ve EG-TER bileşiği için FTIR spektrumu.....	118
Şekil 5.44. 1,4-fenilendiamin ve FD-TER bileşiği için NMR spektrumları.....	119
Şekil 5.45. FD-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.....	120
Şekil 5.46. FD-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	120
Şekil 5.47. FD-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları	121
Şekil 5.48. FD-TER-Co bileşiği C ve Co atom taraması SEM görüntüleri.....	121
Şekil 5.49. FD-TER-Cu bileşiği C ve Cu atom taraması SEM görüntüleri.....	122
Şekil 5.50. FD-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (FD-TER-Co, FD-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.....	122
Şekil 5.51. 4,4'-diaminodifenil eter, 4-kloroterpiridin ve DDE-TER bileşiği için FTIR spektrumu.....	123
Şekil 5.52. 4-kloroterpiridin ve DDE-TER bileşiği için NMR spektrumları.....	124
Şekil 5.53. DDE-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.....	125
Şekil 5.54. DDE-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	126
Şekil 5.55. DDE-TER-Cu bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları.....	126
Şekil 5.56. DDE-TER-Cu bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları.....	127
Şekil 5.57. DDE-TER-Co bileşiği C ve Co atom taraması SEM görüntüleri.....	127
Şekil 5.58. DDE-TER-Cu bileşiği C ve Cu atom taraması SEM görüntüleri.....	127
Şekil 5.59. DDE-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler (DDE-TER-Co, DDE-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.....	128
Şekil 5.60. Kloro fonksiyonel POSS'un FTIR spektrumu.....	129
Şekil 5.61. Kloro fonksiyonel POSS molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	130
Şekil 5.62. Kloro fonksiyonel POSS'un DTA ve TGA termogramları.....	130
Şekil 5.63. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro kalay (II) kompleksinin sentezi.....	131
Şekil 5.64. 5-Nitrofenantrolin (a) ve bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) (b)' a ait FTIR spektrumları.....	132
Şekil 5.65. POSS-fenantrolin yapılarına ait FTIR spektrumları.....	133
Şekil 5.66. Supramoleküler polimerlere ait elektrokimyasal uyarım CV sonuçları.....	133
Şekil 5.67. Supramoleküler polimerlere ait kimyasal uyarım görüntüleri	134
Şekil 5.68. Supramoleküler polimerlere ait elektrokimyasal ve EDTA uyarım-zaman	

	görüntüleri	135
Şekil 5.69.	POSS-fenantrolin temelli supramoleküler polimerlere ait UV spektrumları.....	135
Şekil 5.70.	Ağ örgülü supramoleküler polimerlerin sentezi.....	136
Şekil 5.71.	Amino fonksiyonel POSS'un FTIR spektrumu.....	137
Şekil 5.72.	Amino fonksiyonel POSS molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	138
Şekil 5.73.	Amino fonksiyonel POSS'un DTA ve TGA termogramları.....	138
Şekil 5.74.	Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiğine ait FTIR spektrumları.....	139
Şekil 5.75.	Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiğine ait NMR spektrumları.....	140
Şekil 5.76.	Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiği ve farklı geçiş metal komplekslerine ait supramoleküler dönüşümler.....	140
Şekil 5.77.	Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiği ve Cu kompleksine ait EDX spektrumları.....	141
Şekil 5.78.	Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan Cu kompleksine ait C, N, Si ve Cu EDX spektrumları.....	141
Şekil 5.79.	Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin FTIR spektrumları	142
Şekil 5.80.	Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.....	143
Şekil 5.81.	Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin viskozite ve renk dönüşümleri.....	143
Şekil 5.82.	(a) Karbon nanotüp, (b) amino fonksiyonel karbon nanotüp ve (c) karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin SEM görüntüleri.....	144
Şekil 5.83.	Fosfazen temelli supramoleküler polimerlerin FTIR spektrumları.....	144
Şekil 5.84.	Fosfazen temelli supramoleküler polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri ve GPC kromatogramları.....	145
Şekil 5.85.	Lineer yapıli ligant momomerler ile hazırlanan metalosupramoleküler polimerlerin (a) yapısı ve (b) istiflenme biçimi.....	146

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Supramoleküler etkileşimler ile geliştirilen kimyasal yapılar.....	2
Tablo 2.1.	Supramoleküler kimya alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.....	47
Tablo 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	65
Tablo 3.2.	Viskozite ölçümünde kullanılan çözelti miktarları.....	69
Tablo 3.3.	Viskozite çeşitleri.....	69
Tablo 3.4.	Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite (η) ve heterojenlik indeksleri (H.I).....	70
Tablo 4.1.	Deneysel çalışmada kullanılan monomerler ve kısa kodları.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Me	Metil
Et	Etil
A°	Angström
Tpy	Terpiridin
Bpy	Bipiridin
Py	Piridin
POSS	Polihedral Oligomerik Silseskioksan
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mz	Z Ortalama Molekül Ağırlığı
Mv	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Polimer Erime Sıcaklığı
Td	Polimer Bozunma Sıcaklığı
Ti	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı
E.N.	Erime Noktası
K.N.	Kaynama Noktası
M	Metal
APS	3-Aminopropiltrietoksisilan
PNIPAAM	Poli <i>N</i> -izopropilakrilamit
THF	Tetrahidrofuran
NMP	<i>N</i> -Metilprolidon
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMAc	<i>N,N</i> -Dimetilaseta mit
DMSO	Dimetilsülfoksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
GPC	Jel Permeasyon Kromatografisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analizör
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Transmiting Elektron Mikroskopu
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
ITC	İzotermal Kalorimetrik Titrasyon
QCM	Kuartz Kristal Mikroterazi
ESI	Elektron Sprey İyonizasyon
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskopu
DLS	Dinamik Işın Saçılım Spektrometresi

1.GİRİŞ

Supramoleküler kimya, bu alanın önde gelen isimlerinden biri olan Jean Marie Lehn tarafından yapılan ve 1987 yılında Nobel ödülüne layık görülmüş çalışmanın adıyla “moleküler düzenlenme kimyası” ve “molekül içi bağ kimyası” olarak tanımlanmıştır [1]. Bu terim konuşma dilinde molekül ötesi kimya olarak da ifade edilebilir. Diğer tanımlar kovalent olmayan bağlanmaların ve molekül olmayan maddelerin kimyası gibi ifadeleri de içerir. Yukarıdaki tanımlama metal-karbon bağlı bileşiklerin kimyası şeklinde organometalik kimya tanımlanmasıyla ilişkilendirilebilir [2].

Günümüzde supramoleküler kimya, kimyasal çalışmaların en güçlü ve en hızlı büyüyen alanlarından biridir. Supramoleküler kimyanın disiplinlerarası doğası, fizikçiler, teoristler, kimyasal modellemeciler, kristalograflar, inorganik ve katı faz kimyacıları, biyokimyacılar ve biyologların güçlü işbirliği içinde olmasını sağlamıştır [2]. Pek çok disiplinin ve disiplinler arası çalışmanın nedeni supramoleküler yapıların hazırlanmasındaki çeşitliliğe dayanmaktadır. Bu hazırlama yöntemlerinden kuvvetli yönelmiş hidrojen bağları, π - π etkileşimleri ve metal koordinasyonları gibi birkaç tanesi uygulama kolaylığı ve elde edilen yapıların kararlılıkları nedeni ile ön plana çıkmaktadır [3]. Supramoleküler bileşiklerin estetik olarak güzel duran doğası, direk bağlanmayla kurulan moleküler modelleme, ev sahibi molekülün deneysel davranışı ve supramoleküler kompleksler bu alana olan ilgiyi arttırmış ve bu alanın genişlemesini sağlamıştır. Son onbeş yılda supramoleküler kimya alanındaki hızlı büyüme kimyasal sistemlerin çeşitlenmesiyle sonuçlanmıştır. Supramoleküler etkileşimler kullanılarak pek çok sentetik yapı literatüre kazandırılmıştır (Şekil 1.1.) [4]. Bu yapılar Tablo 1’de özetlenmiştir [5]. Özellikle supramoleküler fotokimya alanında çalışanlar, supramolekülleri “herbir molekülün kovalent veya kovalent olmayan bütün düzenlenmeye bireysel olarak kattığı özellikleri olan molekül” olarak tanımlarlar. Sonuç olarak kovalent moleküllerin tümünü içeren, örneğin kromofor bir grup, ara ünite (spacer) ve redoks merkezi içeren molekül supramoleküller olarak düşünülebilir [6]. Çünkü kromofor grup ve redoks merkezi ışığı absorplayabilir veya yükseltgenme durumunu değiştirebilir. Benzer şekilde son çalışmalar geniş moleküllere veya moleküler düzene karşı kendiliğinden düzenlenmenin sentetik yollarla gelişimi üzerinde

yoğunlaşmıştır. Bu sistemler sıklıkla bağların çeşitliliğini kullanan kendiliğinden düzenlenmelerde, bir kısmı kovalent olmayan moleküllerde (örneğin hidrojen bağları) ve bir kısmı kovalent moleküllerde (metal-ligant etkileşimleri) görülür. Supramoleküler kimya alanı, kökenini ev sahibi-misafir kimyası (host-guest chemistry) olarak adlandırılan alandan alır [7].

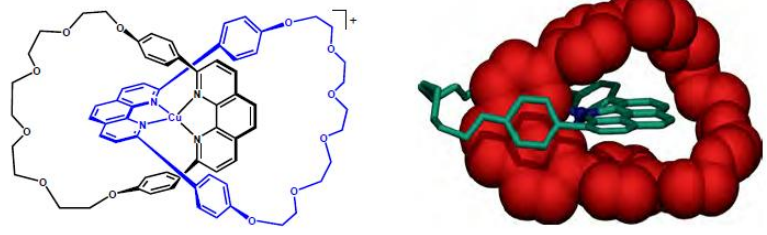
Tablo 1.1. Supramoleküler etkileşimler ile geliştirilen kimyasal yapılar [5].

Supramoleküler etkileşim türü	Açıklama
Evsahibi-konuk etkileşimi ile kurulan yapılar	Belirli bir yapıya sahip olan moleküllerin moleküler arası etkileşimlerle düzenli kompleksler oluşturmalarıdır.
İnterlocked moleküller	Knot, rotaksan ve katanenler gibi tuzaklı veya fiziksel olarak kitli moleküllerdir.
Langmuir Blodgett filmleri	Yüzey aktif moleküller arasında hidrofobik (lipofilik) etkileşimlerle elde edilen 2 veya 3 boyutlu yapılarıdır.
Kendiliğinden düzenlenebilen membranlar	Terminal grup moleküllerin yüzey etkileşimlerinden tek tabakalı kendiliğinden düzenlenebilir membranlardır.
Supramoleküler sıvı kristaller	Mezojenik moleküllerle sıvı kristal hal elde edilmesidir.
Polimerik miseller	Çözeltide moleküler arası veya molekül içi etkileşimlerle polimerlerin kapalı organizasyonudur.
Mikrofaz yapılar	İç içe mikro yapı oluşturmuş çözünmez karakterli polimerik karışımların kopolimerlerin molekül içi ve moleküler arası etkileşimlerle ayrılmış mikrofazları oluşturmalarıdır.
İç içe jeller	Birarada kurulmuş üç boyutlu, çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır.
Alternatif absorpsiyon membranlar	İki veya daha fazla bileşen için yarışmalı absorpsiyon yapabilecek tabaka tabaka yapılarıdır.
Dendritik sistemler	Çok fonksiyonlu bir merkez atomdan düzenli olarak dallanmış küresel yapılarıdır.
Biyolojik Moleküller	Proteinler, nükleik asitler ve DNA gibi kenliğinden düzenlenebilen üç boyutlu yapılarıdır.

Ev sahibi-misafir kimyası terimini açıklamak için en basit algıyla supramoleküler kimyayı, kovalent olmayan bağlar veya kompleksleşme olayı olarak düşünerek tanımlamalıyız. Bu bağlamda biz genelde bir ev sahibi molekülün misafir bir diğer moleküle misafir-ev sahibi kompleksi veya bir supramoleküler yapı oluşturmak için bağlandığını düşünürüz [7]. Genelde ev sahibi molekül geniş bir

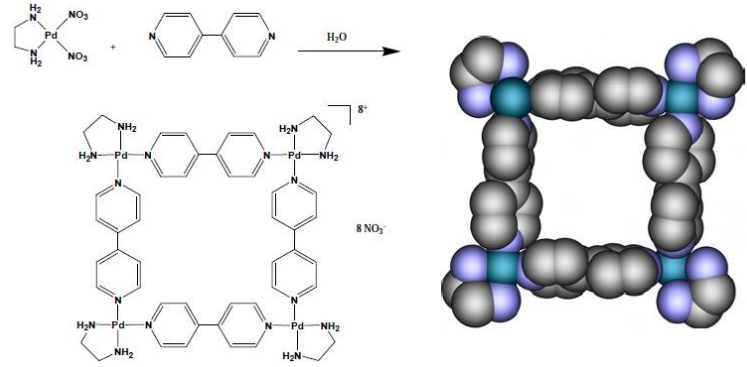
moleküldür veya kümeleşmiş bir enzim veya sentetik siklik bileşik gibi ölçülebilir bir hâkimiyeti, merkez boşluk veya oyuğu olan moleküldür.

Katanen



Moleküler Kareler

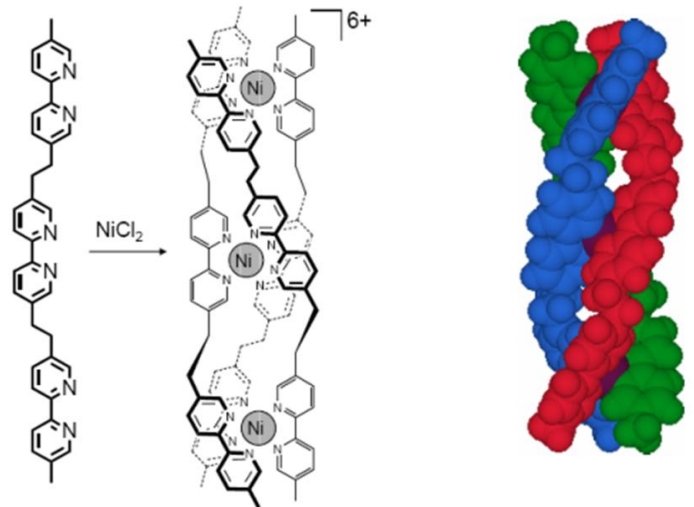
(Moleküler kafesler)



Rotaksan



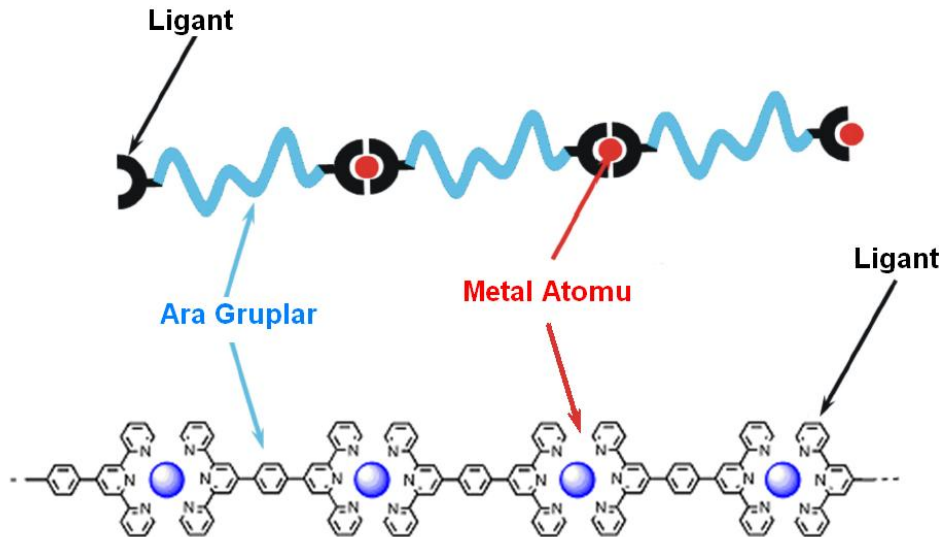
Helikat



Şekil 1.1. Çeşitli supramolekül örnekleri [8].

Misafir atom ise tek atomlu bir katyon, basit inorganik bir anyon veya hormon veya nörotransmitter gibi daha karışık bir molekül olabilir [8]. Supramoleküler kimyada, ev sahibi molekül; moleküler hâkimiyeti belirleyen, yakınsak bağların yerini belirleyen molekül olarak tanımlanır. (Örneğin Lewis bazik dönor atomları, hidrojen bağlı dönor atomlar gibi) Misafir ise ıraksak, yeni ayrılmış bağların yerini belirleyen olarak tanımlanır. (Örneğin sperikal, Lewis asidik katyonu veya hidrojen bağlı akseptör hidrojen anyonu gibi) Ev sahibi-misafir kompleksi Donald Cram tarafından 1986’da tanımlanmıştır [8].

Kompleksler elektrostatik etkileşimlerle kusursuz bir şekilde bağlı olan iki veya daha fazla molekülün veya iyonların birarada tutunmasıyla oluşur [7]. Moleküler kompleksler genelde birbirlerine hidrojen bağlarıyla, iyon etkileşimleriyle, π -asit π -baz etkileşimleriyle, metal-ligant etkileşimleriyle van der Walls çekim güçleriyle, çözücünün kendi içinde düzenlenmesi ve oluşup bozulan kovalent bağlarla (geçiş halleri) tutunurlar [2]. Yüksek yapısal organizasyon genelde sadece çoklu bağlar aracılığıyla oluşturulur. Yüksek yapısal moleküler kompleks en az bir ev sahibi ve en az bir misafir bileşenden oluşur. Bir ev sahibi-misafir bağlanması ev sahibi ve misafir bileşenin bağlarının bütünleyici stereoelektronik düzenlenmesini gerektirir. Ev sahibi bileşen komplekse yakın olan organik molekül veya iyon olarak tanımlanır. Misafir bileşen ise komplekse uzak olan molekül veya iyon olarak tanımlanır.



Şekil 1.2. Metallo-supramoleküler polimerlerin ana bileşenleri ve bu bileşenlerin terpiridin temelli bir metalosupramolekül üzerinde gösterimi.

Genelde hep ev sahibi molekül organik olarak düşünölmekte iken son çalışmalarda zeolitler poliooksovanadatlar veya metal-organik koordinasyon bileşikleri gibi inorganik ev sahibi bileşikler hazırlanmıştır ve bu bileşikler benzer görev yaptıklarından aynı şemsiye altında düşünölrler [9]. Bu tür moleköler düzeydeki supramoleküler yapıların yerini zamanla daha üstün mekanik ve fiziksel özelliklere sahip supramoleküler polimerler almıştır. Bu tür supramoleküler yapılar içerisinde, ligant metal etkileşimlerini kullanarak kurulan, koordinasyon temelli yapılar oldukça önemlidir. Bu yapılar metalosupramoleküler yapılar olarak adlandırılır [1]. Genel olarak metalosupramoleküler homopolimerler, diprotik kelatlayıcı ligantlar ve metal iyonu komplekslerinden oluşmaktadır. Temel olarak şekil 1’de gösterildiği gibi, üç ana bileşen bulundurlar. Bu bileşenler; ligant, ara gruplar ve metal iyonlarıdır (şekil 1.2) . Doğal olarak supramoleküler polimerlerin özellikleri bu üç unsurun özelliklerine bağı olarak değişmektedir.

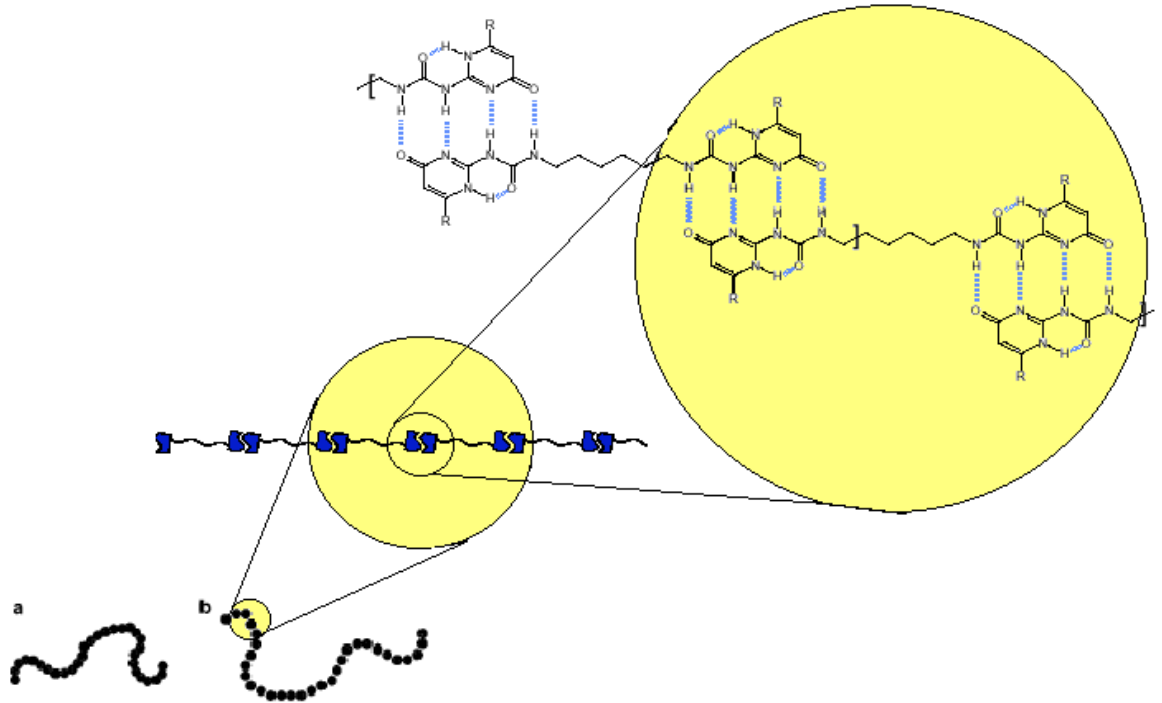
Diğer supramoleküler etkileşimler ile kıyaslandığı zaman metal iyon koordinasyonunun avantajı, yüksek seçicilik ve yönelimdir. Benzer şekilde yüksek seçicilik ve yönelim özelliğine sahip hidrojen bağlarının tersine metal iyon koordinasyonu metal iyonunun kolayca değiştirilmesiyle ayarlanabilir [8]. Kelatlayıcı makromonomer bir (geçiş) metal iyonu ile bağlanabilir ve sonuç olarak bir metalosupramoleküler polimer oluşur. Bu kavramda, Kelat monomer, bilinen polikondenzasyon mekanizmasında olduğu gibi, bir metal iyonu varlığında sürekli bir zincir uzatma yeteneğine sahip olmasını gerektirir [2-7].

Bu çalışma kapsamında da terpiridin ligantı taşıyan monomerik üniteler kullanılarak Co, Cu ve Sn gibi metal koordinasyonları ile literatürde bulunmayan supramoleküler polimerler hazırlanmıştır. Elde edilen polimerler lineer ve ağ yapılı olacak şekilde ayarlanarak, farklı uyarıcılar karşısındaki uyarı-cevap özellikleri incelenmiştir. Genel olarak hazırlanan polimerler elektrokimyasal ve kimyasal uyarıcılar ile uyarılarak, polimerin kimyasal ve fiziksel değişimleri belirlenmiştir. Fiziksel değişim kapsamında polimerin renk, vizkozite ve yoğunluk gibi temel özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

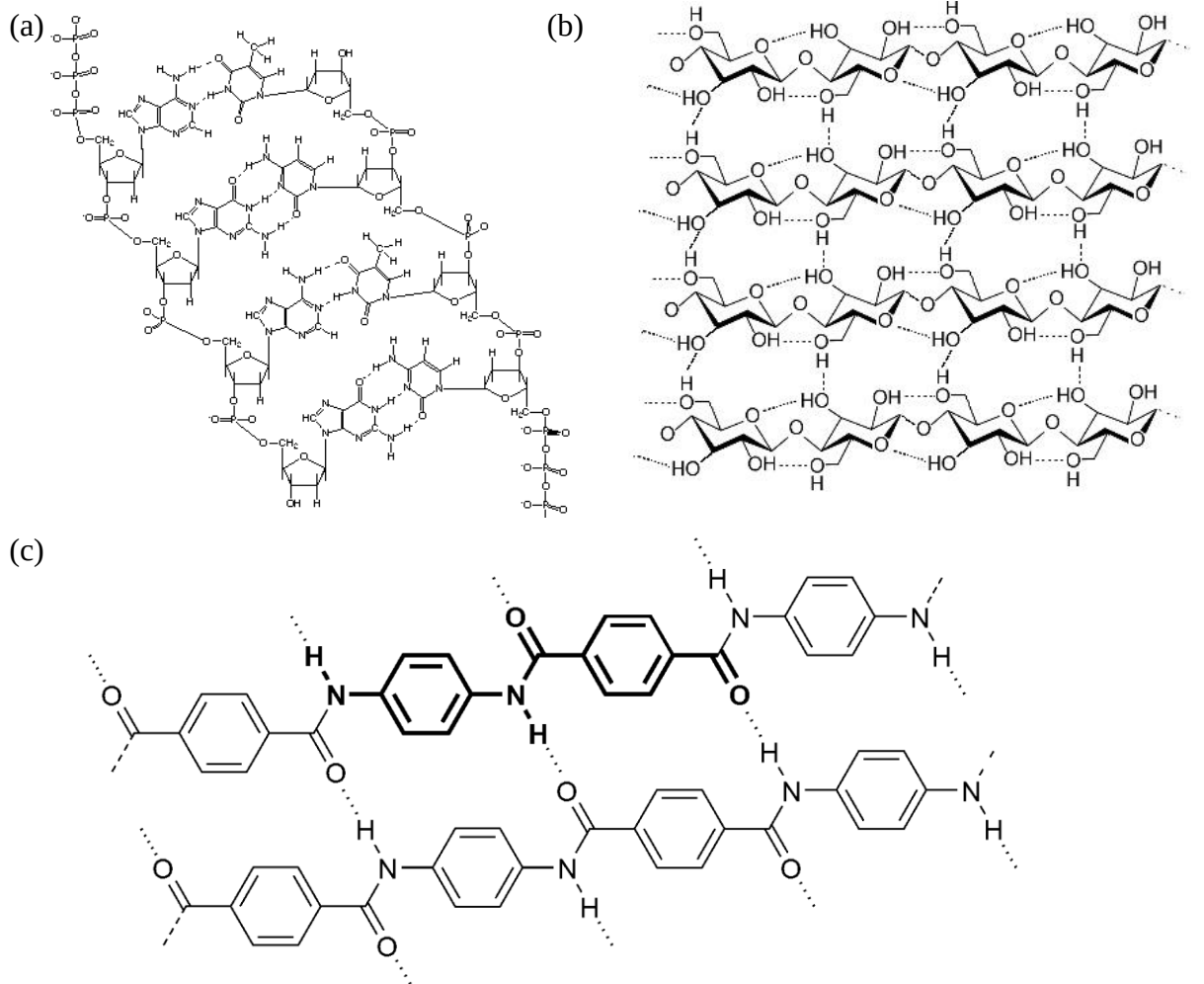
2.1. Supramoleküler Polimerler

Supramoleküler polimer; yönlendirilmiş ve tersinir ikincil etkileşimlerin bir arada tuttuğu, monomerik birimlere dayanan polimer olarak tanımlanabilir [10-14]. Şekil 2.1’de bir geleneksel polimer ile bir supramoleküler polimer şematize edilmiştir. Normal polimerlerde her birimleri kovalent bağlarla bağlanmıştır [10]. Ancak supramoleküler polimerlerde her birimleri kuvvetli ikincil etkileşimlerle birbirlerine tutulurlar. Bu nedenle geleneksel polimerlerde her birimleri birbirlerine daha yakındırlar ancak supramoleküler polimerlerde her birimleri birbirlerinden daha uzakta bulunurlar [11-14]. Supramoleküler yapıyı oluşturan ikincil etkileşimler genellikle hidrojen bağları, metal-ligant etkileşimleri, donör-akseptör etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimlerdir. Supramoleküler polimerlerde polimerik yapıyı oluşturan ikincil etkileşimler uygun dış etkilerle kontrol edilebilirler. Bu dış etkiler fotokimyasal, termal yada kimyasal etkiler olabilir [15-18].



Şekil 2.1. Bir kovalent polimer (a) ve bir supramoleküler polimerin (b) şematik gösterimi.

Supramoleküler polimerlerin gündeme gelmesiyle, polimer bilimcilerinin çalışma alanı genişlemiş ve polimerler yalnızca kovalent bağlarla sağlanan tekrarlanan birimler içeren makromoleküller ile sınırlı olmaktan çıkmıştır. Supramoleküler etkileşimlerin polimer bilimi için önemi tartışmanın çok ötesindedir ve sentetik polimerlerin ilk sentezine dayanır. Örneğin naylon gibi maddelerin özellikleri temel olarak mevcut hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca vücudumuzdaki pek çok biyolojik sistemde, örneğin DNA veya proteinler gibi sistemlerde bu tür ikincil etkileşimler görülmektedir. Bir diğer örnek ise ileri teknoloji plastikleri olarak bilinen poliimidlere ve poliamitlere yüksek kimyasal, termal ve mekanik dayanım gibi özellikleri sağlayan zincirler arasındaki kuvvetli ikincil etkileşimlerdir [17-20]. Son zamanlarda polimerik mimarideki mevcut örneklerin ikincil supramoleküler etkileşimler ile elde edilmesi üzerinde durulmaktadır.



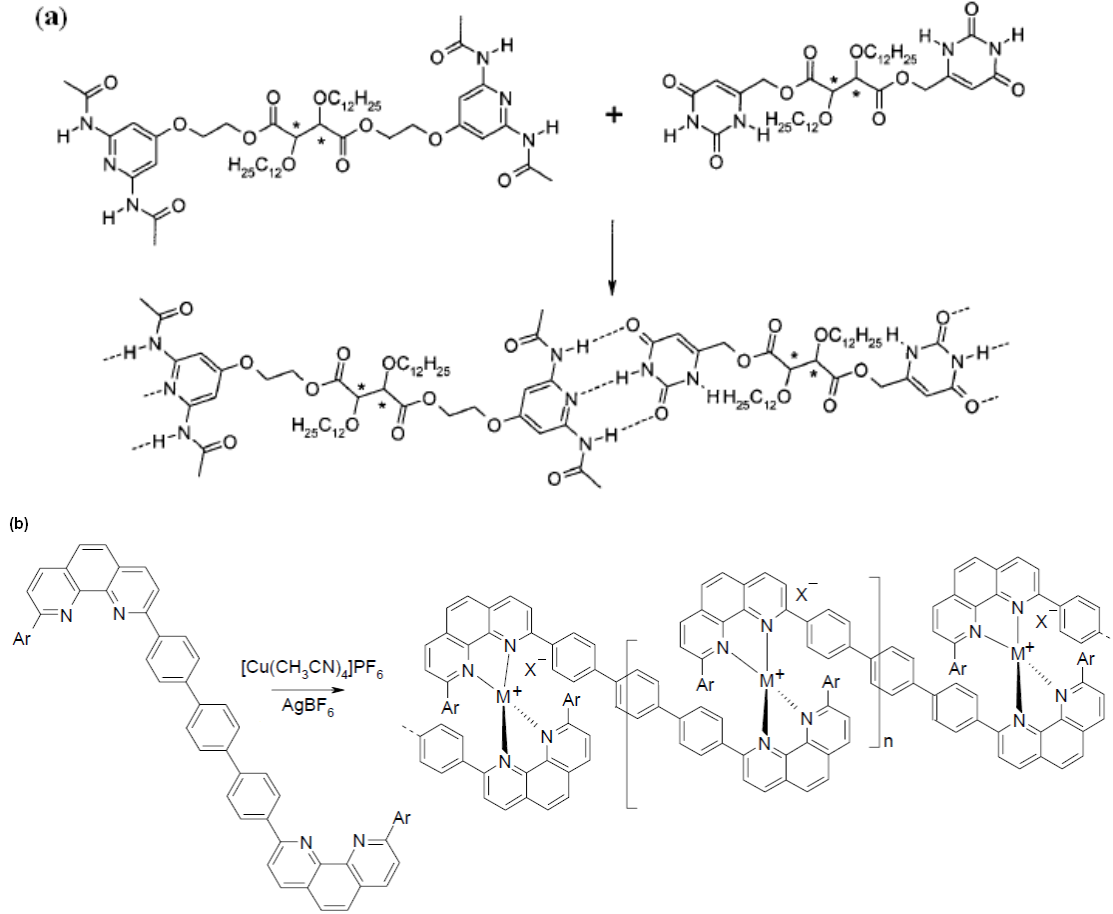
Şekil 2.2. Hidrojen bağlı bileşikler: (a) DNA yapısı, (b) selüloz yapısı ve (c) poliamit olan kevların zincirler arası H bağları.

Makromoleküllerde (bilinen klasik polimerlerde) yer alan kovalent bağlar, yüksek düzenlilikteki kovalent olmayan etkileşimlerle değiştirildiğinde (Şekil 2.2) supramoleküler yapılar elde edilir. Son yıllarda kovalent olmayan bu etkileşimleri oluşturmak için birçok yöntem geliştirilmiştir [21]. Supramoleküler polimerler alanındaki ilk çalışmalarda yapıların çoğu polimerik özellikleri yalnızca çözelti fazında gösterirken, daha ileriki çalışmalarda, çoklu hidrojen bağı içeren supramoleküler polimerlerin dikkatlice sentezlenmesi sonucunda, hem çözelti hem de katı fazda gerçek polimerik özellikler gösteren yapılar elde edilmiştir [22]. Bu temele dayanan polimerler üstün özelliklere sahip yeni bir sınıf malzeme olarak ümit vadetmektedir. Çünkü geleneksel polimerlerin birçok özellikleri monomerik birimler arasındaki bağların tersinir olmasından kaynaklanan yeni özelliklerle birleştirmektedir. Polimerizasyon derecesi, zincirin yaşam süresi ve zincirin konformasyonu gibi polimerin özelliklerini belirleyen, mimari ve dinamik parametreler, kovalent olmayan etkileşimlerin bir sonucudur. Bu geleneksel polimerlerde mümkün olmayacak şekilde, yeni malzemelerin dışarıdan yapılacak etkilere tepki vermesini sağlar.

Supramoleküler polimerlerin bu özellikleri, onların üzerlerinde yoğun şekilde çalışılmasını ve materyal bilimiyle supramolekül kimyasının bir araya gelmesini sağlamıştır [11]. Buna karşılık polimerlerin birçok önemli özelliği ana zincirdeki tekrar eden yapılar arasında kovalent ve tersinmez bir bağ bulunmasını gerektirmektedir. Bu önemli özelliklere ihtiyaç duyulan uygulamalar için supramoleküler polimerler, kuşkusuz ki mükemmel bir seçim değildir. Fakat makromoleküler özelliklerin supramoleküler polimerde ortaya konan yeni kavramlarla birleştirilmesi, polimerlerin özelliklerinin kontrollü şekilde değiştirilmesi için büyük bir fırsat sunmaktadır [16].

Supramoleküler polimerlere olan ilgi, supramoleküler kimya ve kendiliğinden bir araya gelen sentetik moleküller konularında yapılan büyük atılımla ortaya çıkmıştır. Supramoleküler kimya ve polimer biliminin bir araya geldikleri alanlar, DNA ve proteinler gibi biyomakromoleküllerden kontrollü mimariye sahip büyük sentetik moleküllere kadar değişen araştırmaları kapsamaktadır. Kontrollü mimariye sahip büyük sentetik moleküllere örnek olarak PMMA stereokompleksleri, yüksek düzenlilikteki kopolimer yapılar ve Tütün Mosaik Virüsünün (TMV) yapısına benzeyen polimerik mimariler verilebilir [18]. Kovalent olmayan etkileşimler, aynı

zamanda makromolekülleri belirli bir konformasyonda katlamak için de kullanılmaktadır. Sentetik makromoleküller arasında ikincil etkileşimlerin kullanıldığı bu örnekler, yüksek düzenlilik ve fonksiyonelitekteki materyaller için potansiyel bir yaklaşım oluşturmaktadır.



Şekil 2.3. İkincil etkileşimler ile kurulmuş supramoleküler polimerler. a) Çoklu hidrojen bağı ve b) Metal-ligant birimlerinin oluşturduğu supramoleküler polimer örnekleri [11].

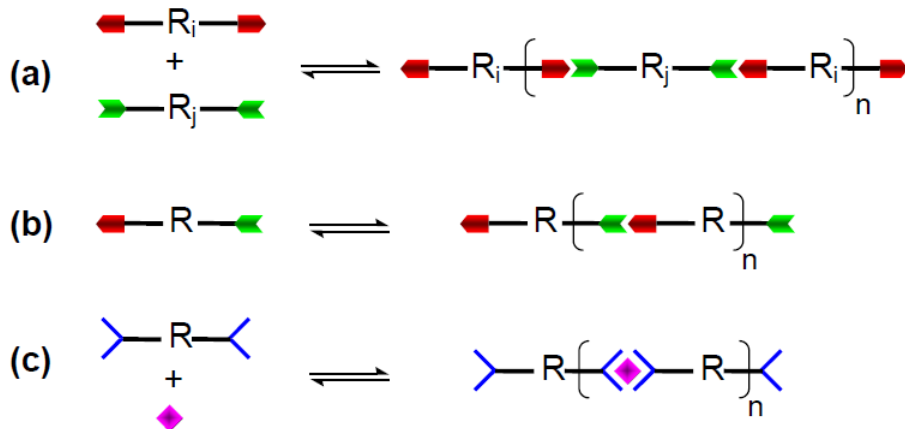
Yüksek oranda yönlendirilmiş bu etkileşimler polimerlerin tek boyutlu bir yapıya sahip olmasını sağlar. Supramoleküler polimerler ve moleküler kristaller, materyal spektrumunun iki ayrı ucunda yer alırlar. Moleküller kristallerde, baskın bir etkileşim yönünün tanımlanması zordur ve bu maddeler ısıtıldığında veya çözüldüğünde bu etkileşimler tamamen ortadan kalkar. Buna karşılık supramoleküler polimerler, tek boyutlu bir doğaya sahiptir ve eritilse veya çözülseler de polimerik özelliklerini korurlar. Sıvı kristal halde polimerler oluşturan bileşikler ilginç bir tür yapıyı oluştururlar. Burada zayıf ikincil etkileşim ve kaplanmış hacim ilişkileri, belli bir

ölçüde polimerizasyona sebep olur. Fakat eriyik ve çözelti formdaki polimerik özelliklerin çoğu kaybolur [23].

Supramoleküler polimerler, monomerik birimlerin tersinir ve yüksek oranda yönlendirilmiş ikincil etkileşimlerle bir arada tutulduğu, seyreltik-konsantre çözelti ve katı halde polimerik özellikler gösteren yapılar olarak tanımlanır [12]. Supramoleküler polimerlerin monomerik birimlerinde, kimyasal bir birimin peş peşe birbirini takip etmesi söz konusu değildir. Yönelmiş ve güçlü supramoleküler bağlar bu sistemlerin en önemli özelliğidir. Geçmişte bu tip polimerler için “yaşayan polimerler” terimi kullanılmıştır. Fakat yaşayan polimerizasyon terimiyle karmaşıklığı ortadan kaldırmak için burada supramoleküler polimerler terimi kullanılmıştır. Bu bağlamda supramoleküler polimer terimi supramoleküler etkileşimlerle tersinir olarak bir arada tutulan telechelik makromoleküller için de kullanılmaktadır.

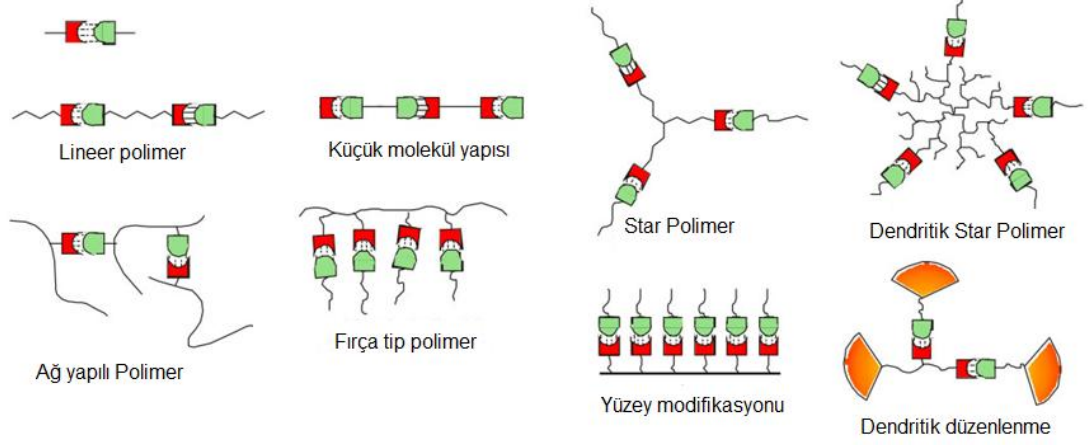
2.2. Supramoleküler Polimerlerin Özellikleri

Supramoleküler polimerler tanımındaki bazı kısıtlamaları hesaba katarak supramoleküllere ait bazı özellikleri netleştirmek gerekirse, bifonksiyonel monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşan supramoleküler polimerlerde polimerizasyon derecesi, uç grupların birbiriyle olan etkileşimlerinin kuvvetiyle belirlenir ve elde edilen yapılar daima lineer olur (Şekil 2.4) [23-25].

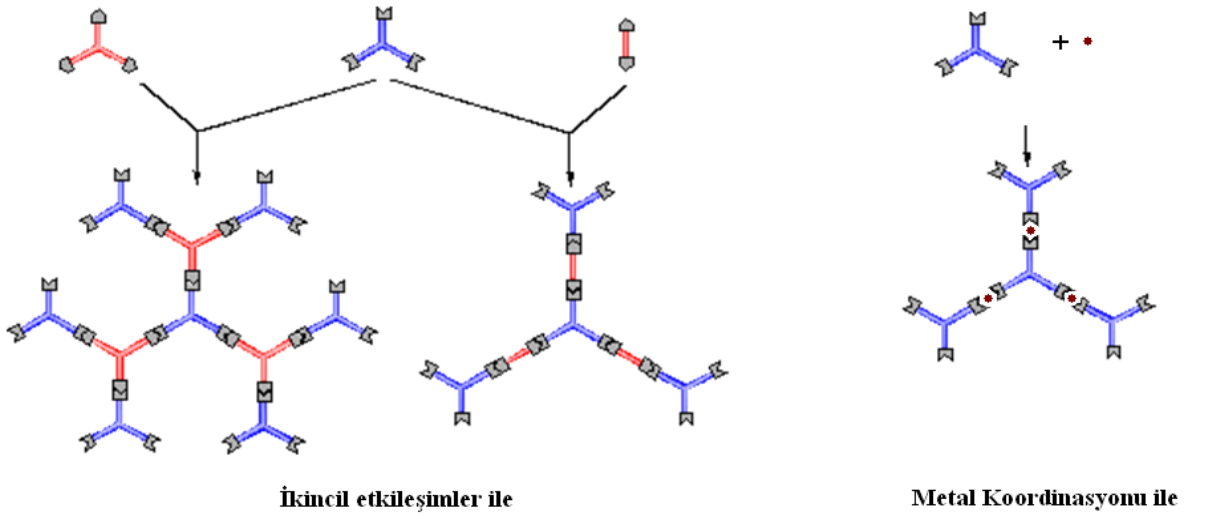


Şekil 2.4. Lineer yapılı supramoleküler polimerler. (a) A-A ve B-B tipi, (b) A-B tipi ikincil etkileşimli supramoleküler polimerler ve (c) ligant metal etkileşimli lineer supramoleküler polimerler.

Yönelmiş A-B çiftini veya kendi içinde A-A birimlerini kullanarak, lineer, homo, kopolimer, çapraz bağlı network gibi bilinen polimerik yapıların elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.5-2.6).



Şekil 2.5. Kuvvetli ikincil etkileşimler ile farklı morfolojide yapıların eldesi.



Şekil 2.6. Ağ yapılı supramoleküler polimerler.

Yüksek molekül ağırlığındaki bir polimer elde etmek için, tekrar etmekte olan birimler arasında yüksek bir birleşme sabitinin olması ön koşuldur. Kovalent kondenzasyon polimerizasyonuna benzer şekilde, supramoleküler polimerlerin zincir uzunlukları monofonksiyonel “zincir durdurucular” kullanılarak ayarlanabilir. Bu safsızlıkların polimerizasyon derecesi üzerinde önemli etkisi olduğunu ve

polimerizasyon öncesinde monomerlerin saflaştırılması gerektiğini gösteren önemli bir parametredir [2-5].

Diğer bir yaklaşım olarak, supramoleküler polimerler, bir düzlemin her iki tarafından birbirine bağlanma ihtimali olan düzlemsel yapılardan yola çıkılarak hazırlanabilir. Bu yaklaşımda tek bir yapısal eleman polimerin oluşumundan sorumludur ve uygun bir zincir durdurucunun dizayn edilmesi zordur. Çünkü burada polimerizasyon derecesi yalnızca birleşme sabiti ve derişim tarafından kontrol edilir. Yapısal motiften dolayı bu supramoleküler polimerler sıkı bir yapıya sahiptir ve çubuk şeklindeki polimerlere benzerler [11].

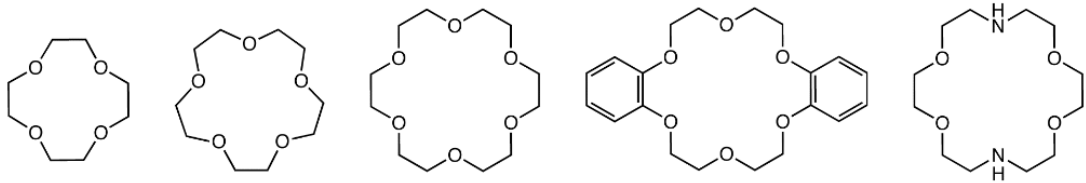
Üçüncü yaklaşımda supramoleküler polimerler tersinir olan metal-koordinasyon bağları kullanılarak oluşturulur [26-28]. Bu yaklaşımla hazırlanan polimerlere metalosupramoleküler polimerler denilmektedir [29]. Bu polimerler, geleneksel polimerlere en yakın yapıları oluşturur, çünkü polimerlerin oluşumları sırasında oldukça kuvvetli bağlar söz konusudur. Tersinirlik yalnızca kimyasal yöntemler kullanılarak sağlanabilir. Fakat metalin uygun şekilde seçilmesiyle diğer iki yaklaşımda mevcut olan bağlanma türlerinde yapılar da elde edilebilir [30-33]. Polimerizasyon derecesi, kondenzasyon polimerlerindeki benzer şekildedir ve stokiyometrinin çok büyük bir önemi vardır [31].

Gerçek supramoleküler polimerler deney süresi içinde parçalanıp tekrar birleşebilen tersinir yığınlardır. Cates çalışmalarında bu özelliği monomerlerin ve uç grupların arasındaki etkileşime bağlı olarak incelemiştir [32]. Tersinirlik materyalin özelliklerinde ortaya çıkan düzensizliklere neden olsa da, supramoleküler polimerlerin birçok özellikleri geleneksel polimerlerin özellikleriyle aynıdır.

2.3. Supramoleküler Bileşiklerin Tarihçesi

Supramoleküler kimyanın başlangıcı 1810 yılında Sir Humprey Davy tarafından yapılan klorin hidratın keşfine dayanmaktadır [33]. 1823 yılında Micheal Faraday tarafından klorin hidrat formüle edilmiştir [34]. 1841 yılında C.Schafhautl tarafından grafit interkelatları çalışılmıştır [33]. 1849 yılında F.Wöhler tarafından β -kinol Hidrojen sülfür kafesi çalışılmıştır [33]. 1891 yılında Villiers ve Hebd tarafından siklodekstrin içeren bileşikler çalışılmıştır. 1893 yılında Alfred Werner

tarafından kordinasyon kimyası çalışılmıştır [35-37]. Bu çalışmayla yeni bir alanın ortaya çıkması sağlanmıştır. Bu yüzden kordinasyon kimyası çalışması kimya açısından çok önemlidir. 1894 yılında Emil Fischer tarafından kilit-anahtar tipi moleküller çalışılmıştır [34]. 1906 yılında Paul Ehrlich tarafından reseptör konusuna giriş adını taşıyan bir çalışma yapılmıştır [35]. 1937 yılında Alman kimyacı K. L. Wolf tarafından kendiliğinden düzenlenen moleküllerin supramolekül olduğunu tanımlamıştır. 1939 yılında Linus Pauling tarafından supramoleküllerdeki kimyasal bağların doğası konulu bir çalışma yapılmıştır [33]. 1940 yılında M. F. Bengen tarafından üre bağı içeren bileşikler konulu bir çalışma yapılmıştır [36]. 1948 yılında H.M.Powell tarafından β -kinol içeren bileşiklerin X-Ray kristal yapılarının belirlenmesi konulu bir çalışma yapılmıştır [37]. 1949 yılında Brown ve Farthing tarafından [2,2]parasiklofanın sentezi konulu bir çalışma yapılmıştır [38].1953 yılında Watson ve Crick tarafından DNA'nın yapısı konulu bir çalışma yapılmıştır [39]. Bu çalışmada kimya, tıp ve biyoloji bilimlerine çok büyük katkı sağlanmıştır. Bu çalışmada Watson ve Crick DNA'nın çift sarmalının supramoleküllerde olduğu gibi ikincil etkileşimlerle birarada tutunduğunu açıklamışlardır. 1959 yılında Donald Cram tarafından siklofan temelli yük transfer komplekslerinin sentezi konulu bir çalışma yapılmıştır. 1961 yılında N.F.Curtis tarafından aseton ve etilen diaminden çıkarak ilk makrosiklik Schiff bazı sentezlenmiştir. 1964 yılında Busch ve Jager tarafından makrosiklik Schiff bazları konulu bir çalışma yapılmıştır. 1967 yılında Charles Pedersen tarafından taç eterler konulu bir çalışma yapılmıştır (Şekil 2.7) [33]. Bu çalışma da supramoleküler kimya alanında yeni bir sayfa açmıştır. Taç eterler bu tarihten sonra popüler hale gelmiş ve günümüzde de bu alanda birçok çalışma yapılmaktadır.



Şekil 2.7. Farklı taç eter yapıları.

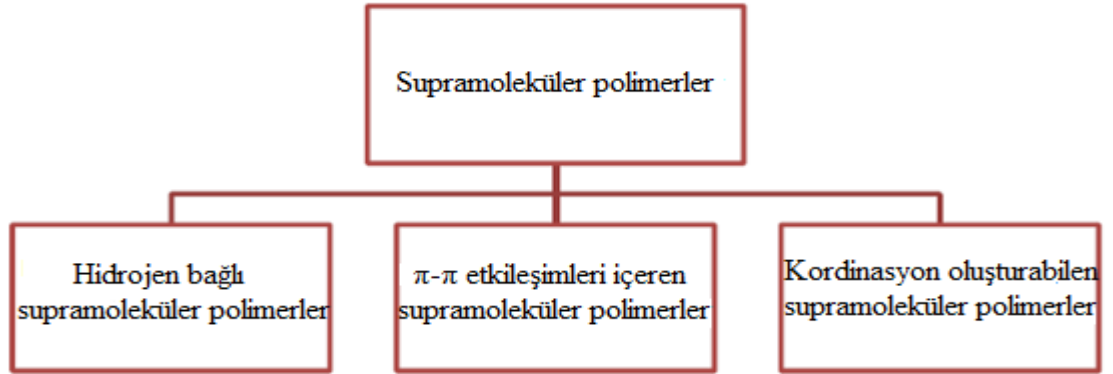
1969 yılında Jean-Marie Lehn tarafından ilk Kriptantların sentezi konulu bir çalışma yapılmıştır [20]. 1973 yılında Donald Cram tarafından düzenlenme

öncüllerinin öneminin test edilmesi için halkalı bileşiklerin (spherands) sentezlenmesi konulu bir çalışma yapılmıştır [8]. 1978 yılında yine supramoleküler kimya alanının önemli isimlerinden Jean-Marie Lehn tarafından moleküler düzenlenmeler ve molekülerarası ikincil etkileşimler kimyası olarak tanımlanan supramoleküler kimya terimine giriş konulu bir çalışma yapılmıştır [20]. Bu tarihe kadar yapılan çalışmalar, supramoleküler kimya ile ilgili çalışmalardı ama supramoleküler kimya terimi tanımlandıktan sonra bu başlık altında kabul görmüştür. 1979 yılında Gokel ve Okahara tarafından ev sahibi moleküllerinin bir alt sınıfı olan dallanmış taç eterlerin (lariat ethers) keşfi konulu bir çalışma yapılmıştır. 1987 yılında Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn ve Charles J. Pedersen supramoleküler kimya alanındaki çalışmalarıyla Nobel ödülünü almaya hak kazandılar. Bu ödülünden sonra supramoleküler kimya alanının önemi bir kez daha anlaşılmıştır. 1996 yılında Atwood, Davies, Mac Nicol ve Vögtle tarafından supramoleküllerde mimari, supramoleküllerin gelişimi ve supramoleküllerdeki kilit gruplar gibi konuların özetini içeren “Genişletilmiş Supramoleküler Kimya” adında bir eser yayınlanmıştır [40]. Yine 1996 yılında Kroto, Smalley ve Curl “Fulleren Kimyası” adlı çalışmalarıyla Nobel ödülünü almaya hak kazanmışlardır. Bu çalışmayla fullerendeki ikincil etkileşimlerin aydınlatılması açısından supramoleküler kimya alanına da büyük katkısı olmuştur [9]. 1997 yılında Matthew C. T. Fyfe ve J. Fraser Stoddart tarafından sentetik supramoleküler kimya adında bir çalışma yapılmıştır [33]. 1998 yılında Takashi Hayashita ve Hiroshi Tsukube tarafından “Makrosiklik Kimyadan Supramoleküler Kimya’ya” adlı bir eser yayınlanmıştır. 1999 yılında Arne Lützen ve arkadaşları tarafından küre tipi iyon-molekül kompleksleri sentezlenmiştir. 2000 yılında Kemin Wang ve arkadaşları tarafından supramoleküler kimya temelli optik kimyasal sensörler konulu bir çalışma yapılmıştır [35]. 2001 yılında Jean-Marie Lehn tarafından supramoleküler polimer kimyası adlı bir eser yayınlanmıştır [1]. 2003 yılında Peter J. Gittins ve Lance J. Twyman tarafından dendrimerler ve supramoleküler kimya adlı bir çalışma yapılmıştır. 2004 yılında Marie-Christine Daniel ve Didier Astruc tarafından altın nanopartikülleri, kendiliğinden düzenlenmeleri, supramoleküler kimya, parçacık boyutu özellikleri ve nanoteknolojideki uygulamaları konulu bir çalışma yapılmıştır [10]. 2005 yılında Rainer Eckel ve arkadaşları tarafından tek molekül seviyesinde supramoleküler kimya adlı bir eser yayınlanmıştır [41]. 2006 yılında Daniel R. Blasini tarafından kordinasyon kimya temeline dayalı supramoleküllerin adım adım kendiliğinden

düzenlenmeleri konulu bir çalışma yapılmıştır [35]. 2009 yılında Christina Ott ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada “kovalent olmayan metal-kordinasyon kimyası aracılığıyla supramoleküler kendiliğinden düzenlenme, sentez, karakterizasyon ve elastik özellikler” adlı bir çalışma yapılmıştır [43]. 2010 yılında Adam O. Moughton ve Rachel K. O’Reilly tarafından “nanoyapılı kendiliğinden düzenlenen malzeme sentezi için metallo-supramoleküler blok kopolimerlerinin kullanılması” adlı çalışma yapılmıştır [44]. 2011 yılında Blayne M. Mckenzie tarafından “metallo-duyarlı sıvı kristal monomer ve polimerler” adlı bir çalışma yapılmıştır ve her geçen gün supramoleküler kimya alanındaki çalışmaların sayısı artmaktadır.

2.4. Supramoleküler Polimer Çeşitleri

Supramoleküler polimerler molekül içi etkileşim türlerine göre hidrojen bağlı supramoleküler polimerler, $\pi - \pi$ etkileşimleri içeren supramoleküler polimerler ve kordinasyon oluşturabilen supramoleküler polimerler olarak üç grupta incelenir (Şekil 2.8). Ancak her grup kendi içerisinde pek çok alt gruplara ayrılmaktadır.

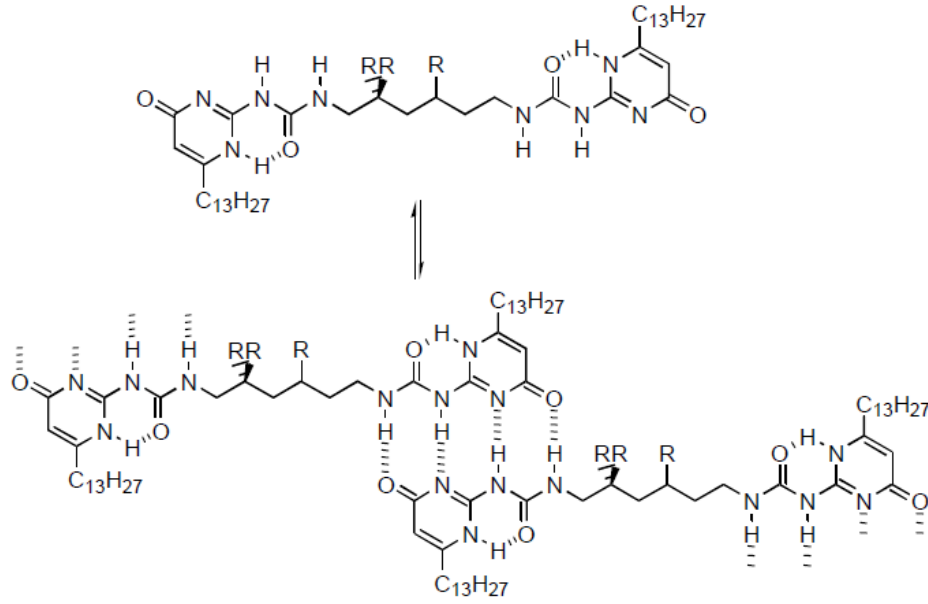


Şekil 2.8. Supramoleküler polimerlerin sınıflandırılması.

2.4.1. Hidrojen bağlı supramoleküler polimerler

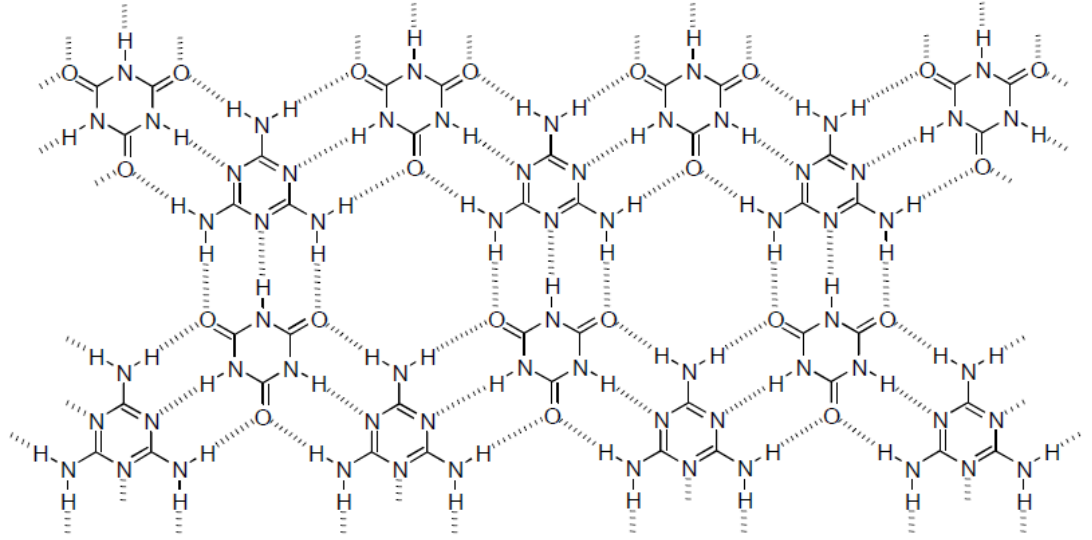
Supramoleküler polimerlerin büyük bölümünü hidrojen bağlı supramoleküler polimerler oluşturmaktadır. Hidrojen bağı kovalent olmayan etkileşimlerin en güçlü

olanıdır. Hidrojen bağının gücü molekül içindeki donör ve akseptör gruplara bağlı olmasına rağmen basınç, sıcaklık, bağ açısı ve özellikle çözücü türünü de içine alan dış etkenler de hidrojen bağının gücünü etkiler. Bu etkenleri kullanıp monomer dizaynı yaparak, özellikle polar çözücüler içinde molekülün kendiliğinden düzenlenmesini sağlayarak, istenilen şekilde supramoleküler polimerler elde edilebilir. Bu da hidrojen bağlarının supramoleküler bir polimerin yapısını inşa etmede ne kadar etkili olduğunun kanıtıdır. Dahası hidrojen bağları tek boyutta istenmeyen etkileşimleri en aza indirir [11].

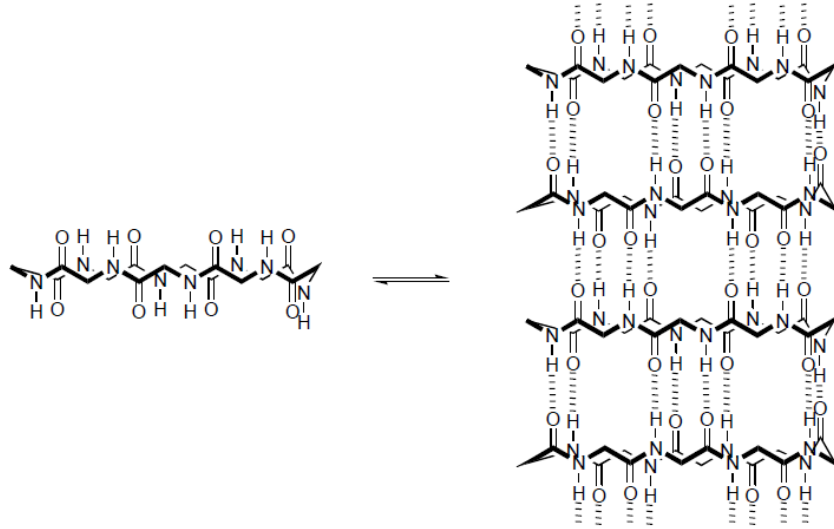


Şekil 2.9. Çoklu hidrojen bağlarının kullanıldığı supramoleküler yapının oluşumu.

Supramoleküler polimerlerin ilk örneği, Lehn ve arkadaşları tarafından 1990 yılında sentezlenen 2,6-diaminopiridin ve urasil üniteleri içeren tartarik asit türevli polimerler, hidrojen bağlı supramoleküler polimer grubuna girer. Bu ilk supramoleküler polimerler aynı zamanda sıvı kristal özelliği gösterirler. Yine Lehn ve çalışma arkadaşları tarafından hidrojen bağlı supramoleküler polimer örneği olarak rijit supramoleküler polimerlerin sentezlenmesiyle kapsam bir adım daha geliştirilmiştir. Bu örnekte hidrojen bağlı gruplar, imit grupları tarafından, merkez 9,10-dialkoksiantrasen gruplarıyla birarada tutulur. Bu örnekte uygun bir şekilde rijitliği sağlayan 9,10-dialkoksiantrasen gruplarıdır [5].



Şekil 2.10. Sayanorik asit ve melamin temelli hidrojen bağı bir supramoleküler polimer örneği [33].

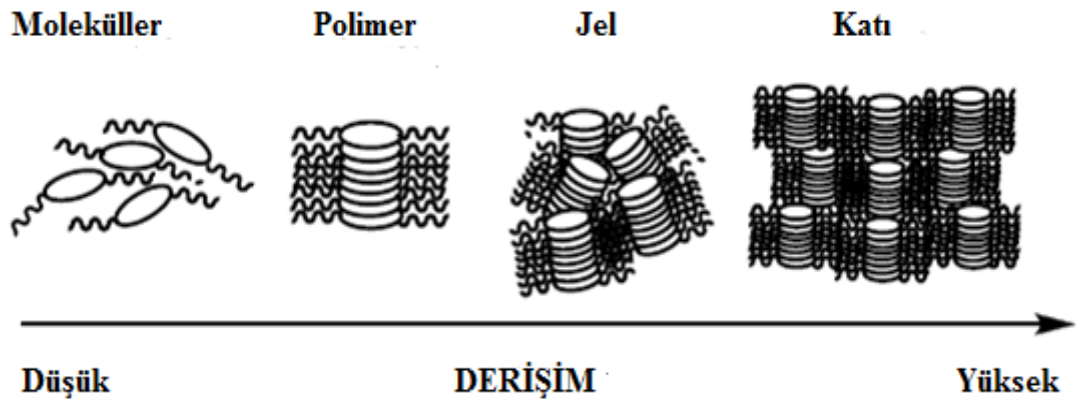


Şekil 2.11. Yönlendirilmiş H bağları ile kurulmuş siklik peptit yapısında nanotüp.

2.4.2. π - π etkileşimleri içeren supramoleküler polimerler

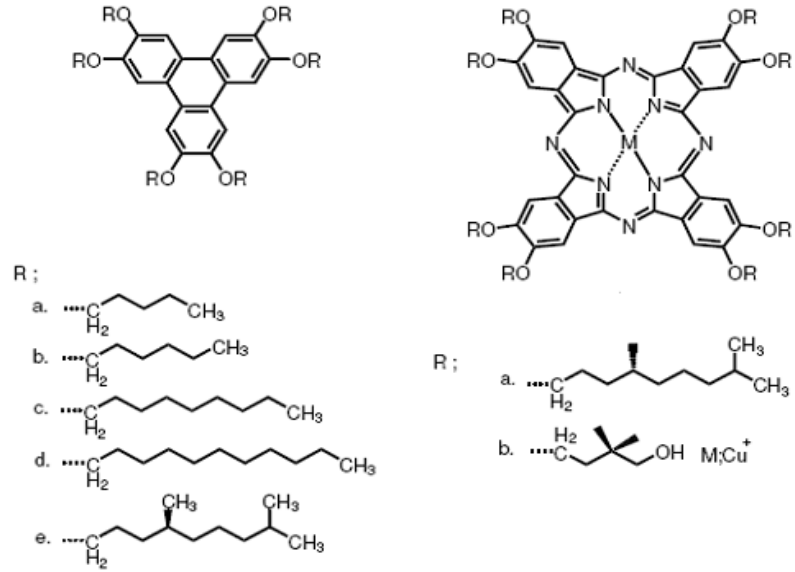
Bu tip polimerler adından anlaşılacağı üzere π - π etkileşimleriyle veya aren-aren etkileşimleriyle birbirlerine bağlanırlar. Polimerizasyon da bu etkileşimler sayesinde şekillenir. Bu tip polimerlerin düzenliliği yüksektir ve bu polimerlerde polimerleşme çoğunlukla çözelti içinde gerçekleşir. Bu polimerlerin en iyi bilinen tipik örnekleri disk görümlü sıvı kristal polimerleridir. Disk görümlü sıvı kristal polimerler, disk yapısındaki bir merkez grup ve kenarlarda esnek yan zincirden oluşan bir yapıya sahiptirler. Merkez grup çoğunlukla düzlemsel aromatik grup, yan

zincir ise esneyebilen uzun alkil zinciri içerir. Disk görümlü malzemelerin bu yapısal özellikleri sayesinde supramoleküler polimerleri çözelti içinde oluşturmak mümkün olabilir. Aslında literatürde sıvı kristal özelliği gösteren birçok polimer vardır fakat disk yapısındaki sıvı kristal polimerler lineer yapıya sahip sıvı kristallerin eşsiz örnekleridir. Bir diğer sıvı kristal polimer türü ise çapraz bağlı yani iki boyutlu etkileşimlerin olduğu polimerlerdir. Bu tür polimerlerde yüksek derişimde çalışıldığında kontrolsüz bir büyümeyle jeller elde edilirken, düşük derişimlerde polimer oluşturabilecek kadar güçlü etkileşimler oluşmaz.



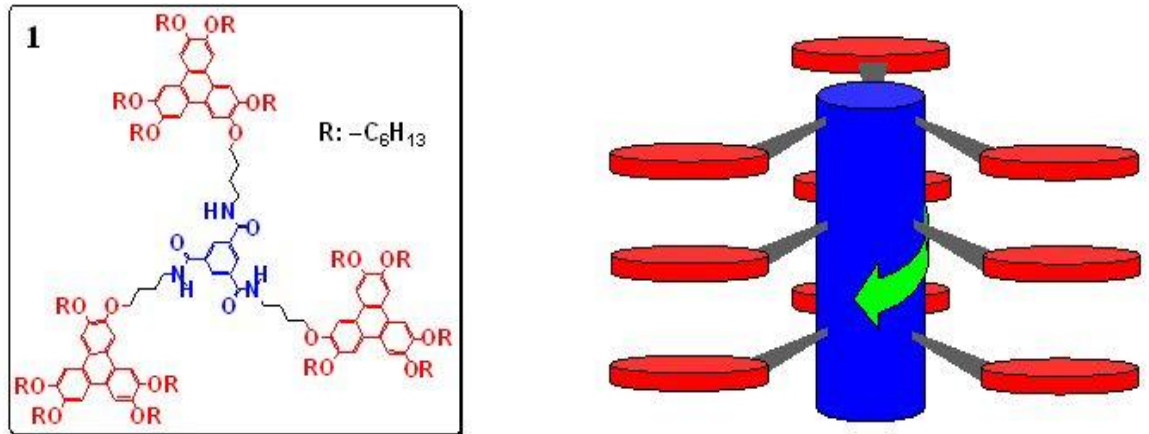
Şekil 2.12. Moleküllerin artan derişimle yapı değişimi [11].

Yan zincirdeki alkil gruplarındaki van der Waals etkileşimlerinin de etkisiyle disk içi etkileşimler diskler arası etkileşimlerden daha güçlü hale gelir. Aromatik merkezdeki güçlü etkileşim, düşük derişimde π - π istiflenme tipi etkileşimleriyle ya da aren-aren etkileşimleri sayesinde monomerlerin bir yerde toplanmasını sağlar. Monomer derişimi arttığında diskler arası etkileşimler önem kazanır ve bu etkileşimler jel benzeri yapılar ve yığın içinde sıvı kristal faz oluşmasına öncülük eder.



Şekil 2.13. İlk disk tipi sıvı kristal polimer örnekleri [45].

Literatürde bugüne kadar sentezlenmiş birçok sıvı kristal polimer örneği mevcuttur [11]. Bu moleküllerin ortak noktası düzlemsel yapıdaki halkaların moleküller arası etkileşimlerle bir arada tutunmalarıdır. Aşağıdaki moleküldeki düzenlenmenin şekilsel gösterimi disk tipi sıvı kristal polimerlerin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacaktır.



Şekil 2.14. π - π etkileşimine dayanan disk tipi sıvı kristal supramoleküler polimer örneği [46].

2.4.3. Metallo-supramoleküler polimerler (kordinasyon temelli supramoleküler polimerler)

Çok dişli, di yada daha fazla fonksiyoneliteye bağlı ligantların, farklı geçiş metalleri ile yaptığı koordinasyon bileşikler, küçük molekül ağırlıklı bileşiklerden ziyade, yüksek molekül ağırlıklı polimerik yapılar oluşturmaktadır. Bu tür koordinasyon polimerlerine supramoleküler koordinasyon polimerleri ya da metalosupramoleküler polimerler adı verilmektedir. Metal koordinasyonu geometrileri basit katenanlara, helikatlara ve kafes yapılarına kadar değişen geniş bir aralıktaki supramoleküler kompleksleri hazırlamak için kullanılmıştır. Her ne kadar inşa edilmeleri kolay olsa da çözelti içinde, karakterize edilmiş, bir boyutlu koordinasyon polimerlerinin sayısı oldukça azdır. Katı haldeki koordinasyon polimerleri hakkında birçok çalışma bulunmaktadır [47-51]. En çok çözünen koordinasyon polimeri kinetik olarak kararlı metal ligant etkileşimleri ile bir arada tutulan lineer ve aşırı dallanmış polimerlerdir [52]. Gerçek supramoleküler polimerlerde görülen dinamik tersinirliği göstermezler. Yani yapılar o kadar kararlıdır ki bir kez kurulduktan sonra kolay kolay bozulmaz. Dobrova ve Würthner klasik polimerizasyon ile koordinasyon polimerizasyonu arasındaki farkları bir makalede çok iyi özetlemektedir. Bu makalede çözücü, bağlanma sabitine bağlı olan sıcaklık ve konsantrasyon üzerine, polimerizasyon derecesinin bağımlılığının en önemli fark olduğu belirtilmiştir.

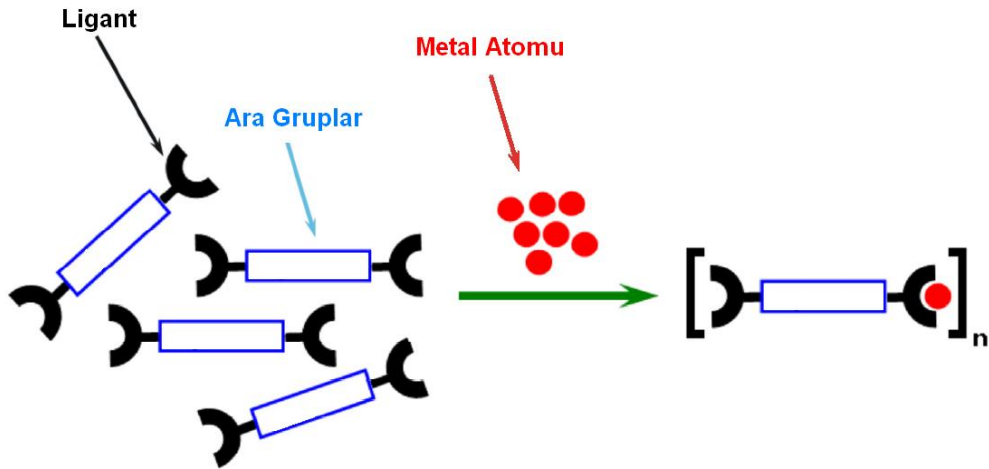
$$DP \sim (K[M])^{1/2}$$

Metallo-supramoleküler polimerizasyonun avantajını yukarıdaki eşitlik belirler. Metal-ligant kombinasyonunun seçim olasılığı, bağlanma kuvveti (termodinamik özellik) ve değişim hızı (kinetik özellik) ile kontrol edilebilir. Metallo-supramoleküler polimerizasyon, temelde, supramoleküler ligant üzerindeki kelatlayıcı ajan ile metal iyonu arasındaki kordinasyon bağının gücü sayesinde gerçekleşir.

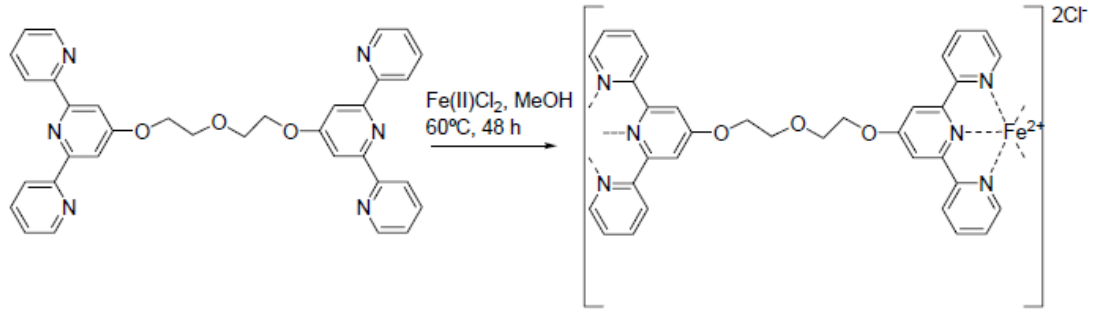
Geleneksel polimerler, tekrar eden monomerik ünitelerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı, yüksek molekül ağırlıklı moleküller olarak tanımlanır. Diğer yandan kordinasyon oluşturabilen supramoleküler polimerler, merkez atomdaki metal ve organik ligantın, birbirine kordinasyon bağlarıyla bağlandığı monomerik üniteler içeren sistemler olarak tanımlanır. Kordinasyon polimerleri bu tanımıyla

inorganik ve supramoleküler kimyadan ayrılır. Tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu kordinasyon ağları inorganik kimyada kordinasyon polimerleri olarak tanımlanır. Bu tip kordinasyon polimerleri literatürde bazen metal-organik iskeletleri veya organik kordinasyon ağları olarak da adlandırılır.

Kordinasyon polimeri supramoleküler kimya için daha sınırlı bir terim olmasına rağmen, birçok supramoleküler kompleks metal kordinasyon temelli sentezlenmiştir. Diğer bir deyişle kordinasyon bağı aracılığıyla metal ligant kompleksleşmesini kullanarak, örneğin lineer polimerler ve dendrimerler gibi basit dimerlerden kompleks yapılara geniş aralıkta birçok malzemenin sentezlenmesi mümkün olur. Supramoleküler uygulamalar dikkate alındığında, kordinasyon polimeri basit bir şekilde kendiliğinden düzenlenme aracılığıyla, metal iyonları ve alternatif organik ligantların birleşmesinden oluşan polimerik diziler olarak tanımlanabilir. Kullanılabilecek ligantın sahip olduğu fonksiyonel grupların farklılaştırılmasıyla ve bu ligantlarla kordinasyon oluşturabilecek metallerin değiştirilmesiyle kordinasyon polimerleri çok fazla çeşitlendirilebilirler.



Şekil 2.15. Kendi kendine düzenlenebilen metalosupramoleküler polimerlerin şematik gösterimi.



Şekil 2.16. Fe^{+2} terpiridin koordinasyonu ile kurulmuş metalosupramoleküler polimer [13].

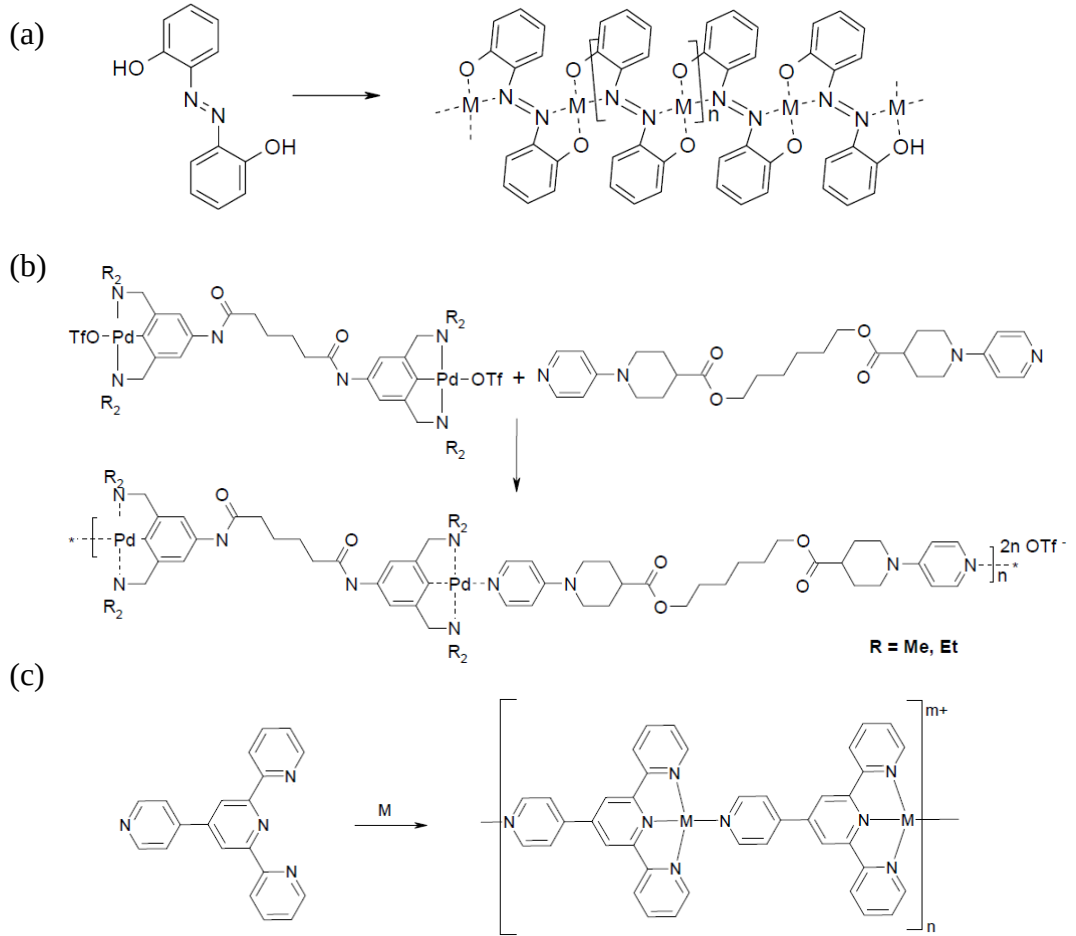
Şekilde siyaha boyanmış halkalı gruplar ligantı, beyaz boyanmış kutucuklar ara üniteleri (spacer), gri boyanmış küreler ise ligantlarla koordinasyon oluşturabilen metal iyonlarını temsil eder. Burada koordinasyon oluşumunun geri dönüşümlü olabileceği görülmektedir.

Metalosupramoleküler polimerlerin genel özellikleri, ligantın türüne, ligantın yapısına, ara grubun yapısına ve geçiş metalinin türüne bağlıdır. Ligant ile metal atomu arasındaki bağlanma sabitinin büyüklüğü, çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Eğer bağlanma sabiti çok küçük ise çözelti ortamında polimer oluşamaz, sadece katı formda polimer varlığından bahsedilebilir. Diğer yandan metal iyonları ve ligantlar arasındaki etkileşim orta düzeyde ise çözeltide makromoleküler düzenlenme gerçekleşir. Bu kesin bir sınırlama değildir. Çünkü bağlanma sabiti ligant dizaynına bağlı olduğu kadar pH ve sıcaklığa da bağlıdır. Bağlanma şartlarını dikkatli bir şekilde seçerek çözünür metalosupramoleküler polimerlerin olası durumları belirlenebilir [48-49].

Koordinasyon polimerleri ligantlar ve metal iyonlarından direkt olarak düzenlenebilir. Polimerler inert geçiş metal komplekslerine kinetik olarak bağlı olmalarına rağmen, standart analitik anlamda, çözeltide karakterize edilirler. Çözeltideki geçiş metal kompleksleri yalnızca son zamanlarda detaylı olarak karakterize edilebilmişlerdir. Metal-organik yapıları bileşiklerin çoğu izole edilerek bir katı olarak karakterize edilebilir. Burada bağlanma sabiti genellikle çok küçüktür ve çözeltide hiçbir polimer düzenlenmesi bulunmamaktadır. Koordinasyon ağ yapıları yalnızca katı formda mevcuttur [50].

Metal iyon-ligant etkileşimleri çeşitli yapılar, uygulamalar ve özellikler için metalosupramoleküler materyallerin inşasında sıkça kullanılmaktadır [28-30]. Son

zamanlarda çözültide makromoleküler düzenlenmelerden, bu tarz polimerlerin eldesine yönelik yeni yöntemler ortaya konmuştur. Bu yöntemlerde zayıf etkileşimlerle sıra dışı özelliklerde makro yapılar elde edilebilir. Etkileşimler entropik kuvvetlerle kıyaslandığı için böyle materyaller adapte edilebilir ve yerdeğiştirebilir niteliktedir. Dahası hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağları gibi farklı etkileşimler kompleks moleküler mimarileri oluşturabilirler. Böyle materyaller kendi kendini tamir edebilen, kendi kendine düzenlenebilen ve küçük fiziksel etkiler ile kontrol edilebilen ileri teknolojik malzemelerdir [51-52]. Şekil 2.17’de farklı tipte metal ligant bağlanmaları ile oluşmuş olan supramoleküler polimerler görülmektedir. Bunlardan 2.17 (a)’da tek bir molekülün kontrollü azo bağı ile o-konumdaki hidroksil grubunu kullanarak oluşturduğu polimeri görmekteyiz. Buradaki azo bağı üzerine düşürülen ışının dalga boyuna bağlı olarak cis yada trans olabilir. Bu nedenle bu supramolekül, foto ve elektro duyarlı bir moleküldür.



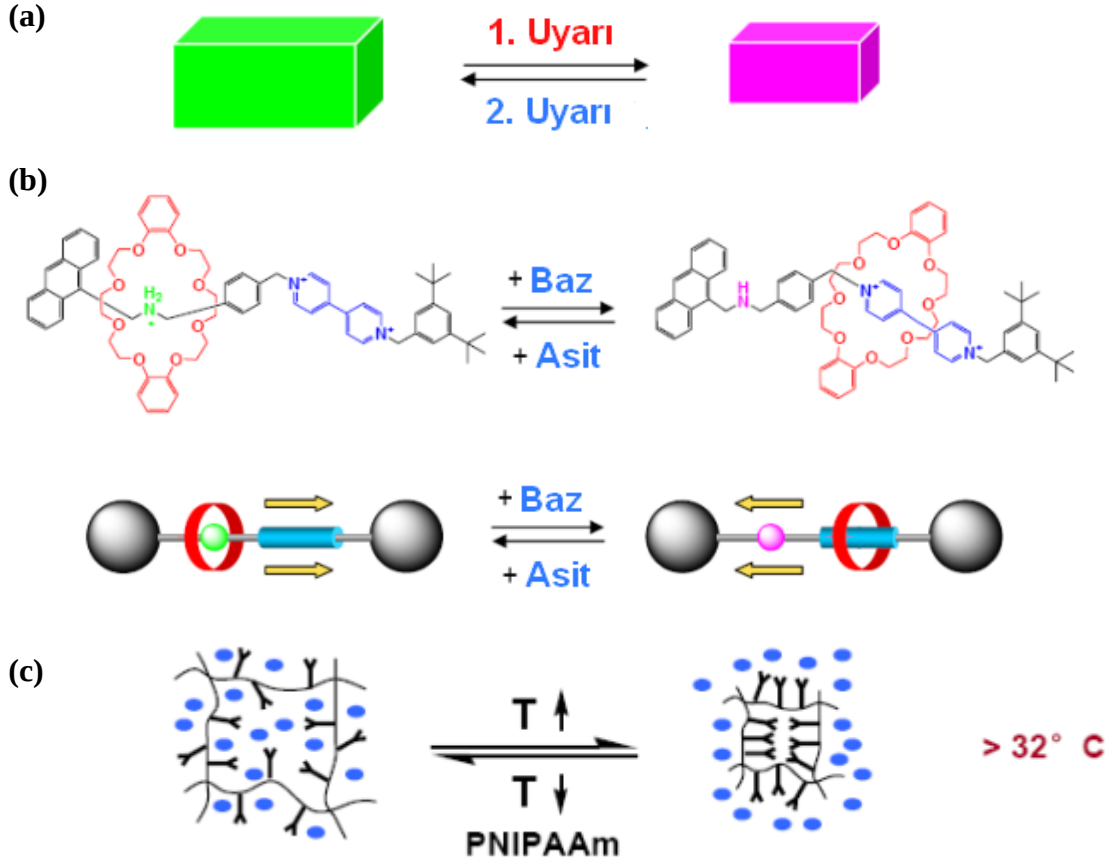
Şekil 2.17. Kordinasyon oluşturabilen supramoleküler polimer örnekleri [11].

Şekil 2.17 (b) molekülü ise dinamik kovalent bir bağ taşıırken şekil 2.17 (c) molekülü metalosupramoleküler bir polimerdir.

2.5. Supramoleküler polimerlerde uyarı-cevap özelliği

Uyarı-cevap özelliği gösteren malzemelerin son yıllarda ışık, sıcaklık, basınç, pH, iyonik şiddet, çözücü polaritesi, elektrik alan, biyolojik analitler ve kimyasal analitler gibi uyarıcılarla uyarıldıklarında, yapılarında ciddi değişiklikler gözlenmesi, bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu malzemeler uyarıcının cinsine göre; foto, kimyasal, elektro veya mekanik uyaranlara cevap veren malzemeler şeklinde sınıflandırılır. Bir uyarıcının uyarmasıyla bu malzemelerin yapısal veya diğer fizikokimyasal özelliği gibi özellikleri değişir ve bu malzemelerden bazen bir uyarıyla mekanik, floresans ve renk özellikleri değişimi gibi birden fazla cevap alınabilir. Bu malzemelerin çeşitliliği inorganik tür veya organik tür, moleküler boyutta veya makroskopik boyutta ve doğal veya yapay malzeme olmasına bağlı değişen cevap özellikleriyle genişletilebilir. Akıllı malzemeler, hafıza özellikli karışımlar ve sıvı kristal polimerleri, polimerik jeller, elektroakışkanlar, manyetik akışkanlar, polielektrolitler ve elektroaktif polimerler gibi akıllı polimerik malzemeler olarak örneklendirilebilir. Polimerler, moleküler, nano ve makroskopik boyuttaki düzenlenmeyle yapısında boşluk oluşturarak şekil alabilen eşsiz malzemelerdir. Elli yıldan fazla bir süredir polimerlerin sayısız özellikleri onları birçok uygulamada çok çekici hale getirse de uyarı-cevap özellikleri yeni yeni keşfedilmeye başlanmıştır. Özellikle son yıllarda bu tür polimerler kullanılarak malzeme mühendisliği ve mikro kapsülleri de içine alan tıp alanında; akıllı filmler, sensörler, elektro-optik araçlar, mikro akışkanlar ve ilaç salınım sistemleri gibi üstün uygulama örnekleri ortaya konulmuştur.

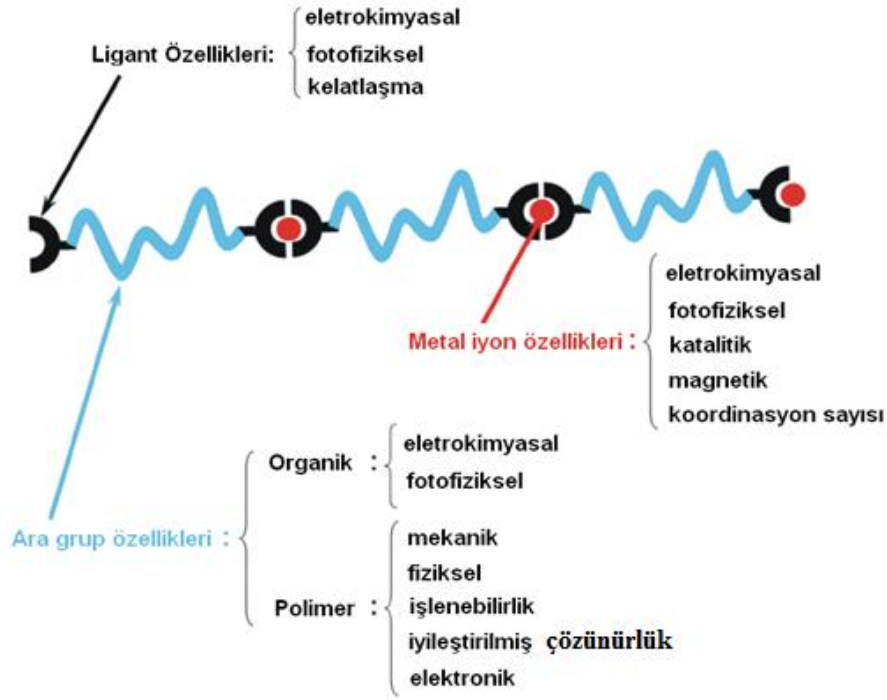
Supramoleküler polimerlere uyarı-cevap değişimleri dinamik olaylardır ve çoğunlukla çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle uyarı cevap özelliklerinin tespitinde çok hızlı ölçüm yapabilen cihazlar kullanılmaktadır. Bu cihazlar arasında özellikle NMR, UV ve GPC önemli bir yer tutar. Ancak metalosupramoleküler polimerler özellikle elektrokimyasal uyarılara cevap verebildiği için amperometrik veya voltametrik ölçümler ile de çalışılabilir.



Şekil 2.18. Supramoleküler polimerlerde görülen uyarı-cevap örnekleri.

2.6. Supramoleküler Polimerlerin Uygulama Alanları

Literatürde çok çeşitli supramoleküler polimerler bulunmaktadır. Temel olarak supramoleküler polimerlerin uygulama alanları onların yapısal bağlanmasında rol oynayan ikincil etkileşim türüne bağlıdır. Özellikle hidrojen bağı temelli supramoleküler polimerler kendi kendini iyileştirebilen kaplamaların ve filmlerin yapılmasında kullanılırken, metal koordinasyonu temelli supramoleküler polimerler elektrokromik ve fotokromik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bir metalosupramoleküler polimerin temel özelliği ve bu özelliğin sağladığı uygulama alanı polimerin bileşenlerine ve metal iyonu ile ligantın bağlanma gücüne bağlıdır. Zira bu bağlanma kuvveti direkt olarak polimerin termal kararlılığını ve mekanik dayanımını da belirler. Şekil 2.19’da bir metalosupramoleküler polimerin hangi özelliklerini hangi yapısal birimlerden sağladığı gösterilmektedir.



Şekil 2.19. Supramoleküler polimerlerin yapı özellik ilişkisi.

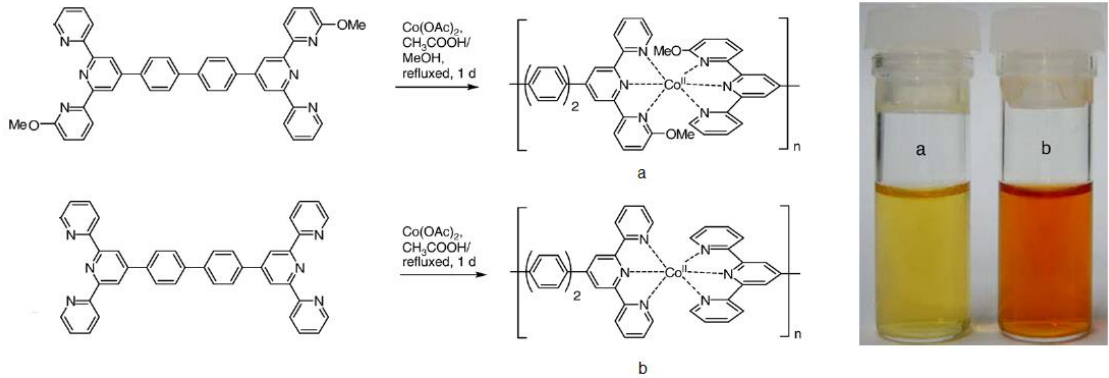
Metal iyon-ligant etkileşimleri çeşitli yapılar, uygulamalar ve özellikler için metalosupramoleküler materyallerin inşasında sıkça kullanılmaktadır. Son zamanlarda çözültide makromoleküler düzenlenmelerden, bu tarz polimerlerin eldesine yönelik yeni yöntemler ortaya konmuştur. Bu yöntemlerde zayıf etkileşimlerle sıra dışı özelliklerde makro yapılar elde edilebilir. Etkileşimler entropik kuvvetlerle kıyaslandığı için böyle materyaller adapte edilebilir ve yerdeğiştirebilir niteliktedir. Dahası H-bağları, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağları gibi farklı etkileşimler, kompleks moleküler mimarileri oluşturabilirler. Böyle materyaller kendi kendini tamir edebilen, kendi kendine düzenlenebilen ve küçük fiziksel etkiler ile kontrol edilebilen ileri teknolojik malzemelerdir. Bu türden malzemelerin uygulamaları arasında;

- Işık ile renk değiştiren malzemeler (fotokromik)
- Sıcaklık ile renk değiştiren malzemeler (termokromik)
- pH ve iyon değişimi ile şekil değiştiren malzemeler
- Çok uyarıcılı(multi responsive) sistemler gelmektedir.

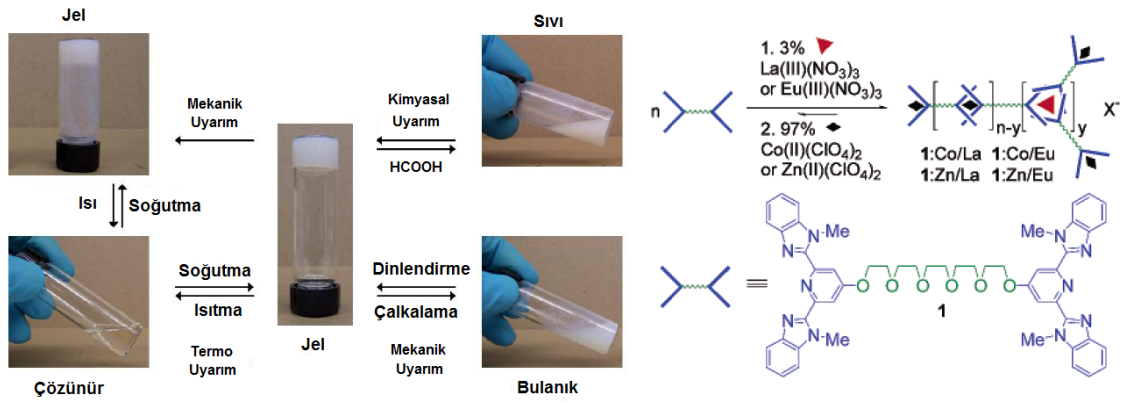
Metal ligant etkileşimleri ile hazırlanan bu tipteki metalosupramoleküler

polimerlerin genel özellikleri, ligantın türüne, ligantın yapısına, ara grubun yapısına ve geçiş metalinin türüne bağlıdır. Supramoleküler etkileşimler ile kurulmuş olan bu tür yapılar, kullanılan ligantın ve metal atomunun özelliğine bağlı olarak esneklik, kimyasal ve termal dayanım ile kolay şekillendirilebilme gibi pek çok özelliği de kazanırlar.

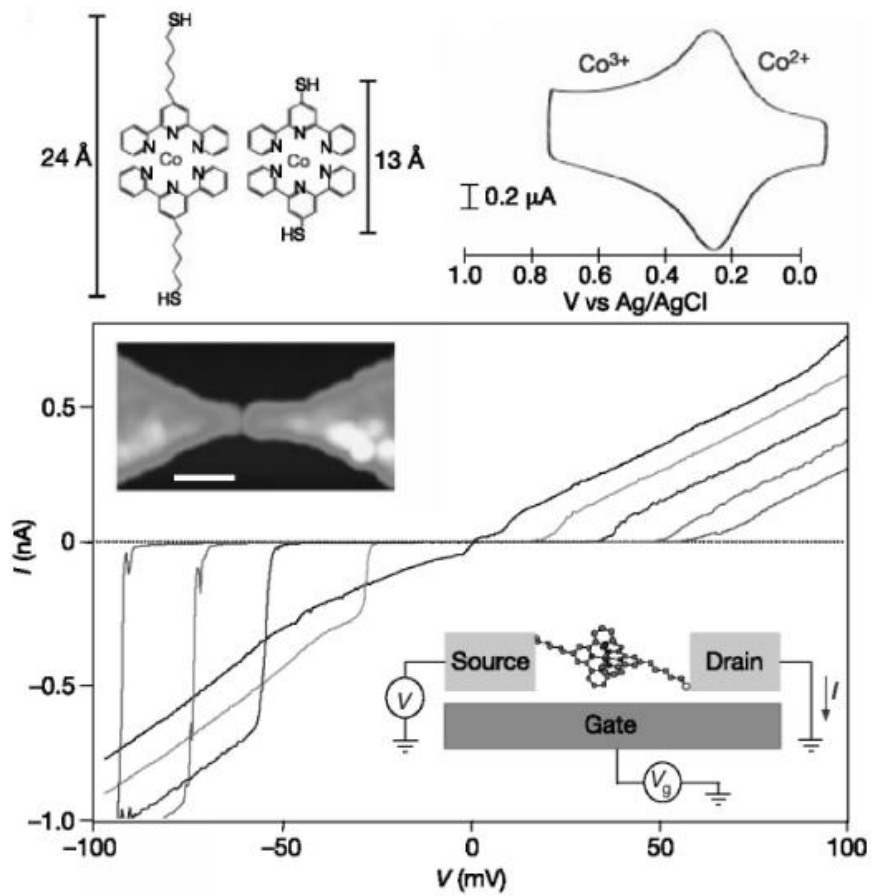
Metalosupramoleküler polimerlerde görülen en temel uygulama uyarı cevap özelliğine bağlı olarak dış fiziksel uyarılar ile renk değiştiren malzemelerdir. Şekil 2.20’de bağlı bulunan liganta göre renk değiştiren terpiridin temelli metalosupramoleküler polimer görülmektedir. Bu polimerde metal iyonu ve konsantrasyonunun kontrollü değiştirilmesi ile istenilen renk elde edilebilir. Ayrıca monomerik ünite üzerindeki ligant sayısı değiştirilerek pek çok uyarıcıya aynı anda cevap verebilen supramoleküler polimerler de hazırlanabilir. Buna benzer olarak supramoleküler koordinasyonu oluşturan metal atomunun bağlayacağı ligant sayısı arttıkça oluşacak yapının jel görünümü alması olasıdır. Bu tür yapılarda Şekil 2.21’de görülmektedir. Bir adet difonksiyonel ligant monomer ile iki ve üç koordinasyon yapabilen iki farklı metal türünün aynı anda kullanılması ile mekanik, termo ve kimyasal uyarımlara cevap verebilen metalosupramoleküler yapılar elde edilebilir.



Şekil 2.20. Ligant üzerindeki bağlanmaya bağlı olarak supramoleküler polimerin renginin değişmesi [53].



Şekil 2.21. İki fonksiyonel ligant monomer ile iki ve üç koordinasyon yapabilen iki farklı metal türünün aynı anda kullanılması ile mekanik, termal ve kimyasal uyarımlara cevap verebilen metalosupramoleküler yapılar elde edilmesi [54].



Şekil 2.22. Supramoleküler açma kapama devresi [55].

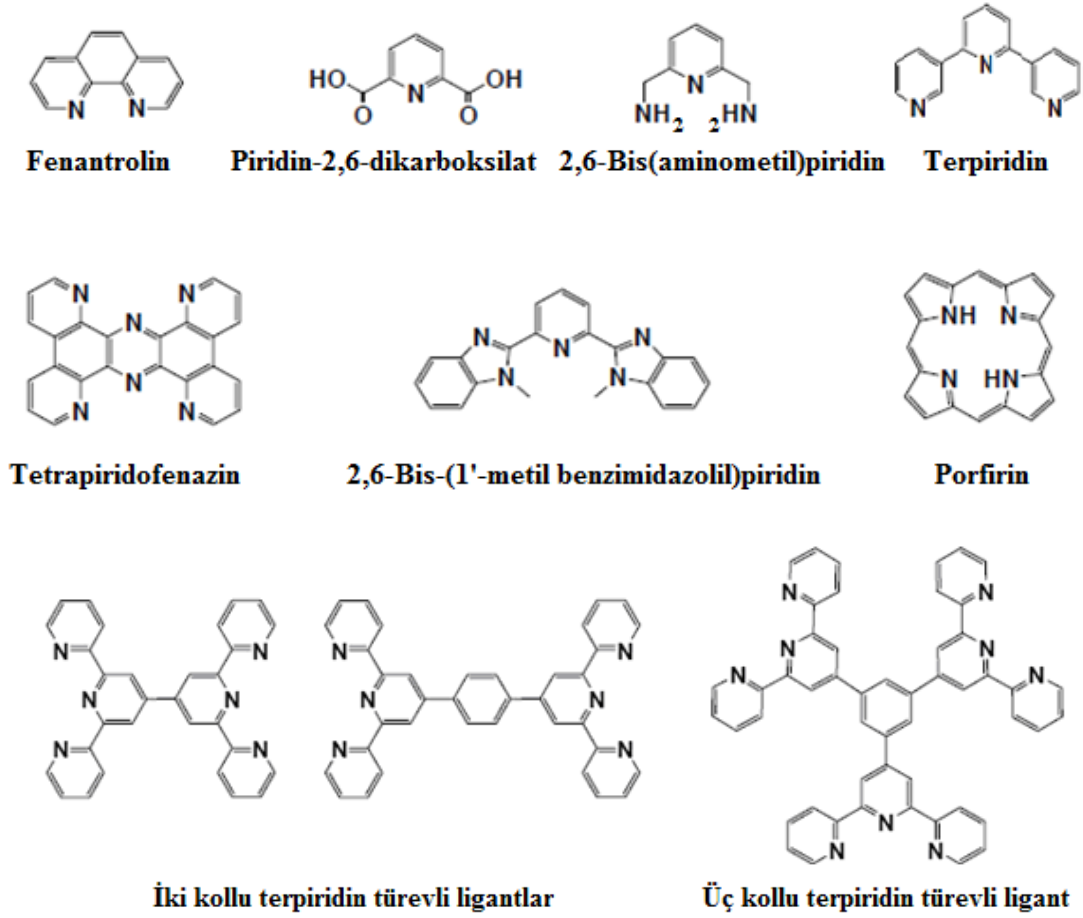
Metalosupramoleküler yapılar aynı zamanda elektrokimyasal uyarımlara da cevap verebilir. Bu nedenle pek çok elektronik devrede açma kapama kilit sistemi olarak kullanımı denenmiştir. Bu kontrollü lojik sistemler günümüzde araştırma niteliğinde olup bu sistemlerin gelecekte mikrocihazlarda kullanılması düşünülmektedir. Şekil 2.22’de altın devre elemanları üzerine bağlanan ligantların kontrollü uyarımları ile elektronik bir açma kapama devre elemanı hazırlanmıştır.

2.7. Piridin Türevli Ligantlar

Supramoleküler polimerlerde en çok kullanılan ligantlar azot atomu içeren ligantlardır. Bu ligantlar yapılarında bulundurdıkları azot sayısına bağlı olarak metal katyonlarıyla farklı sayıda kordinasyon oluşturabilirler. Azot atomu içeren ligantlar; fenantrolin, piridin, bipiridin, terpiridin, porfirin, fenazin ve bunların her birinin türevleri olarak sıralanabilirler.

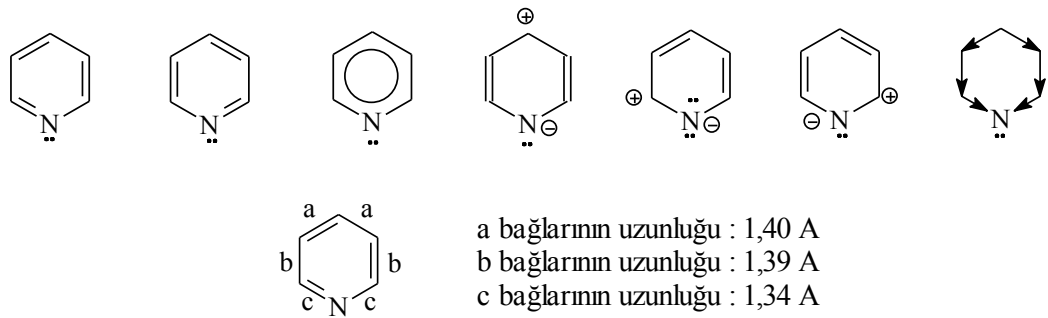
Şekilde gösterilen ligantların da kendi içinde en çok kullanılan türleri piridin ve türevleridir. Piridin ve türevleri özellikle koordinasyon yatkınlıkları ve elektronik özellikleri nedenleriyle hem polimer kimyasında hem de organik ve anorganik kimyada oldukça önemlidir. Birçok tepkimede ortaklanmamış elektron çiftine sahip oldukları için baz olarak kullanılırlar. Fakat bu bileşiklerin koordinasyon ligantı, iyon tutucu ve atom transfer radikal polimerizasyonu reaktif olarak kullanılması nedeniyle nanoteknoloji alanında daha da önemli hale gelmiştir [56].

Piridin yapısı tamamı ile benzenin yapısına benzer. Piridin halkası düzlemsel olup herbir karbon atomu sp^2 hibriti halindedir. Halkadaki azot atomu ve herbir karbon atomu, birer elektron taşıyan sp^2 hibrit orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanmışlardır [57]. Her bir karbon atomunun birer elektron taşıyan üçüncü sp^2 hibrit orbitali C-H σ bağının oluşumu için kullanılmıştır. Karbon atomlarının ve azotun σ bağı oluşumunda kullanılmayan ve birer elektron taşıyan p orbitalleri (örneğin $2p_x$ orbitalleri) halka düzlemine dik durumdadır. Bu orbitallerin birbirleri ile çakışmasından aromatik halkanın üstünde ve altında delokalize olan ve toplam 6π elektronuna ait bir elektron bulutu oluşur [58]. Bu oluşan delokalize elektron bulutu piridine aromatikliğini verir. Piridin aromatik karakteri belirgindir ve yanma ısısından rezonans enerjisinin 23 kcal/mol olduğu hesaplanabilir.



Şekil 2.23. Metal kordinasyonunda yaygın olarak kullanılan ligantlar ve yapıları [44].

Azot atomunun elektronegativitesi nedeni ile piridin halkası, benzen halkası gibi tam düzgün altıgen olmayıp halkadaki bağ uzunlukları farklıdır (Şekil 2.24). Benzendeki karbon-karbon bağ uzunlukları 1,39Å° ve karbon-hidrojen bağ uzunlukları 1,09 iken piridinde bu bağlar farklıdır ve şekildeki gibidir[56].

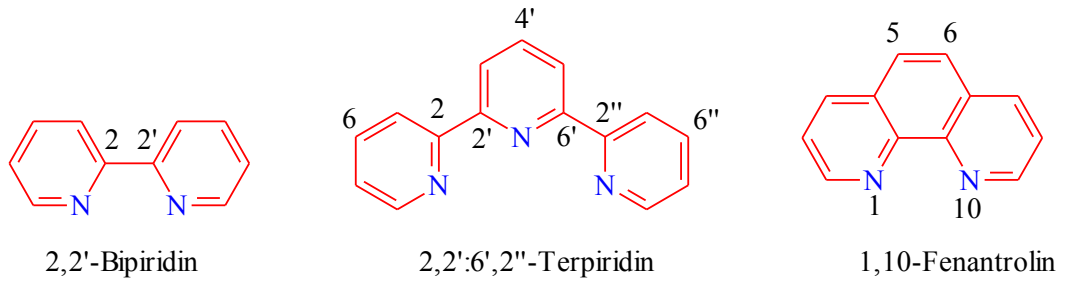


Şekil 2.24. Piridine ait rezonans formülleri ve bağ uzunlukları.

Piridin halkasının kararlılığı ve sübstitüsyon tepkimeleri sonunda aromatik karakterini yeniden kazanma yatkınlığı, benzen halkasına benzetilebilir. Elektronegatif halka azotunun π elektronlarını kendi tarafına çekmesi, yani bu elektronların azota doğru polarizlenmesi bir nükleofil reaktifin α - ve γ - karbon atomlarına (başlıca α - konumuna olmak üzere) saldırısına yol açar. Bir nükleofil reaktifin bu saldırısı halkadaki azot atomu pozitif yük taşıdığı zaman daha kolay gerçekleşir [59].

Günümüz kimyası kendi kendine düzenlenen yada kendi kendini yenileyen sistemler üzerine yönelmektedir. Bu yönelim kimyada supramoleküler kimya ve moleküler makineler gibi bazı yeni çalışma alanlarını ortaya çıkarmıştır. Bu alanlardan özellikle supramoleküler kimya oldukça önemlidir ve bu alanda piridinlerin ayrı ve özel bir yeri vardır. Supramoleküler kimyada taç eterler, çok dişli ligantlar ve bunların oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasından sonra, kendiliğinden düzenlenebilen moleküller, miseller, membranlar ve organik iletken yada yarı iletken malzemeler araştırılmaya başlanmıştır.

Bütün bu çalışma alanlarında koordinasyon kimyasının çok büyük önemi vardır. Özellikle azot, fosfor, oksijen ve kükürt bu koordinasyon bileşiklerinin temelini oluşturmaktadır. Azot atomu içeren ligantlar ise kolay sentezlenmeleri ve koordinasyon dayanımlarından dolayı tercih edilmektedir [59].



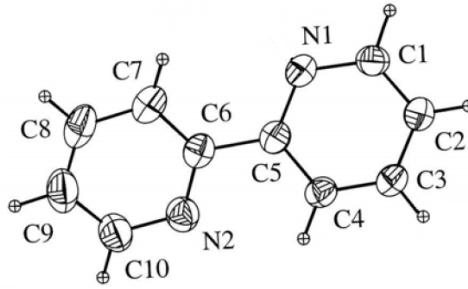
Şekil 2.25. Piridin halkası içeren diğer önemli ligantlar.

Oligopiridinler olarak adlandırılan bu piridin türevleri özel ilgi gören önemli ligantlardır. 2,2'-Bipiridin (bpy) koordinasyon açısından en fazla kullanılan ligant olarak açıklanmasına rağmen, 2,2':6',2''-terpiridin (tpy) kimyası önemini korumuştur [57].

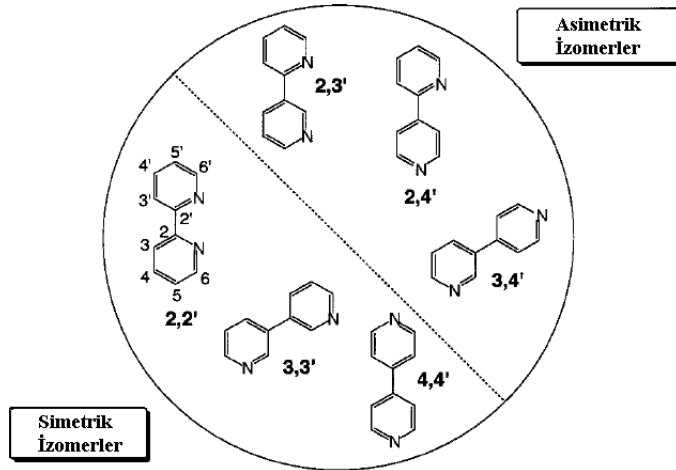
2.7.1. Bipiridinler

2.7.1.1. Bipiridin'in konfigürasyonu

İki ayrı piridin grubunun birbirlerine tek bir σ bağı ile bağlanmasından bipiridinler oluşur. Bipiridinler özellikle koordinasyon kimyasında olmak üzere oldukça önemlidir. Bipiridinler 19. yüzyılın sonlarında keşfedildiklerinden beri metal iyonlarıyla kompleks oluşturmada yoğun olarak kullanılmışlardır. Aşağıdaki şekilde bipiridin ligantına ait bağları gösteren ortep diyagramı bulunmaktadır ve bu diyagrama göre bipiridin ligantı düzlemsel bir yapı arz etmektedir.



Yapısal olarak simetrik ve asimetrik olmak üzere altı ana sınıfa ayrılabilirler. Bunlardan 2,2', 3,3' ve 4,4' formları simetrik; 2,3', 2,4' ile 3,4' formları ise asimetrik bipiridinler olarak bilinir. Doğal olarak yalnız 2,3' ve 3,3'-bipiridin bütün yapısında bulunur. Diğerleri sentetik olarak üretilmektedir [60].

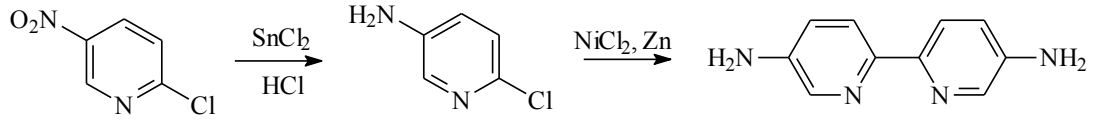


Şekil 2.26. Bipiridin simetrik ve asimetrik izomerleri

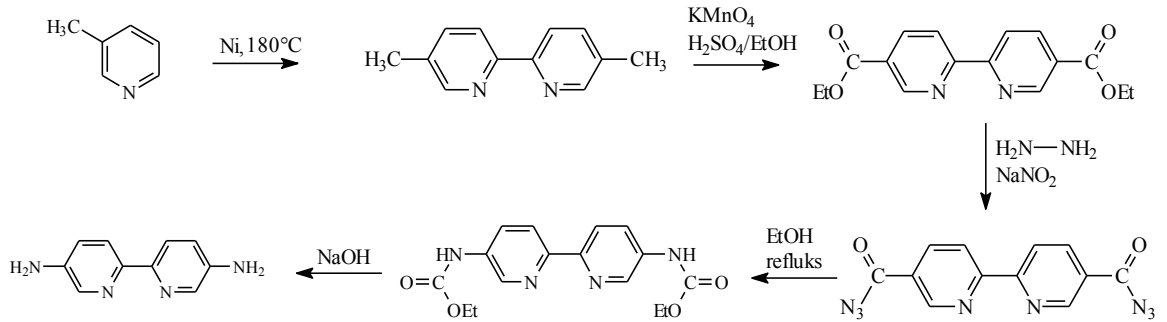
2.7.1.2. Bipiridin ligantının sentez yöntemleri

Bipiridinler özellikle anorganik kimyada çift dişli bir ligant olarak oldukça önemli oldukları için yoğun olarak çalışılmışlardır. Bunun sonucu olarak pekçok

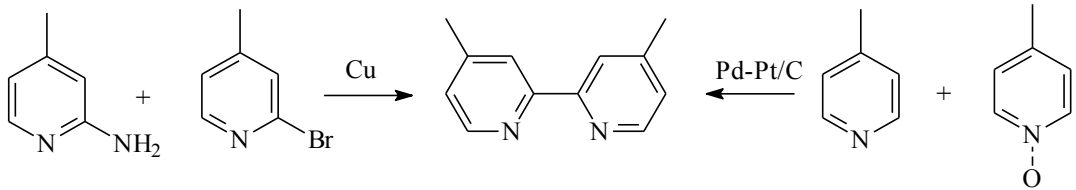
sentez yöntemi literatürde mevcuttur. Bunlardan en önemlileri genellikle tek bir piridin halkasının dimerleşmesi ilkesine dayanır. Örneğin 2-kloro-5-nitropiridin NiCl_2 ve Zn varlığında ZnCl_2 eliminasyonu ile dimerleşir ve 2,2'-diaminobipiridini oluşturur.



Diğer bir sentez yönteminde ise Janiak ve arkadaşları 3-metilpiridinden başlayarak 2,2'-Diaminopiridini sentezlemişlerdir.



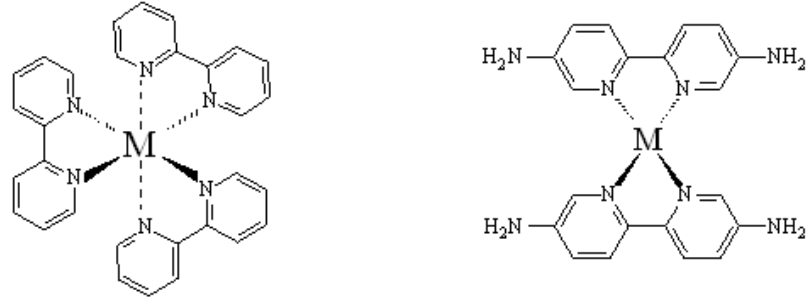
4,4'-Dimetilbipiridinler ise bakır yada Pd-Pt katalizörlüğünde dimerleşme tepkimeleri ile elde edilir [60].



2.7.1.3. Bipiridin ligantının önemi ve uygulamaları

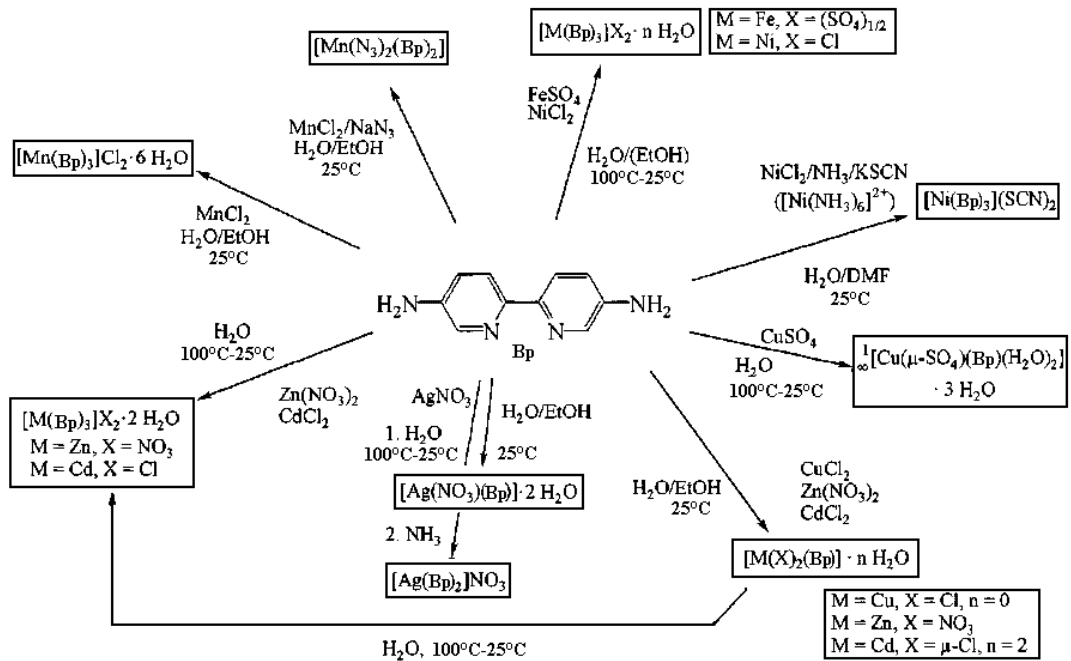
2,2'-Bipiridinler en kuvvetli metal ligant etkileşimini oluşturur ve asetilaseton yada katekol gibi çift dişli ligantların aksine nötral bir ligantdır. Onun bu özelliği metal-bipiridin kompleksinin sentez ve tasarımında oldukça önem taşır. İki yada daha fazla 2,2'-bipiridin içeren metal komplekslerinde ligantlar düzlemsel olarak yerleşirler. Bu tür bipiridin içeren bileşikler kendiliğinden düzenlenen moleküller, kiral moleküler tanımlama, lüminesans cihazlar ve elektrokimyasal-fotonik yada optoelektronik alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bipiridin ligantları bağlandıkları metallerin değerliklerine göre bir metalin etrafında bis yada

tris olarak bulunabilirler. Bu bağlanmalarda bipiridinler merkez atoma da bağlı olmakla beraber genellikle oktahedral yada kare düzlem yapıları tercih eder [61].



Şekil 2.27. Bipiridin metallerle oluşturabileceği kompleks çeşitleri

Bipiridinler mangandan nikel pe çok metale karşı hassastır ve bu metallerle koordinasyon oluştururlar. FeSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 ve CdCl_2 ile alkolde veya sulu çözeltide ısıtılarak tris(5,5'-diamino-2,2'-bipiridin)metal kompleksleri verirler. CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ve CdCl_2 ile oda sıcaklığında bis kompleksler verirler. Ancak gümüş ile olan etkileşimleri biraz farklıdır. AgNO_3 ile sulu etanol içerisinde oda sıcaklığında mono kompleks verirken, 100°C ' de sulu çözeltide bis kompleksler verirler. Bipiridinlere ait metal kompleks oluşumu Şekil 2.28' de açıklanmıştır [61].

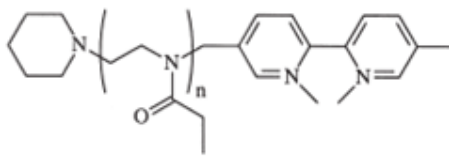


Şekil 2.28. Bipiridin ligantının farklı metaller ile etkileşimleri.

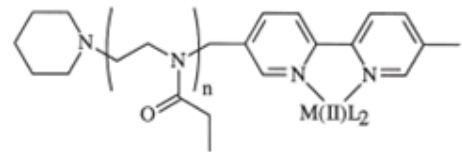
Bipiridinlerin en önemli uygulaması, polimer yapısına bağlanarak bazı iyonların çözelti ortamından uzaklaştırılmasıdır. Bu uzaklaştırma işlemi esnasında bipiridin grubu taşıyan ve metal iyonları ile işlem görmüş olan polimerin derişik HCl ile muamelesi sonucu bir yenilenme söz konusudur ve böylece malzeme kaybı olmaksızın bu işlem defalarca tekrarlanabilir. Bu işlem özellikle sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması açısından önemlidir.

2.7.1.4. Bipiridin temelli supramoleküler polimerleri

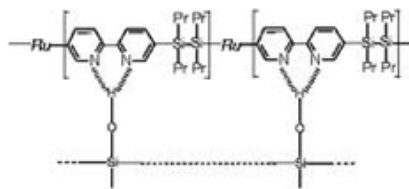
Bu türdeki polimerlerde ligant olarak bipiridin bulunur. Bu tür malzemeler fonksiyonelleştirilmiş bipiridini,yine uç gruplarından fonksiyonelleştirilmiş polimerlere bağlanarak hazırlanabilir. Bu tür malzemeler aynı zamanda fonksiyonel bipiridinlere polimerleşebilecek grupların bağlanmasıyla da hazırlanabilir. Yine uç grupları fonksiyonel iki veya daha fazla polimerin,bipiridin ligantına bağlanarak çeşitli blok kopolimerleri sentezlenebilir. Bipiridine bağlanacak polimerlerin türüne göre malzemeye çeşitli özellikler katılabilir. Örneğin inorganik bir polimer bağlayarak malzemenin ısı ve mekanik dayanımı arttırılabilir. Yine organik bir polimer bağlanarak molekülün tamamının elektron konjugasyonunu sağlayarak malzememeye elektronik özellik kazandırılabilir. Ayrıca bipiridin ligantına hem organik hem de inorganik polimerler bağlayarak malzememeye birden çok özellik kazandırılabilir. Bütün bunlar iyi bir molekül dizaynıyla sağlanabilir.



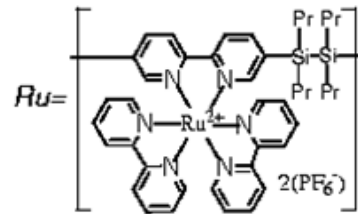
Polimer-Bipiridin Ligantı



Kordinasyon Polimeri



Anorganik Polimer-Bipiridin Ligantı

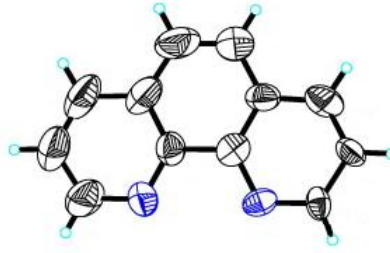


Kordinasyon Polimeri

Şekil 2.29. Bipiridin temelli supramoleküler polimer ve kordinasyon polimer örnekleri [62, 63].

2.7.2. Fenantrolin ligandı

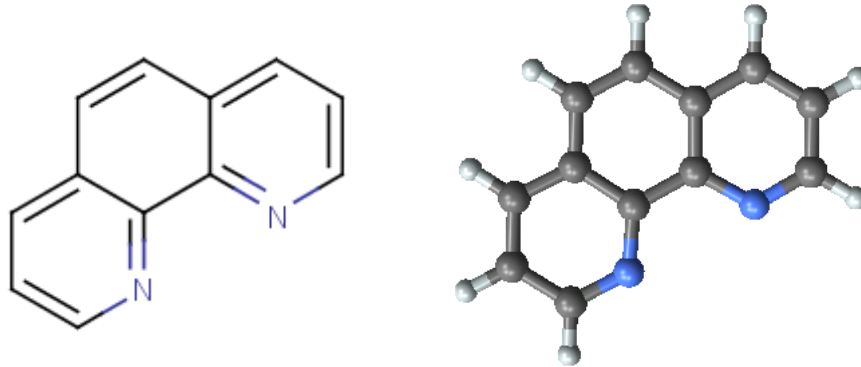
1,10-Fenantrolin renksiz, kristal yapıda, suda az çözünen, çift dişli bir ligandır. Fenantrolin esaslı çok dişli ligantların bakır (I) kompleksleri Tirosinaz enzimi için biyoeşdeğer model olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Tirosinaz enzimi Fenolaz aktivite göstermekle birlikte katekolleri *orto*-kinonlara yükseltger. 2-İmino-1,10-fenantrolinil ligantının demir kompleksleri etilen oligomerleştirilmesi için çok uygun katalitik aktiviteye sahiptirler.



Fenantrolin ligantına ait ortep diyagramında yapının düzlemsel olduğu açıkça görülmektedir.

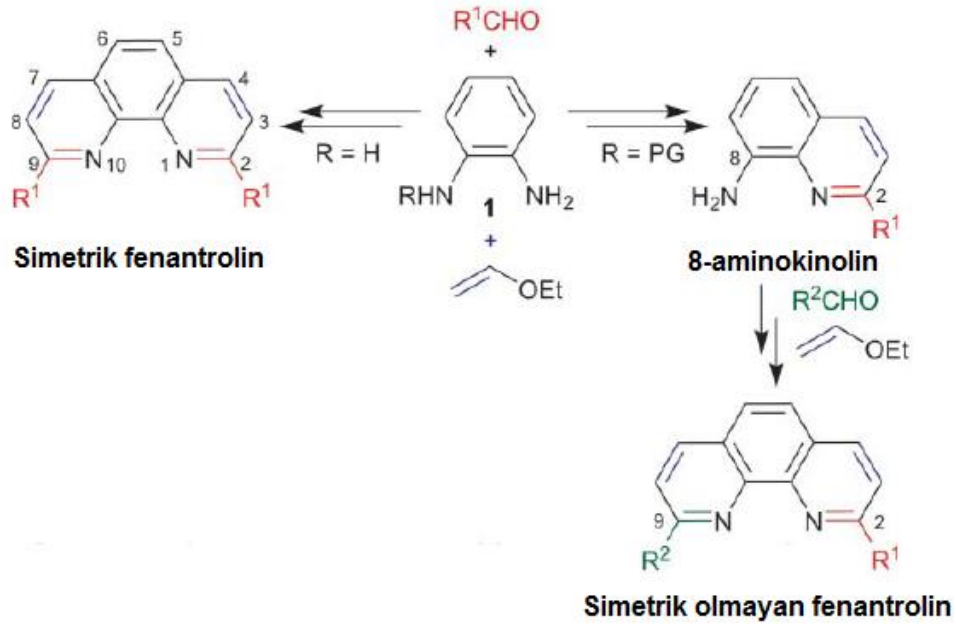
2.7.2.1. Fenantrolin ligantının konfigürasyonu

1,10-Fenantrolinin düzlemsel yapısı, numaralandırılmış konumlara hidrojen ve karbon atomlarının bağlanmasıyla şekil 2.30'da verilmiştir. Azot atomları arasında bulunan 2,5 Å'luk bir uzaklık sayesinde, molekül bir metal veya hidrojen iyonu ile beş üyeli bir şelat halka oluşturmak için iki bir ligant (sahip olduğu iki donör atomu ile merkez atomuna bağlanabilen anyon veya dişli nötr molekül) gibi davranır.



Şekil 2.30. Fenantrolin ligantının düzlemsel yapısı.

2.7.2.2. Fenantrolin ligantının sentez yöntemleri



Şekil 2.31. 1,10-Fenantrolin sentez yöntemleri.

Fenantrolin ligantları koordinasyon kimyası açısından çok önemli ligantlar olduğundan, literatürde pek çok sentez yöntemi mevcuttur ancak en çok kullanılan sentez yöntemi o-fenilendiamin ve türevlerinden yola çıkılarak elde edilen yöntemdir. Bu yöntemde farklı o-fenilendiamin türevleri kullanılarak simetrik ve simetrik olmayan fenantrolin ligantları elde edilebilir. Yöntem şekil 2.31’de gösterilmiştir.

2.7.2.3. Fenantrolin ligantının önemi ve uygulamaları

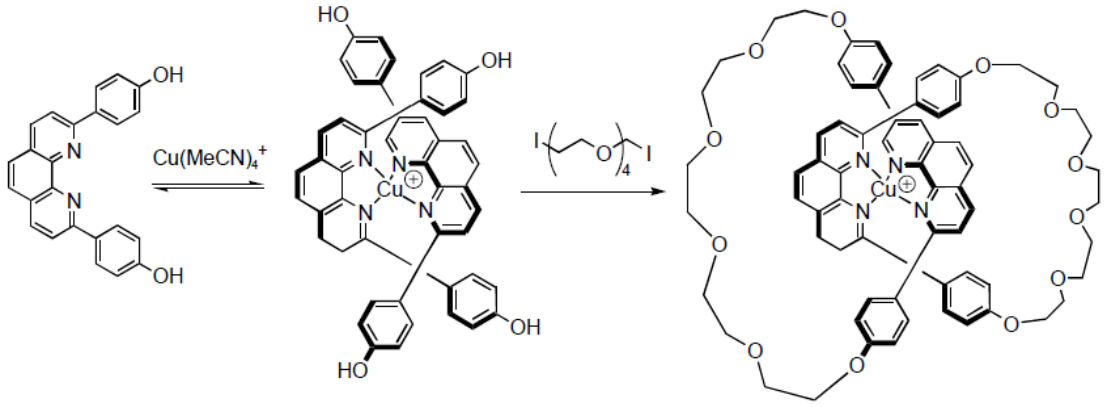
Düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olan 1,10-fenantrolin geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturur. Çok kuvvetli σ -donör ligantı olan 1,10-fenantrolinin bakır ve rutenyum ile oluşturduğu kompleksler koordinasyon kimyasında oldukça fazla ilgi çekmiştir. Cu (I) veya Ru (II) gibi düşük oksidasyon basamaklı metallerin 1,10-fenantrolin gibi heteroaromatik şelat ligand kompleksleri, görünür bölgede kuvvetli soğurum bandları gösterirler.

Bu ligand, metal komplekslerde katalitik reaksiyonların teşvik edicisi olarak önemli rol oynamaktadır [19]. Ayrıca, rutenyum (II)-1,10-fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılmaktadırlar [14]. 1,10-Fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral

bölgedeki güçlü soğurumu gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. 1,10-fenantrolin ve türevlerinin geçiş metal iyonları için renklendirici reaktifler olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. 1,10-fenantrolin ve türevleri metal iyonlarına karşı iki dişli ligand olarak davranmaktadır. 1,10-fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle, DNA çift zincir yapısı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasına ilave edilmektedir. Bunun etkisi, DNA yapısının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Heterohalkalı sistemlerin DNA ile interkalasyon yolu ile bağlandığı bilinmektedir. Düzlemsel aromatik heterohalkalı organik yapılar yanında azot içeren heterohalkalı ligantların düzlemsel katyonik metal komplekslerinin de DNA ile interkalasyon yaptığı tespit edilmiştir. Bunlardan en iyi bilinenleri platin kompleksleridir. Ayrıca DNA ile interkalasyon için uygun yapısal fark ve geometrilere sahip rutenyum, bakır içeren komplekslerinde de bu özellikleri gösterdiği çeşitli yöntemlerle tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, 1,10-Fenantrolin-bakır (II) kompleksleri ve türevleri, kanser ve tümör oluşumunu engelleme, mikrop öldürme gibi biyolojik etkiler sergilemektedir. Biyolojik alanda sergiledikleri bu gibi özelliklerinden dolayı, 1,10-fenantrolinin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler biyosensör tasarımında da kullanılmıştır.

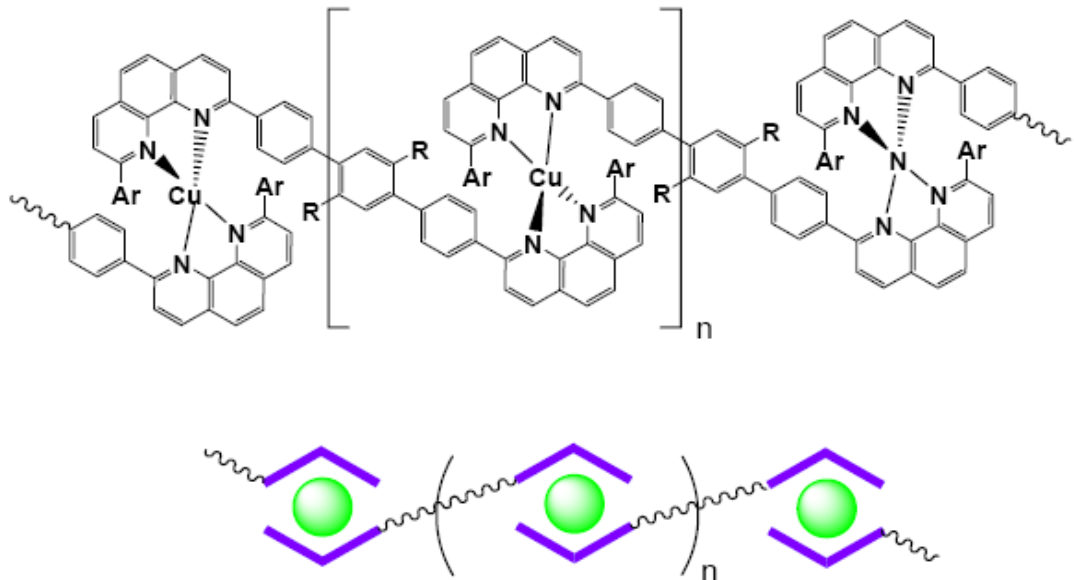
2.7.2.4. Fenantrolin temelli supramoleküler polimerler ve kordinasyon polimerleri

Fenantrolin ligantı iki dişli bir liganttır. Bis ve tris kompleksler oluşturabilmektedir. Daha çok polioksometalatların sentezinde kullanılırlar. İlk metal kordinasyonlu supramoleküler polimerlerde ligant olarak kullanılmıştır. Fenantrolin temelli supramoleküler polimerlerin liganta bağlı fonksiyonel grupların varlığında fonksiyonel bir polimerle etkileştirilmesiyle veya fonksiyonel grup içeren polimerleşebilecek bir grupta etkileştirerek önce monomerik ünite oluşturulur, daha sonra monomer polimerleştirilerek iki farklı yolla sentezlenebilirler. Bu yollarla kopolimerler, terpolimerler ve ağ yapılı polimerler gibi polimer türleri sentezlenebilir. Fenantrolin ligantı literatürde öncelikle katanen yapılı supramoleküllerin hazırlanmasında kullanılmıştır.



Şekil 2.32. Fenantrolin yapılı supramoleküler katanen molekülü.

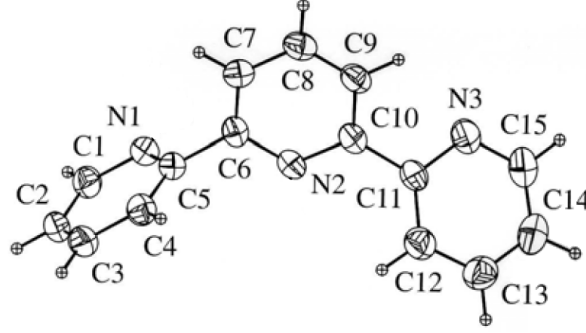
Sentezlenen polimerler fenantrolin ligantının aromatik halkası içindeki azot atomlarının elektron geçişlerinden dolayı sentezlenen polimerler farklı elektronik özelliklere sahiptirler. Liganta bağlı polimerlerin özelliklerine bağlı olarak yine farklı termal ve mekanik dayanıma sahip polimerler sentezlenebilir. Sentezlenen polimerler fenantrolin ligantına bağlanabilecek metallerle etkileştirilerek farklı elektrokimyasal özelliklere sahip polimerler sentezlenebilir [65-66].



Şekil 2.33. İlk metallosupramoleküler örneği [16].

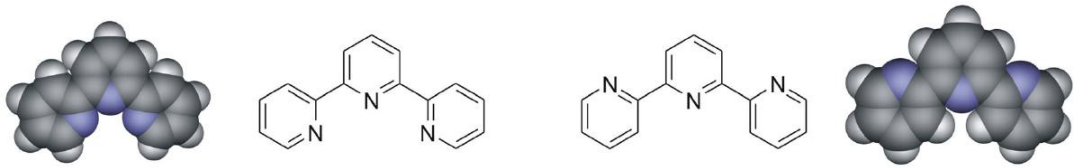
2.7.3. Terpiridin ligandı

Üç ayrı piridin halkasının bir piridin üzerinden ve bu piridin 2,6 konumlarından bağlanması ile oluşan bileşiklerdir. Yaklaşık 70 yıl kadar önce Burstall ve Morgan 2,2':6',2''-terpiridin sentezini yapmıştır. 2,2':6',2''-terpiridin üç dişli ligant olarak metal komplekslerin koordinasyonunda oldukça önemlidir ve özellikle koordine olan metalin özelliğine göre farklı uygulama alanlarına sahiptirler. Bu alanda yapılan pek çok çalışmada metal komplekslerinin oluşum kinetiği, mekanizması ve bu komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir [67].

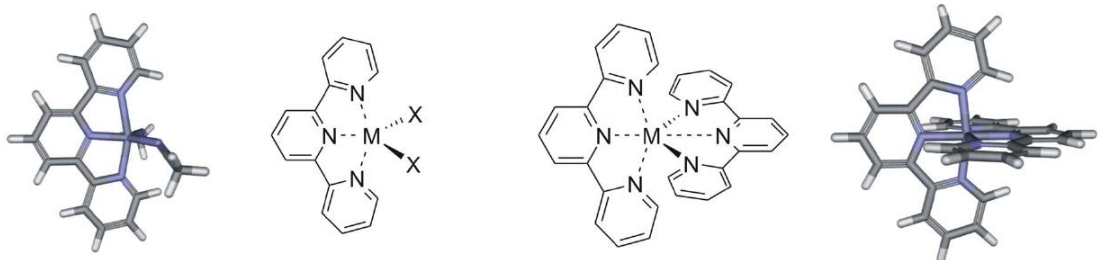


2.7.3.1. Terpiridin ligantının konfigürasyonu

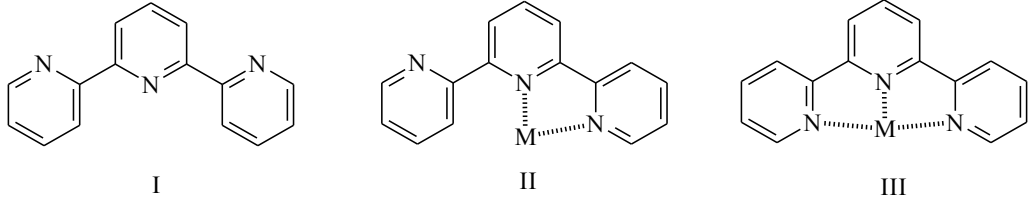
2,2':6',2'' – terpiridin (terpy) ve türevleri koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan ligandlardır. Terpiridin, sentezi zor, NNN tipinde üç dişli bir ligandır. Sentezindeki güçlüklerin üstesinden gelmek için, terpy'deki halkalardan iki tanesi azot içeren başka heterosiklik halka ile yer değiştirilerek yeni üç dişli, düzlemsel ligandlar sentezlenmiştir.



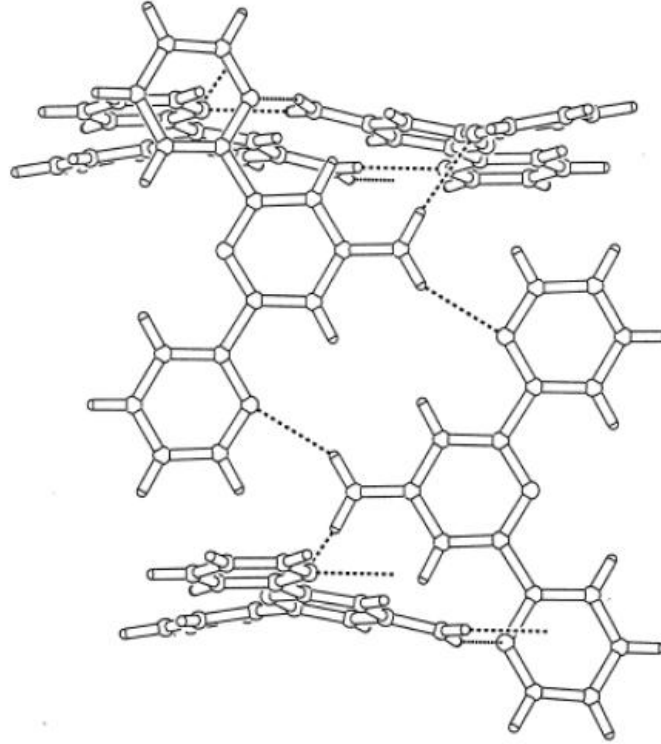
Terpiridin ve türevi ligandlarla hazırlanan kompleksler çeşitli araştırma alanlarında kullanılır. Bu kompleksler proteinlerin etiketlenmesinde, enantioselektif sentezler için reaktif olarak, porfirinler, katekol ve makrosikliklerin değiştirilmesinde ve TiO₂ yüzeylerinin değiştirilmesine dayanan güneş enerjisi aletlerinde yer alır.



Katı halde üç piridin halkası transoid konfigürasyona sahiptir. Bu konfigürasyon da azot grupları üzerindeki ortaklanmamış elektronlar arasındaki etkileşim ile H atomları arasındaki van der Waals etkileşimleri minimize edilmiş olur. 2,2':6',2''-terpiridinin ligantı metale bağlandığı zaman izomerizasyon gerçekleşir ve cis- konfigürasyon (II) ile cis-cis-konfigürasyon (III) gözlenir.



Terpiridin içindeki, üç piridin halkası düzlem içerisinde yakın durum alırlar ve iki terminal halka arasındaki açı aynı olup $5,7^\circ$ (4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridinin), $7,4^\circ$ (4'-dimetilamino-2,2':6',2''-terpiridinin), $11,4^\circ$ (4'-etoksi-5,5''-dimetil-2,2':6',2''-terpiridinin) ve $10,9^\circ$ (6,6''-dibromo-4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridinin) civarındadır. 4'-amino-2,2':6',2''-terpiridin komplekslerinde ise merkez ve yan halkalar arasındaki açı $11,2^\circ$ ve $20,7^\circ$ 'dir. Bu sapmanın nedeni hidrojen bağıdır. Benzer etki aynı türden moleküllerde de gözlemlenir.



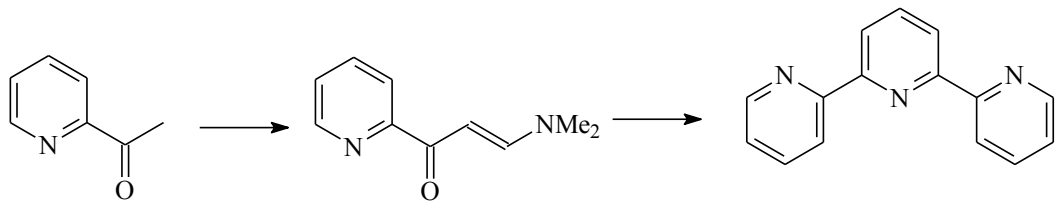
Şekil 2.34. Terpiridindeki moleküler arası etkileşimin gösterimi.

2.7.3.2. Terpiridin ligantının sentez yöntemleri

2,2':6',2''-terpiridin sentezinde genelde iki farklı yöntem vardır. Bunlar merkez halkanın sentezi ve üç halkanın birbirine bağlanması olarak isimlendirilebilirler. Bu yöntemlerin adından da anlaşılacağı gibi merkez halkanın sentezinde reaktifler, tepkime sonrasında bir piridin halkası oluşturabilecek yapıda seçilirler. Diğerinde ise piridin halkaları birbirine bağlanır. Sentez açısından bakıldığında ilk akla gelen bromopiridinlerin Ullman eşleşmesidir. Ancak kondenzasyon, piroliz, Tohda metodu, metal ortamı eşleşme tepkimeleri ve halka katılma yöntemi (Sauer metodu) gibi yöntemler de oldukça sık kullanılır. İstenilen terpiridin ligantını elde etmede bir diğer yöntem ise 4-kloroterpiridin gibi fonksiyonel gruplar içeren terpiridinlerin modifikasyonudur.

Kondenzasyon yöntemi ile 2,2':6',2''-terpiridin sentezi:

Hantzsch ve Tschitschibabin piridin sentezinde iki metodu başlatmıştır. 2,2':6',2''-terpiridin sentezinin en etkili metodu Jameson ve Guise tarafından verilmiştir. Bu metotta da iki asetilpiridin, *N,N*-dimetilformamitdimetilasetal ile etkileştirilmiş ve 2 (enaminon) elde edilmiştir. Elde edilen enaminon 2-asetilpiridin sodyum tuzu ile kondense edildiğinde dimetil amin ayrılır ve elde edilen ürün amonyum asetat ile halka kapanmasına uğrayarak 2,2':6',2''-terpiridin verir [68].

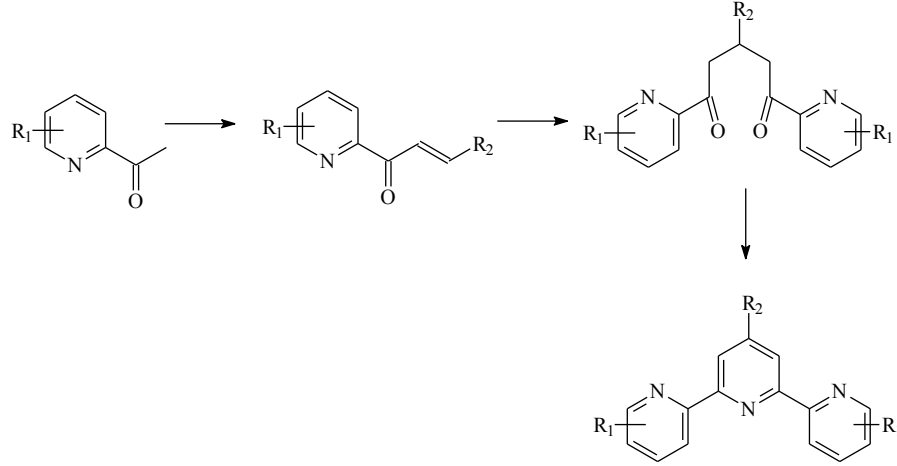


Şekil 2.35. 2-asetilpiridinden terpiridin sentezi.

Kröhnke ve Potts metodu ile 2,2':6',2''-terpiridin sentezi:

F. Kröhnke metodu oligopiridinlerin sentezi için bulunmuş bir yöntemdir. Tepkime 2-asetilpiridin (veya türevleri ile) aldehitin bazik veya alkollü ortamdaki kondenzasyonudur. Tepkime sonunda α , β -doymamış keton veya enonlar oluşur. Daha sonra uygun enolatların Michael katılması yöntemi ile 1,5-diketon

oluşmaktadır. Oluşan diketonlar amonyum asetat ile halka kapanmasına uğrayarak terpiridin oluştururlar. Bu yolla simetrik ve simetrik olmayan terpiridinler hazırlanabilir. Bu yöntemin en iyi yanı tepkime veriminin yüksek olmasıdır. Kötü yanı ise alkil sübstituentinin (R) aromatik olması gerekliliğidir.

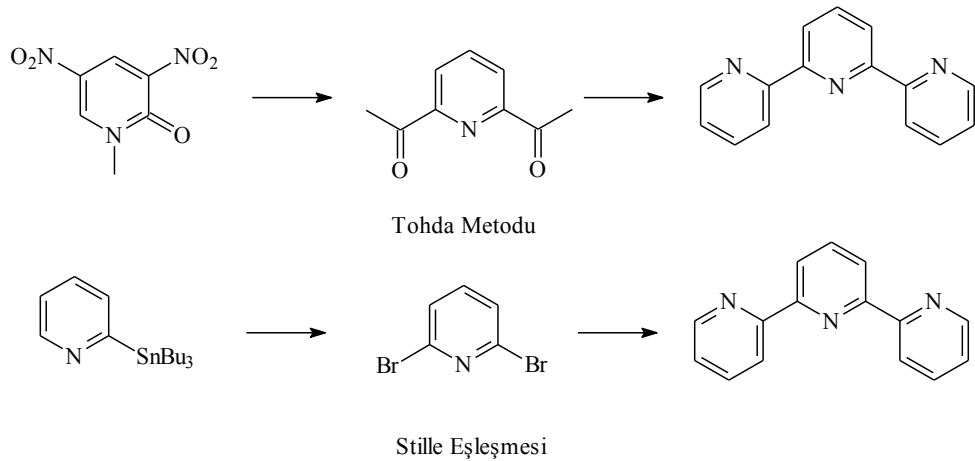


Şekil 2.36. Asimetrik terpiridin sentez örneği.

Bu yönleme çok benzeyen Potts yöntemi, sübstitüe pirinlerin 1,5-dion ve hidroksiaminlerden sentezini önermiştir. Tepkime gidişat olarak aynıdır fakat bu yöntemin farklı yönü simetrik yada asimetrik terpiridinleri elde edebilmektir.

Yeni yaklaşımlar ile 2,2':6',2''-terpiridin sentezi:

Terpiridin sentezinde pek çok yöntem söz konusudur. Bunların en önemlileri arasında 1-metil-3,5-dinitro-2-pirolidon ile keton yada aldehitlerin amonyak içerisindeki tepkimesi olan Tohda metodu ve stannil bileşikleri ile bromo bileşikleri arasında paladyum (0)'ın katalitik tepkimesi olan Stille eşleşmesidir.



Şekil 2.37. Tohda yöntemi ve Stille eşleşmesi yöntemi ile terpiridin sentezi.

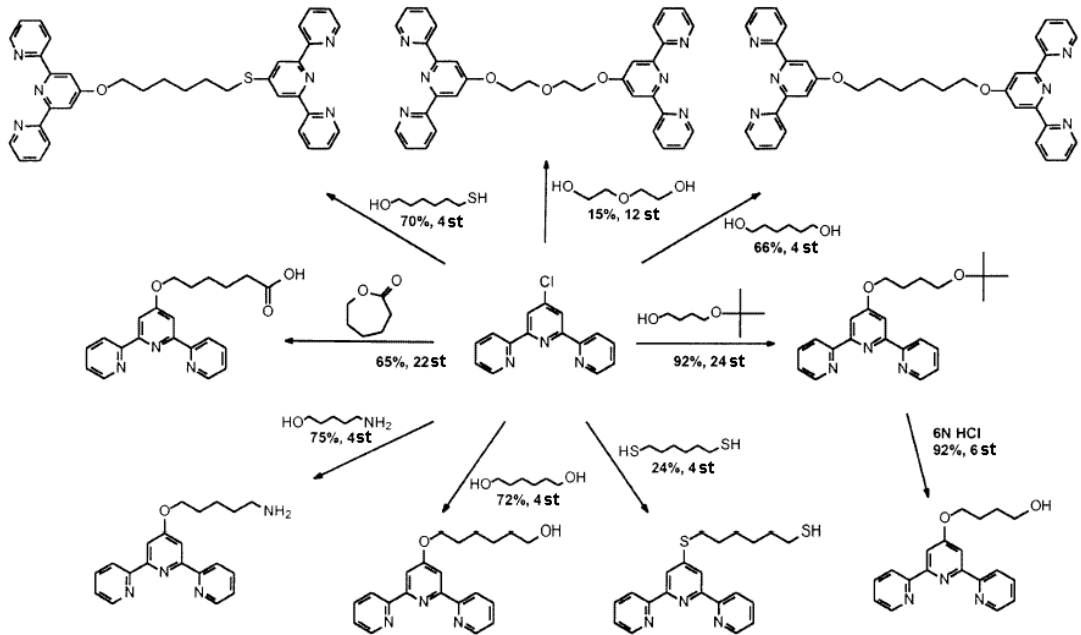
Bu yöntemlerden Tohda metodunda nitro fonksiyoneliteye sahip terpiridinler elde edilirken Stille tepkimesinde reaktiflere bağlı olarak istenilen fonksiyoneliteye sahip terpiridin elde edilebilir.

2.7.3.3. Terpiridin ligantının önemi ve uygulamaları

2,2':6',2''-Terpiridin supramolekül kimyasında katanenlar, knotlar, helikatlar ve dendrimerler gibi pek çok bileşiğin hazırlanmasında kullanılmışlardır. Özellikle bu bileşiklerin fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve sonuç olarak optik ve fotokimyasal cihazlarda uygulanmaya çalışılmıştır.

2,2':6',2''-Terpiridin koordinasyonunda koordinasyon merkezi olarak ise en çok Ru tercih edilmiş olmasına rağmen ligantların uyumluluğu nedeni ile Am(III), Eu(III) metallere kadar pek çok metal çalışılmıştır.

Katalizör olarak 2,2':6',2''-terpiridin bağlı geçiş metali kompleksleri oldukça çoktur. Terpiridinlerin yüksek valens değerlikli geçiş metal kompleksleri katalizör olarak özel ilgi çekmişlerdir. Ru (IV) yada Ru (VI), alkollerin oksidasyonunda, aromatik bileşiklerin karbonillenmesinde, hidroformilasyonda ve oksijen bağlayıcı moleküllerde denenmiştir. Optikçe aktif 2,2':6',2''-terpiridin ligantları sentezlenmiş ve enantiyo seçici tepkimelerde uygulanmıştır. 2,2':6',2''-terpiridin bir diğer önemli uygulaması da helikatların geçiş metalleri ile oluşumunda kullanılmasıdır.



Şekil 2.38. 4-kloro terpiridin ara ünitelerle bağlanmak üzere verdiği bazı tepkimeler [69].

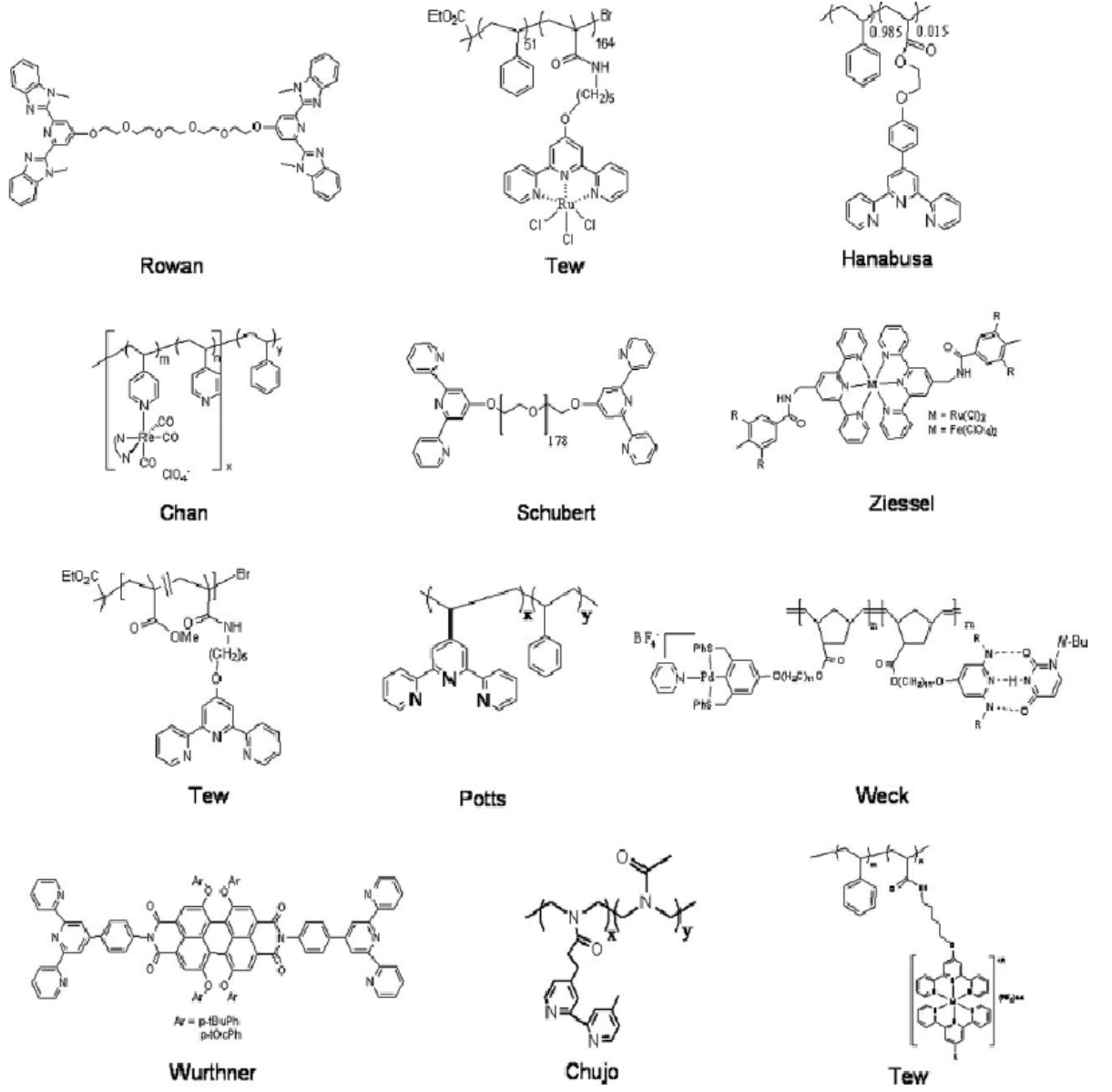
2,2':6',2''-Terpiridinin ligantları TiO_2 yüzeyinde, altın yüzeyinde veya silika yüzeyinde bağlanarak tek tabakalı yarı iletkenler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bileşiklerin enerji transfer değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca terpiridin içeren bazı önemli polimerler de hazırlanmış ve elektrolüminasans özellikleri çalışılmıştır [70]. Yine iki terpiridin molekülü arasına spacer denilen oksijen veya kükürt gibi ortaklanmamış elektron çiftine sahip olan ara üniteler tekli veya çoklu olarak çeşitli sentez yöntemleriyle bağlanmıştır. Bu moleküllerin de uç grupları fonksiyonel bırakılarak çeşitli türde ve çeşitli özellikleri bünyesinde barındıran terpiridin temelli supramoleküler polimerler sentezlenmiştir. Bünyesinde ara ünite barındıran bu moleküllerin veya polimerlerin sentezinde simetrik terpiridinler veya hidroksi, amin, tiyol ve klor gibi fonksiyonel grup taşıyan simetrik terpiridinler kullanılmıştır.

Terpiridinlere ait bazı önemli tepkimeler Şekil 2.38'de gösterilmiştir. 2,2':6',2''-Terpiridinin türevleri platin ile koordine edilerek biyolojik sistemlerde kullanılmıştır. Ayrıca terpiridin ligantları aralarına mesafe verici gruplar bağlanarak elektronik iletişim sistemlerinde denenmiştir [69].

2.7.3.4. Terpiridin temelli supramoleküler polimerler ve kordinasyon polimerleri

Terpiridin ligantı sentezi zor ve maliyeti yüksek olmasına rağmen birçok supramoleküler polimer örneğinde karşımıza çıkmaktadır [71]. Terpiridin ligantının supramoleküler polimerlerde bu kadar çok tercih edilmesinin sebebi bu ligantın mangan, kobalt, platin, gümüş, civa, rutenyum, osmiyum, bakır, çinko, kadmiyum ve demir gibi birçok geçiş metaliyle oktahedral yapıda kompleksleri kolay bir şekilde vermesidir. Terpiridin temelli supramoleküler polimerlerde genellikle 4- konumunda fonksiyonel grup taşıyan terpiridin ünitesi ile bir ucu fonksiyonel bırakılmış bir polimerle etkileştirilerek sentez yapılır. Bu işlem iki veya daha fazla polimerle yapılırsa terpiridin temelli kopolimerler ve terpolimerler elde edilir. Yine terpiridinin fonksiyonel grupları üzerinden dendrimerler sentezlemek mümkündür. Terpiridin ligantına bağlanan ara ünitenin yapısına göre supramoleküler polimerin elektriksel, elektronik, termal ve mekanik özellikleri iyileştirilebilir. Polimerlerin bağlı olduğu boş ligantları bir sonraki aşamada geçiş metalleriyle kompleksleştirerek malzemelere elektriksel özellikler katılabilir. Yine fonksiyonel terpiridinleri mekanik dayanım özelliğine sahip gruplara bağlayarak mekanik dayanımı yüksek supramoleküler polimerler elde etmek mümkündür. Özellikle içerdiği azot gruplarındaki elektron

geçişlerinden dolayı fonksiyonel terpiridinlerin elektronik özellikleri,bağlandıkları polimerin elektronik özellikleriyle iyileştirilebilir [70].



Şekil 2.39. Terpiridin temelli supramoleküler polimer ve kordinasyon polimer örnekleri [71].

2.8. Supramoleküler Polimerlerin Analiz Yöntemleri

Supramoleküler polimer yapılarının karmaşık ve kompleks olması nedeni ile basit moleküllere göre analizleri ve fiziksel özelliklerinin tespiti de daha zordur. Bu nedenle bilinen pek çok instrumental analiz tekniği, supramoleküler polimerlerin yapı analizlerinde ve fiziksel özelliklerinin tespitinde kullanılmaktadır [72-73].

Supramoleküler polimerlerin analizinde kullanılan cihazlar ve bu cihazların kullanıldığı analitik amaçlar tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Supramoleküler kimya alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.

Analitik Amaç	Cihaz ve Teknik
Moleküler etkileşim ve termodinamik	NMR, ITC, DSC, QCM, yüzey plazmon rezonans spektroskopisi
Yapısal analiz	NMR, FT-IR, x-ray, ESI-MS, MALDI-TOF, MS
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, TEM, AFM, STM, SNOM, XPS, DLS, SLS
Uyarı-cevap özelliğinin belirlenmesi	GPC, UV, BAS, viskozimetre
Saflaştırma ve ayırma	HPLC, kapiler elektroforez.

2.8.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)

Moleküller üzerlerine belirli dalga boyunda bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri UV spektroskopisi incelerken, titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi inceler [74]. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi elektronik geçişlerden çok daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2.5-25 μm aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denilir ve bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 arasında ise moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır [74]. Bunlar: 12500-4000 cm^{-1} bölgesine yakın IR, 4000-400 cm^{-1} bölgesine orta IR ve 400-40 cm^{-1} bölgesine de uzak IR denilir. Bunlardan yakın ve uzak IR bölgeleri yapı analizi için pek fazla kullanılmaz. Genellikle orta IR kullanılır. Madde IR ışınını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir: gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır.

Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki tipi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burkulmadır [75].

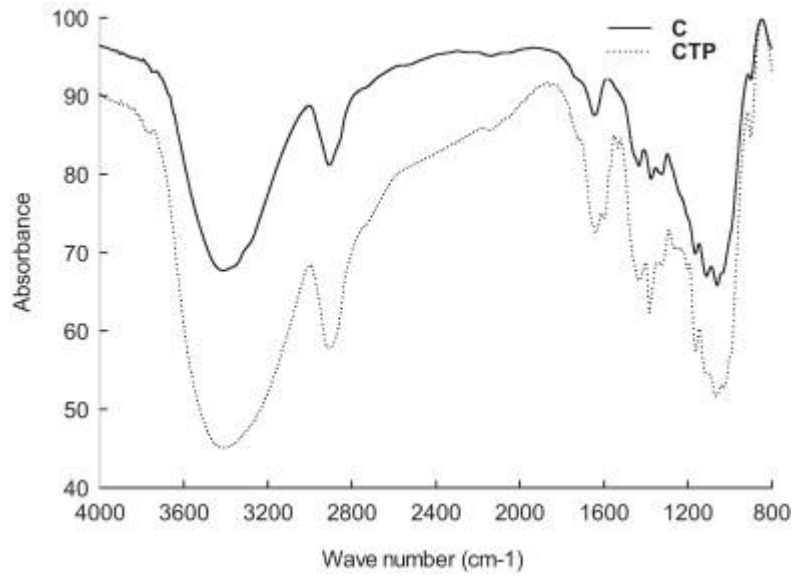
Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanınmasında kullanılır [74]. IR'nin kullanım alanları şunlardır:

- a) Yapı tayini: IR spektrumu o madde için karakteristik pikler verir; böylece spektrumu alınan maddede hangi grupların olduğu, dolayısı ile maddenin yapısının anlaşılması kolaydır. Ayrıca madde yapısının değişmesi ile karakteristik piklerin yerinin de değişmesi önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik $1900-1600\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Bu pikin nerede geleceği tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.
- b) Kalitatif analiz: Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardaki ile karşılaştırılarak tanımı yapılabilir.
- c) Hidrojen bağının bulunması: Karakteristik grup pikleri, eğer molekülde hidrojen bağları mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Ayrıca pikin kalınlığı da artar. Çoğu zaman pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.
- d) Atomlar arasındaki bağ açısı ve uzunluklarının belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ açılarını hesaplama olanağı vardır.
- e) Safsızlık kontrolü: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivriliği kaybolur ve bazı yeni pikler gözlenir [73].

Infrared spektrofotometrelerinin kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları söz konusudur. Spektrum

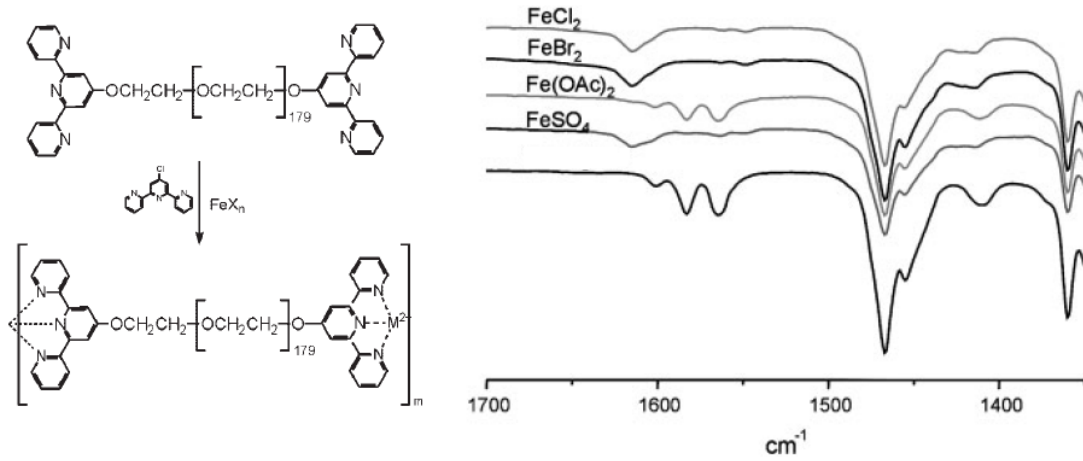
kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde, infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın fourier dönüşümünü yapmak amacı ile bir bilgisayardan faydalanılır. Fourier transform infrared spektrofotometrelerinin eski yöntemle göre pek çok faydaları vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için spektrumlar karşılaştırılarak kıyaslama yapılabilir [75].

Supramoleküler polimerlerin analizinde özellikle FT-IR cihazı NMR ile birlikte en temel tekniktir. İki temel alanda kullanılır; birincisi istenilen monomerik ve polimerik yapıların doğruluğunun tespiti, ikincisi uyarı cevap özelliğinin tespiti. Örneğin Şekil 2.40'da terpiridin modifiye selüloz ve onun metal koordinasyonuna ait FTIR spektrumu görülmektedir. Burada gerek supramoleküler polimerin sentezi ve yapısal aydınlatılması, gerekse de uyarı karşısındaki gösterdiği reaksiyon FTIR ile gösterilmiştir [76].



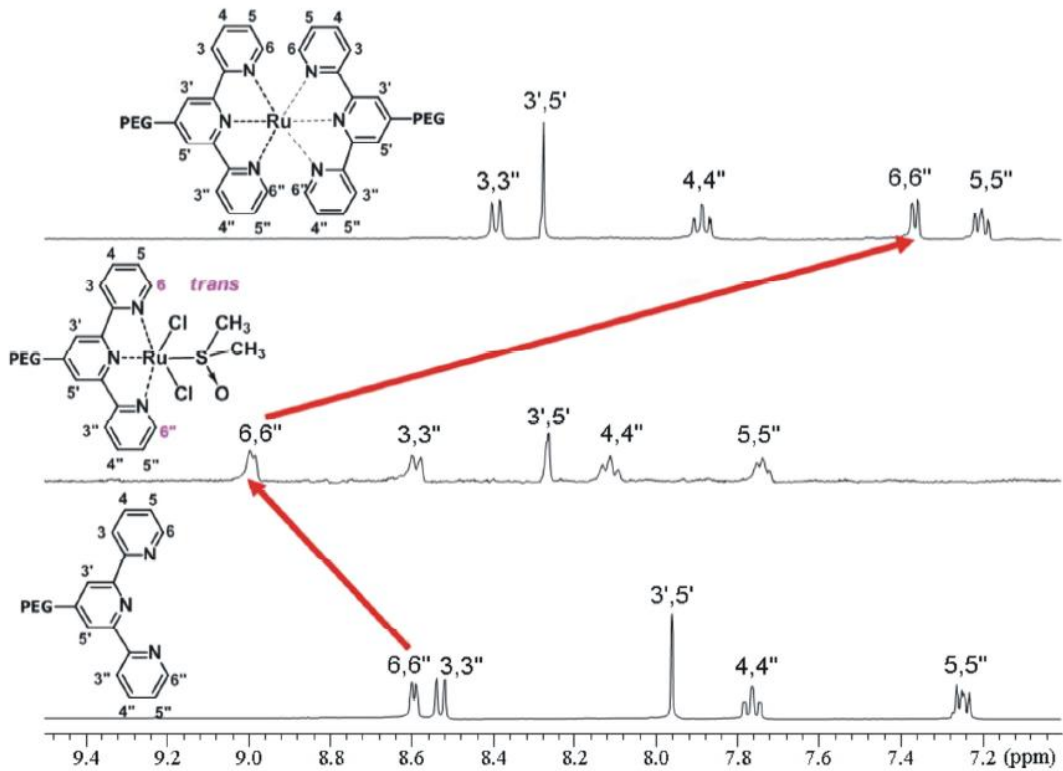
Şekil 2.40. Selüloz yapısı ve terpiridin ligantı bağlanmış yapılara ait FTIR spektrumları [76].

Şekil 2,41'te farklı metal tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan supramoleküler polimerler ile serbest ligandın FTIR spetrumları görülmektedir. İlgili spetrumlar incelendiğinde gerek ligant yapısının karakterizasyonunda gerekse de supramoleküler yapının ispatında FTIR spektrometri tekniğinin önemi anlaşılmış olur [77].



Şekil 2.41. Farklı metal tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan supramoleküler polimerler ile serbest ligandın FTIR spektrumları [76-78].

2.8.2. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR)



Şekil 2.42. Metal koordine ve serbest terpiridin ligantında NMR spektrumunun değişmesi [79].

NMR spektroskopisi de supramoleküler yapıların sentezinde istenilen yapının elde edilip edilmediğinin tespitinde oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Özellikle 4-kloroterpiridin kullanılarak hazırlanan supramoleküler polimerlerde, 4-kloroterpiridin bağlanarak ditopik monomerlerin eldesinde NMR en güvenilir tanımlama aracıdır. Ayrıca hazırlanan bu monomerlerin metal koordinasyonu ile metalosupramoleküler polimerlere dönüşümünde ve bu reaksiyonun zamana karşı takibinde ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri oldukça önemlidir [80,81].

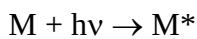
2.8.3. Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik ışınların kullanıldığı yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde yaygın olarak kullanılan metottur. “Elektronik spektroskopi” de denir. Çünkü, bu metot veya metotlar topluluğu maddede bulunan elektronik geçişlerle ilgilidir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Bu eşitlik **Beer Yasası'nın** matematiksel gösterimidir. Bağntı aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Absorplayıcı bir madde bloğu (katı, sıvı veya gaz) düşünelim. P_0 gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti, blok yüzeyine dik olarak düşmektedir n tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü P değerine düşer [82].

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde molar absorptivite çok önemlidir. Bunlar sıfırdan 200'e kadar değişebilir ve ϵ ile gösterilir. Molar absorptivite 10³ den küçük olan moleküllere düşük şiddetli moleküller denir. Bunlar yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.



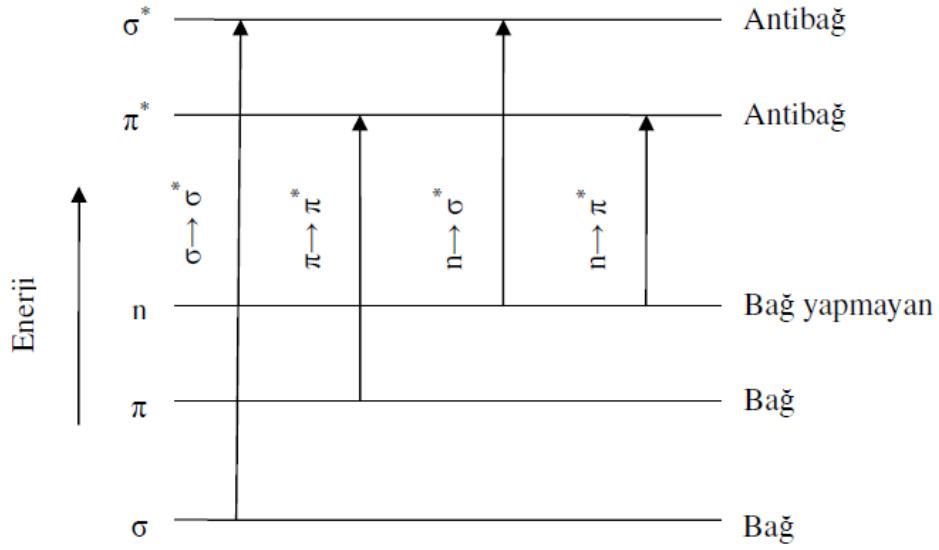
Ultraviyole / görünür alanlarda ışın(hv) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Absorpsiyon yapan molekül bir üst enerji seviyesine çıkar. Uyarılan tür (M*) bu halde yaklaşık 10⁻⁸ s kalır ve absorpladığı ışın enerjisini

ortama vererek temel haline döner. Bir molekülde temel halle uyarılmış hal arasındaki enerji farkına geçiş enerjisi denir. Bir maddenin absorptlaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole/görünür bölge spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir. Kantitatif tayinlerde elektronik geçişlerden yararlanılır. Elektronik geçişler üç çeşittir.

- 1) σ, π ve n elektronik geçişi
- 2) d ve f elektronları geçişi
- 3) Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişi

σ, π ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Bu geçişler moleküler orbital teorisine göre açıklanır. Moleküler orbitaller bağ ve karşı bağ olmak üzere iki tanedir. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra içinde bulunduğu orbitale de karşı bağ orbitali denir. Uyarılmış halde bir molekülün bağ elektronlarından bir tanesi karşı bağ orbitaline geçer [83].

π orbitali, π bağları elektronlarının içinde bulunduğu, n orbitaliyse ortaklanmamış elektron çiftlerinin içinde bulunduğu orbitaldir. σ ve π orbitallerinin karşı bağ orbitalleri olduğu halde, n orbitalinin karşı bağ orbitali yoktur. Sigma orbitalinde bulunan elektronlara sigma (σ) elektronları denir. Beş molekül orbitalinden elektronlarını en kuvvetli tutan σ orbitali ve sırasıyla, π , n, π^* ve σ^* orbitalleridir.



Şekil 2.43. Molekül orbitallerinin bağl enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler.

Molekül veya iyonlarda bulunan elektronlar kendilerine uygun ışın enerjisini absorplayarak bu seviyelerin birinden ötekine geçerler. Bu geçişler sınırlıdır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişinde σ bağ orbitalinde bulunan bir elektron uygun bir ışın enerjisini absorplayarak σ^* karşı bağ orbitaline geçer. Bu geçiş için geçerli enerji çok büyüktür ve sadece vakum ultraviyole bölge ışınlarıyla (dalga boyu 185 nm'den daha küçük olan ışınlardır) gerçekleşebilir. Günlük işlerde kullanılan ultraviyole görünür bölge spektroskopisiyle $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri hiçbir zaman gözlenmez.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 'den daha düşük enerjili dalga boyu aralığı 150-250 nm olan ışınlarla gerçekleşir. Ancak böyle absorpsiyon piklerinden büyük çoğunluğu 200 nm'nin altındaki dalga boylarında meydana gelir. Geçişlerin absorptiviteleri 150-2500 $M^{-1} cm^{-1}$ dir.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri organik moleküllerde n veya π elektronlarının π^* uyarımlı düzeyine geçişinde gözlenir. Bu dalga boylarına rutin olarak kullanılan cihazlarla kolaylıkla erişilebilir. Bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200-700 nm) getirir.

$n \rightarrow \pi^*$ uyarılmalarına ait geçişlerin molar absorptiviteleri 10–100 $M^{-1} cm^{-1}$ dir. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteleri 1000 ile 10000 $M^{-1} cm^{-1}$ arasındadır.

d ve f elektronlarıyla ilgili absorpsiyon spektrumları farklıdır. Bu farkın nedeni: d orbitalleri (3d, 4d, 5d) ile ilgili geçişler geçiş elementleri katyonlarında görülür ve bunların buhar halindeki absorpsiyon spektrumları keskin piklerden meydana gelirken, çözelti halindeki spektrumları, geniş piklerden meydana gelir.

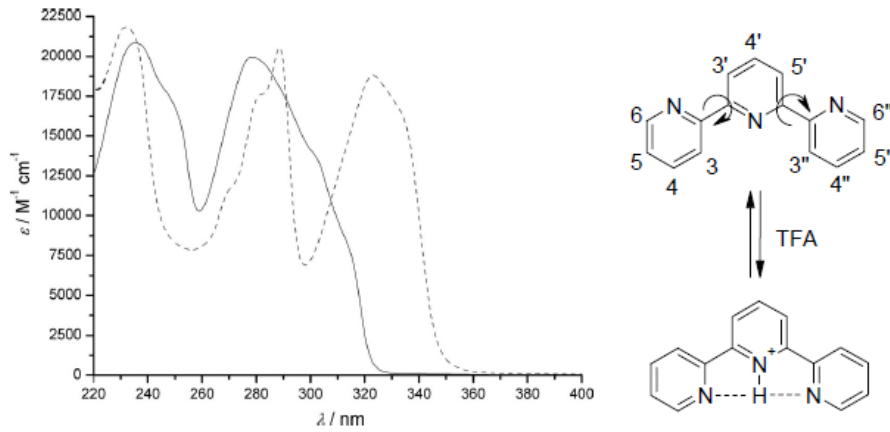
f orbitalleriyle ilgili absorpsiyonlarda lantanit ve aktinit elementleri katyonlarında görülür ve çözelti ortamındaki absorpsiyon pikleri, geçiş metallerinininkinin tersine çok keskindir.

Yük aktarma komplekslerinden meydana gelen absorpsiyonlara yük aktarma kompleksleri denir. Çok şiddetli pikler verirler. Bunların molar absorptivite (ε), genellikle 10000'den daha büyüktür.

Yük aktarma komplekslerinin büyük çoğunluğu inorganik komplekslerdir. Bunlara örnek olarak demir (III) iyonunun tiyosiyanatla (SCN^-) yaptığı kompleks verilebilir. Kompleks bir fotonun absorplanmasıyla tiyosiyanattaki bir elektron, demir (III) iyonunun bir orbitaline aktarılır. Bunun sonucu bir uyarılmış hal ortaya çıkar. Uyarılmış halde demir (III) iyonu ve nötral tiyosiyanat radikali (SCN) bulunur. Diğer elektronik uyarımlarda olduğu gibi çok kısa bir süre sonra demir iyonu ve tiyosiyanat iyonu meydana gelir. Bazen de uyarılmış kompleks dissosiyeye olur ve fotokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ürünleri meydana gelir. Bir kompleksin yük aktarma kompleksi olabilmesi için bileşenlerinden birinin elektron donörü, diğerinin elektron akseptörü olması ve absorpsiyonun olabilmesi için donörün vereceği elektronun akseptör tarafından alınması ve alınan elektronun da büyük ölçüde akseptöre ait olan bir orbitale yerleşmesi gerekir.

UV-visible spektrofotometrik titrasyonları terpiridin liganının demirden çinkoya kadar olan 1.sıra geçiş metalleriyle vermiş olduğu kompleksleşme tepkimelerini takip etmek için uygulanır. Ticari olarak kolay bulunabilmeleri ve supramoleküler sistemleri oluşturmada kullanılabilmeleri gibi avantajlarından dolayı metal iyonları, hidrat tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında su olduğundan dolayı higroskopik özellik göstermezler. Stok çözeltileri kolay hazırlanır ve tüm tuzlar liganı da çözen asetonitrilde kolay çözünür. Asetonitril, liganla yarışmalı olarak bağlayıcı özellik görmesinden ve ek olarak ligan değişiminin daha keskin bir şekilde olmasını sağladığından dolayı seçilmiştir. Dahası protik değildir yani piridin ünitelerinin protonlanmasını veya hidrojen bağı oluşturmasını önler.

Terpiridinin asetonitril içindeki UV-vis spektrumu, 235 nm’de yapısal olmayan geniş bir bant ve maksimum 280 nm’de geniş bir ikinci bant ve 300 ile 310 nm’de iki tepecik şeklinde bir eğriden oluşmaktadır. Bu bantlar $\pi-\pi^*$ geçişlerine dayanır ve bantların genişliği ve titreşimlerin yokluğu çeşitli konformasyonların varlığını işaret eder. Birkaç istisna dışında tüm geçiş metallerinin terpiridinle oluşturduğu komplekslerde spektrumlar benzer şekildedir. Bu da terpiridinin protonlanması ile ilgilidir. Şekil 2.44 terpiridinin asetonitril içindeki çözeltisinin trifloroasetikasit eklenmeden önceki ve eklendikten sonraki UV-vis spektrumunu gösterir. İki absorpsiyon bantı için de keskin tepelerin olması daha kromofor olduklarının işaretidir. Ek olarak 300-350 nm arasında yeni bir bant gelmiştir. Bu bant terpiridinin çözelti içindeki trans/trans konformasyonunun kompleks içindeki cis/cis konformasyonuna geçmesinden kaynaklanan karakteristik bir banttır. Protonlanmış türlerde cis/cis konformasyonu, yanal piridin üniteleri ile proton arasındaki hidrojen bağlarıyla kararlılık kazanır.

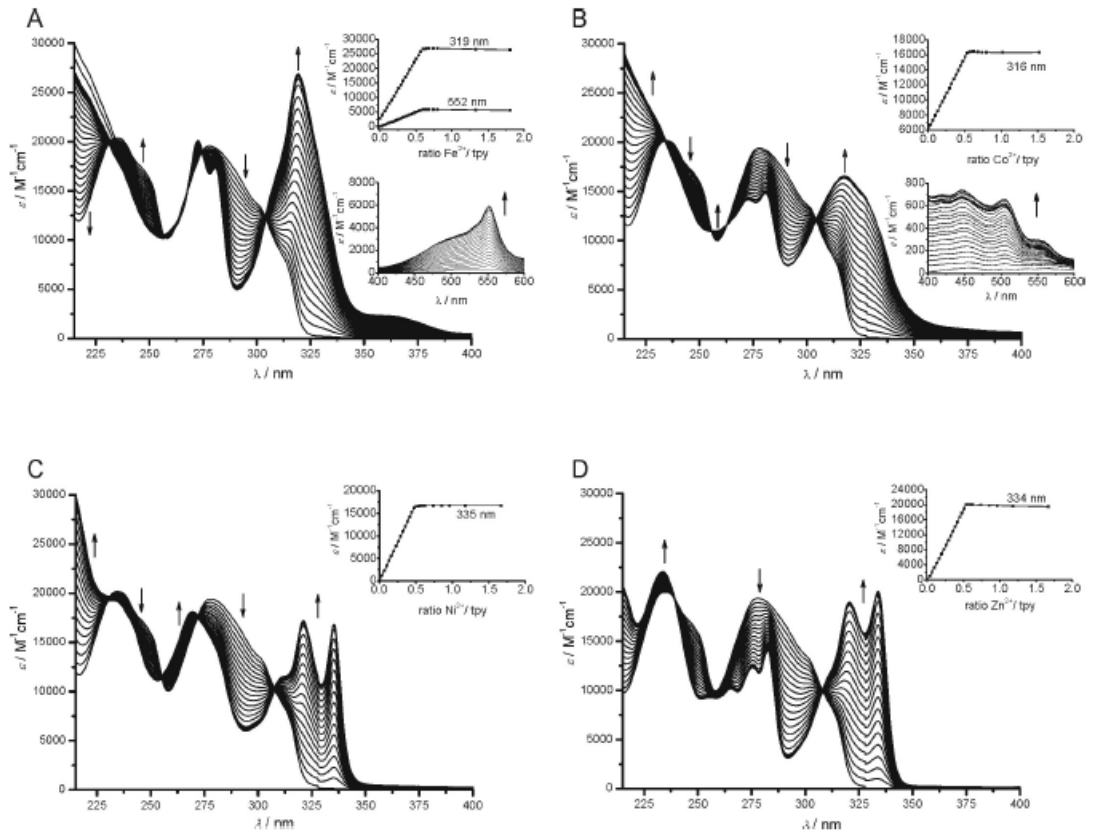


Şekil 2.44. Terpiridinin (0.5 mM asetonitrilde) ve floroasetikasit (0.5 mM) eklendikten sonraki spektrumu ve terpiridinin protonlanmış hali ile normal halinin dönüşümü.

Şekil 2.45 terpiridinin demir (II), nikel (II), kobalt (II) ve çinko (II)’nin perklorat heksahidrat tuzlarıyla UV-vis titrasyon eğrisini göstermektedir. Demirin terpiridinle vermiş olduğu kompleksin karakteristik özelliği, permanganat çözeltisine benzer bir renkte olan 550 nm’de maksimum metal-ligant yük transfer bandının çok yoğun olmasıdır. Kobaltın kompleksi de görünür bölgede absorbands gösterir ama daha düşük molar absorpsiyon katsayısına sahiptir. En zayıf absorpsiyon nikelin oluşturduğu komplekstir. Çinkonun kompleksinde ise çinkonun d^{10} dizilimine sahip

olmasından dolayı 350 nm'nin üzerinde yük-transfer geçişi olmadığından absorbans göstermez. Tüm titrasyonlar açık bir şekilde aynı izobestik noktaya sahiptir ve bu da kompleksleşmiş terpiridin ve kompleksleşmemiş terpiridinden oluşan 2 türü gösterir.

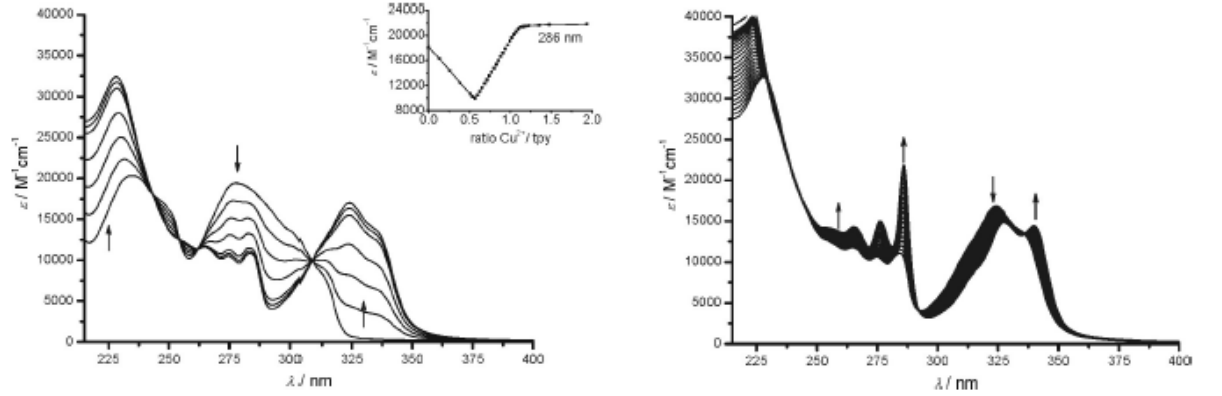
Yüksek metal-ligant oranlarında spektral değişikliğin olmaması, sistemde değişiklik olmadığı anlamına gelmez. Metal/ligant 1:1 oranda ve 2:1 oranında çalışılan komplekslerde oluşan değişiklikler cis/trans konformasyon değişikliklerine bağlı olduğu söylenebilir [85]. Sonuç olarak UV-vis spektroskopisi terpiridin komplekslerinin geri dönüşümlü olarak izlenmesi ve 0.5 oranının üzerindeki çalışmalarda spektral değişikliklerin gözlenmesi için uygun değildir.



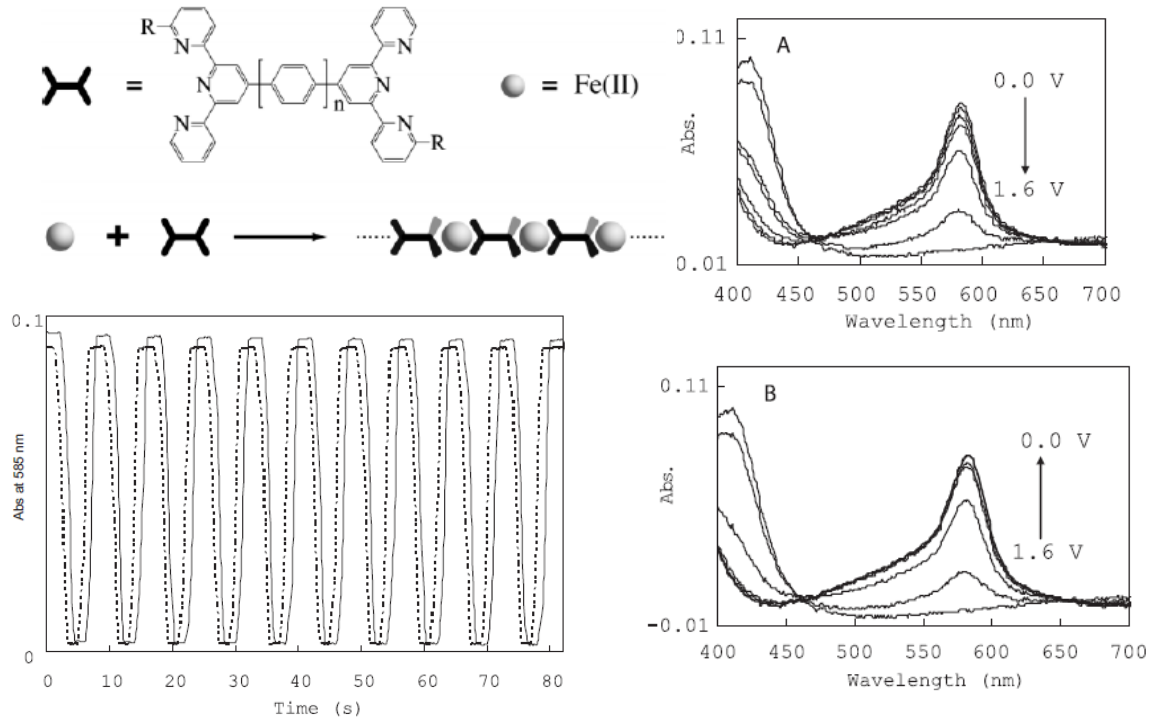
Şekil 2.45. Farklı metallerin perklorathekzahidrat tuzlarıyla (0.5 mM) terpiridinin (0.05 mM asetonitrilde) A: Demir, B: Kobalt, C: Nikel ve D: Çinko ile verdiği UV-vis titrasyon eğrileri.

Terpiridinin bakır(II) tuzuyla titrasyonu, metal/ligant oranı 0.5-1 aralığında çalışıldığında, çalışılan diğer metallerden farklı olarak önemli spektral değişiklik

gösterir. Diğerleri sadece 0.5 oranında ciddi spektral değişiklik gösterirken, bakır (II)'de ise 0.5 oranından büyük değerlerde spektral değişiklik gösterir. Bu değişiklik 260-280 nm aralığında gözlenir.



Şekil 2.46. Terpiridin (0.05 mM asetonitrilde) bakır (II) perklorathekzahidrat (0.5 mM) ile verdiği UV-vis titrasyon eğrileri.



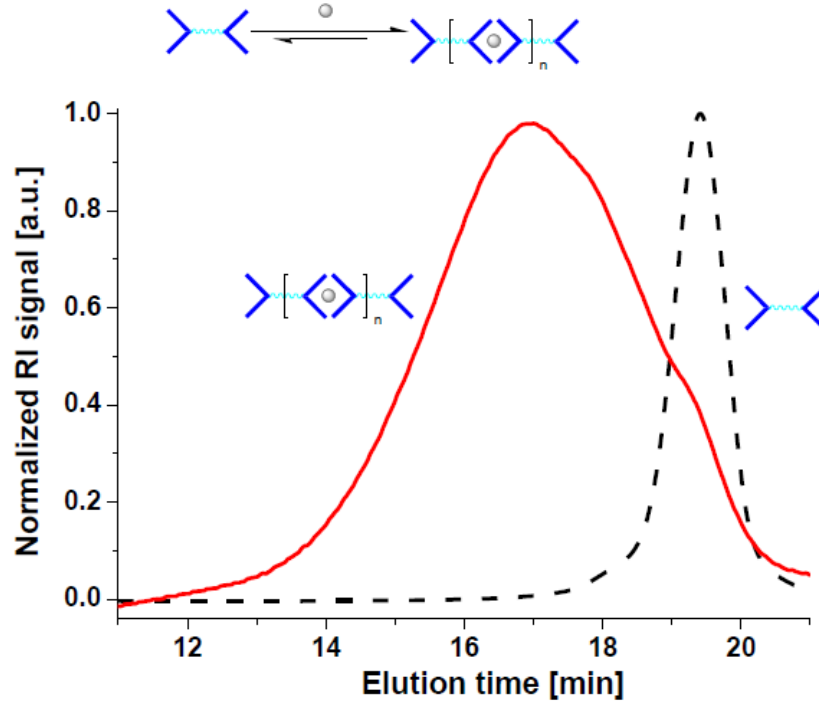
Şekil 2.47. Fe (II) koordine supramoleküler polimerin uyarı cevap özelliklerinin zamana bağlı değişimi ve UV spektrumları [81].

2.8.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

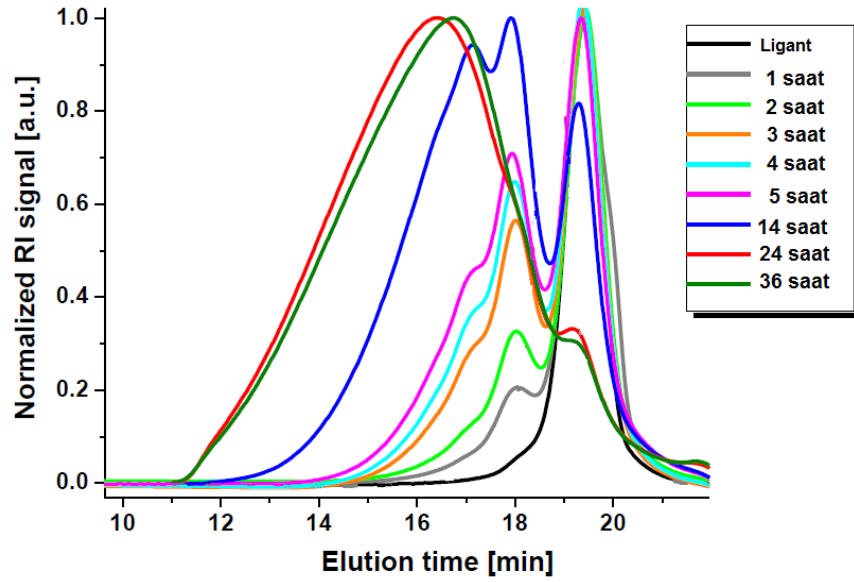
Bu yöntem hem polimerin molekül ağırlığı dağılımını verir hem de molekül ağırlıklarını (M_n ve M_w) verir [84]. Bir kolon kromatografisi tekniği olan GPC dar molekül ağırlıklı fraksiyonları elde etmek için hazırlanarak kullanılabilir. Ayırma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan bir kolon üzerinden yapılır. Polimer molekülleri büyüklüklerine göre ayrılır. Moleküler eleme olarak da söylenebilir. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır. Küçük moleküller kolonun gözenekleri içerisine difüzlenir ve kolonda daha yavaş yol alırlar. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlar böylece öncelikli olarak ayrılmış olur [85]. Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum, çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle çapraz bağlanmış polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir [84]. Eluantdaki polimer fraksiyonların belirlenmesi refraktif indeks veya spektroskopik dedektörlerle (UV veya IR) yapılır. GPC ile yakından ilişkili olan jel filtrasyon kromatografisi (GFC), sulu çözücülerdeki doğal polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. GFC kolonları genellikle çapraz bağ yapılı dekstranlar yada poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC’de olduğu gibi GFC kolonlarında da ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon, iyon değiştirmede önemli rol oynar. GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram, aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinin en yaygın olarak kullanılanları; (a) birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem ve (b) ikincil kalibrasyon olarak adlandırılan evrensel kalibrasyon yöntemleridir. Monodispers standart yöntemde, heterojenlik indeksi 1,1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlıktaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçerek alıkonulma hacimleri ölçülür ve V_r -logM kalibrasyon grafiği hazırlanır. İncelenen örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur [82].

Metalosupramoleküler polimerlerde, uyarı cevap özelliği, bir metal iyonu ile ligant arasındaki etkileşimin yönlendirilmesidir. Bu etkileşim sırasında pek çok

değişim meydana gelir. Özellikle molekül kütlesi artar ve bu artışa bağlı olarak çözelti viskozitesi artar.



Şekil 2.48. Ligant monomer ve metal koordinasyonu ile elde edilen yüksek molekül ağırlıklı supramoleküler polimere ait kromotogram [86].



Şekil 2.49. Ligant monomer ve metal koordinasyonu arasındaki reaksiyonun zamana bağlı olarak değişiminin GPC ile incelenmesi [86].

Ayrıca çözültü rengi oluşan kompleksin görünür bölgede soğurum yapmasından dolayı değişir. Jel geçirgenlik kromatografisi ile supramoleküler koordinasyon sırasında molekül ağırlığının belirlenmesi için GPC tekniği oldukça uygun bir tekniktir. Şekil 2.48 ve 2.49’da supramoleküler çalışmalar sırasında GPC kullanımına ait örnek kromatogramlar verilmiştir. Şekil 2.49’da ligant monomer ve metal koordinasyonu ile elde edilen yüksek molekül ağırlıklı supramoleküler polimere ait kromatogram görülmektedir. Bu kromatogramda molekül kütleindeki artışı göstermektedir.

Şekil 2.48’de ise koordinasyon süresindeki artış ile molekül kütlesi arasındaki artışı gösteren GPC kromatogramı görülmektedir. Burada koordine olan ligant miktarı arttıkça oluşan polimerin molekül kütlesi artmakta ve bu değişim GPC ile belirlenmektedir [87].

2.8.5. Termal analiz yöntemleri

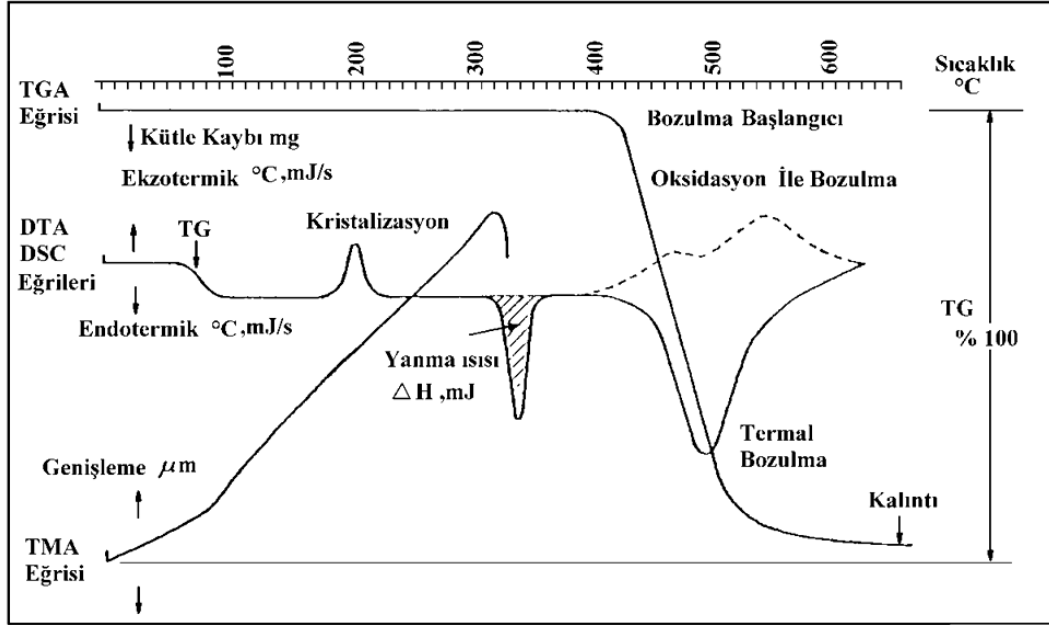
Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir[88].

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında yapılarında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir [89]. Bu değişimler;

- Maddenin fiziksel hal değişimleri
- Maddenin kimyasal formunun değişmesi
- Yapıdaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları
- Gazlar ile etkileşip tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları
- Absorpsiyon ve desorpsiyon
- Sıcaklıkla maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme, vb.)
- Sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimlerdir.

Bu değişimler madde ısıtılırken diferansiyel termal analizör, termogravimetrik analizör, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal mekanik analizör gibi farklı cihazlar tarafından ölçülür [90].

Polimerler termal kararlı polimerler oldukları için termal analiz polimerlerde daha önemlidir. Termal analiz ile polimerlerin termal bozulma sıcaklığı (T_d), bozulma başlangıç sıcaklığı (IDT), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve bir polimerin termal kararlılığı ile yakından ilgili olan % 10' luk kütle kayıp sıcaklığı ile % kalıntı miktarı belirlenir [88].



Şekil 2.50. Termal analiz eğrileri (termogramlar).

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur [89].

- Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa
- Bir faz değişimi söz konusu ise
- Madde bozuluyorsa
- Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa

Bu gibi olaylarda ΔH pozitif ise endotermik tepkime, eğer ΔH negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. Polimer analizlerinde özellikle termal bozulma

sıcaklığı geniş bir ekzoterm olarak kaydedilir. Ayrıca DTA ile polimerlerin bozulma piki ve bozulması için polimere verilmesi gereken enerji miktarı da belirlenebilir.

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi elde edilir. Polimerlerin termal bozulma sıcaklıklarının belirlenmesinde termogravimetrik analiz, DTA kadar çok tercih edilir. Bu teknik ile polimerlerin belirli sıcaklıklardaki bozulma miktarları, bozulma başlangıç miktarı, % 10' kütle kayıp sıcaklığı ve % kalıntı miktarı gibi önemli bilgiler elde edilir [90].

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ile referans maddesinde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Bu nedenle polimerler için çok önemli olan polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca polimer hibrit malzemelerinin direkt olarak ısı kapasitelerinin ölçülmesinde kullanılırlar [88-91].

Termal analizler supramoleküler kimyada özellikle ligant ve kompleks kararlılığının belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca elde edilen supramoleküler polimerin termal davranışlarının incelenmesinde de oldukça faydalıdır.

2.9.AMAÇ

Bu çalışmada amaç tersinir ikincil etkileşimler kullanılarak yüksek molekül ağırlıklı fonksiyonel polimerlerin hazırlanması ve bu polimerlerin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla gerçekleştirilecek olan çalışma üç ana kısımdan oluşmaktadır.

- Çalışmada kullanılacak olan kloro ve amino fonksiyonel polihedral silseskioksan (POSS) yapılarının eldesi,
- Terpiridin ünitesi taşıyan POSS yapılarının eldesi,
- Lineer ve ileri çalışmalarda yan dal görevi görebilecek olan metalosupramoleküler polimerlerin eldesi,

Bu kısımda gerçekleştirilecek her bir monomerik ve polimerik yapı NMR, IR ve elementel analiz gibi tekniklerle yapısal olarak tanımlanacaktır. Çalışmanın ikinci kısmında üç temel başlık altında metalosupramoleküler polimerler hazırlanacaktır. Bu başlıklar:

- Diol başlangıç ürünlerinden yola çıkılarak hazırlanan metalosupramoleküler polimerler
- Diamin başlangıç ürünlerinden yola çıkılarak hazırlanan metalosupramoleküler polimerler
- Çok fonksiyonlu başlangıç ürünlerinden yola çıkılarak hazırlanan ağ yapılı metalosupramoleküler polimerlerden oluşmaktadır.

Çalışmanın üçüncü ve son kısmında ise elde edilen tüm metalosupramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özellikleri farklı teknikler kullanılarak incelenecektir. Burada kullanılacak olan teknikler:

- a) Supramoleküler polimer dönüşüm öncesi ve dönüşüm sonrası UV geçişlerinin belirlenmesi ve supramoleküler kordinasyonun bağlı olan metal ve liganta göre UV geçişlerinin belirlenmesi
- b) GPC kullanılarak düşük molekül ağırlıklı hibrit ligant ünitelerinden kordinasyon sonrası yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumunun ispatlanması
- c) SEM görüntüleme tekniğiyle supramoleküler polimer yapısında metal kordinasyonunun varlığının ispatlanması

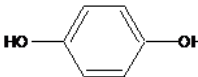
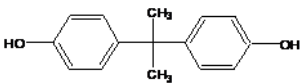
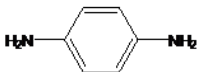
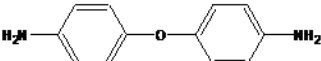
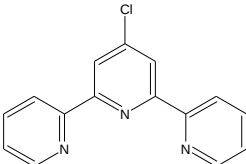
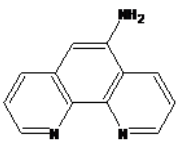
- d) Elektrokimyasal ve amperometrik ölçüm teknikleriyle supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliğinin belirlenmesi
- e) Hazırlanan tüm supramoleküler polimerlerin EDTA ile kimyasal uyarımlara karşı tersinir dönüşümlerinin belirlenmesi gerçekleştirilecektir.

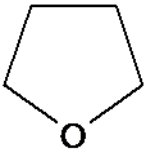
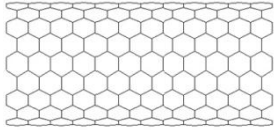
3.MALZEME VE METOD

3.1.Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

3.1.1.Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 3.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Etilenglikol % 99,8, MA: 62.07 g/mol d: 1.113 g/ml K.N.: 197,3°C		Monomer sentez reaktifi
Hidrokinon % 99, MA: 110.11 g/mol E.N.: 172°C		Monomer sentez reaktifi
Bis-Fenol A % 99, MA: 228.29 g/mol E.N.: 155°C		Monomer sentez reaktifi
Etilendiamin % 99,5, MA: 60.10 g/mol d: 0.897 g/ml K.N.: 116°C		Monomer sentez reaktifi
1,4-Fenilendiamin % 99, MA: 108.14 g/mol E.N.: 139-141°C		Monomer sentez reaktifi
Diaminodifenileter % 97, MA: 200.34 g/mol E.N.: 188-192°C		Monomer sentez reaktifi
4'-Kloro-2,2':6'2''-terpiridin % 99, MA: 267.71 g/mol E.N.: 149°C		Monomer sentez reaktifi
5-Nitro-1,10- fenantrolin % 97, MA: 225.20 g/mol E.N.: 202-204°C		Monomer sentez reaktifi

Kalay(II)klorür % 98, M _A : 189.62 g/mol E.N.: 246°C	SnCl ₂	İndirgen
Potasyum hidroksit % 90, M _A : 56.11 g/mol E.N.: 361°C	KOH	Sentez reaktifi
Potasyum karbonat % 99, M _A : 138.21 g/mol E.N.: 891°C	K ₂ CO ₃	Katalizör
Mutlak etanol % 99.8, M _A : 46.07 g/mol d: 0.789 g/ml K.N.: 78°C	CH ₃ CH ₂ OH	Çözücü
Dimetil sülfoksit % 99.7, M _A : 78.13 g/mol d: 1.1 g/ml K.N.: 189°C	₃ HCSOCH ₃	Çözücü
Tetrahidrofuran % 99, M _A : 72.11 g/mol d: 0.889 g/ml K.N.: 66°C		Çözücü
Metanol % 99.9, M _A : 32.04 g/mol d: 0.791 g/ml K.N.: 64.7°C	CH ₃ OH	Çözücü
Multiwall Karbon Nanotüp		Sentez reaktifi
Bakır asetat	Cu(CH ₃ COO) ₂	Sentez reaktifi
Kobalt asetat	Co(CH ₃ COO) ₂	Sentez reaktifi

3.1.2.Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR, Agilent 1100 HPLC-GPC ve Bruker 300 NMR spektroskopisi cihazları kullanıldı. Hibrit polimerlerin karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR ve yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM cihazı kullanıldı. Çalışma kapsamında termal analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi.

Bu analizler sırasında FTIR ölçümleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga ayısı aralığında ve ATR yüzey tarama sistemi ile gerçekleştirildi. Bazı malzemeler için ise KBr peletler ile analiz gerçekleştirildi.

Termal analizler $10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızı ile numunelerde %10'luk kütle kaybı değerleri ve 800°C 'de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı. Polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıklarının saptanmasında kullanılan DSC termal analizleri, diğer ölçümlerden farklı olarak $5^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DTA ve DSC analizlerinde referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanıldı. Örnek miktarı ise DTA ve TGA'da 10 mg, DSC analizlerinde 5 mg olacak şekilde tartım yapıldı.

Polimerlere ait UV ölçümleri kuartz küvetler kullanılarak 280-400 nm dalga boyu aralığında Shimadzu UV spektrofotometresinde gerçekleştirildi.

Çalışmada metal kordinasyonlu polimerler için ise UV spektrofotometre cihazı ve BAS 100 Elektrokimyasal analizör cihazı kullanıldı.

3.2. Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar

3.2.1 Reaktiflerin saflaştırılması

Tez kapsamında kullanılan reaktifler özellikle %99 saflıkta tercih edildi. Aksi takdirde reaktiflerde bulunan safsızlıklar gerçekleştirilen koordinasyon bileşiklerinin sentezi sırasında bozucu etkiler oluşturabilir. Genellikle toz reaktiflerin kurutulması sırasında toz reaktifler $120-125^{\circ}\text{C}$ ' de 24 saat vakum etüvünde tutuldu ve sürekli desikatör içinde muhafaza edildi.

1,4-fenilen diamin vakumda distillenerek saflaştırıldı. DMF gibi çözügenler CaO üzerinde kurutuldu ve moleküler elek ile muhafaza edildi.

3.3. Polimerler İçin Diğer Testler

Polimerler DTA, DSC, TGA, FTIR, X-Ray ve GPC ölçümlerinden sonra diğer fizikokimyasal testler olan; yoğunluk, viskozite ve çözünürlük testleri yapıldı.

3.3.1. Polimerlerin çözünürlük testleri

Supramoleküler polimerler, zincirler arası kuvvetli ikincil etkileşimlere sahip oldukları için kimyasallara ve çözügenlere karşı dayanıklıdır ve çözünmezler. Bu nedenle supramoleküler polimerler üzerine yapılan pek çok çalışma polimer zinciri üzerine çözünürlüğü artırıcı gruplar takmak ve genel organik çözücülerde çözünebilir supramoleküler polimerlerin sentez edilmesi üzerine odaklanmıştır.

- 2-metil-1-pirolidon (NMP)
- *N,N*-dimetilasetamit (DMAc)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- *N,N*-Dimetilformamit (DMF)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Sülfürik asit (H₂SO₄)

Bu çalışma sırasında çözügen olarak, NMP, DMAc, DMSO, DMF, THF ve H₂SO₄ kullanıldı. Önce elde edilen supramoleküler polimerden 0.2 g tartıldı ve 10 mL istenen çözügende oda sıcaklığında çözünürlüğü kontrol edildi. Eğer çözünüyorsa (++) şeklinde işaretlendi. Çözünme yoksa (- -) şeklinde işaretlendi. Çözünme olmadığı durumlarda sıcaklık artırılarak sıcakta çözünmenin olup olmadığı denendi. Eğer sıcakta çözünme varsa (+ -) şeklinde işaretlendi.

3.3.2. Polimerlerin viskozite ölçümü

Elde edilen polimerlerin viskozitesinin belirlenmesinde Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Viskozite ölçümünden önce polimerlerin çözünürlük

testleri yapıldı ve en iyi hangi çözügede çözülüyorsa viskozite ölçümü için o çözügen kullanıldı. Viskozite ölçümü esnasında önce viskozimetre kromik asitle, sonra saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Daha sonra her polimerin 0,5 g tartım alınarak 50 mL çözügen içinde çözüldü. Viskozimetre 25°C’de sabit tutulan su banyosuna yerleştirildi. 10 mL çözücü viskozimetreye doldurularak sıcaklık dengesinin kurulması için 5-10 dakika beklendi ve ölçümler yapıldı.

Tablo 3.2. Viskozite ölçümünde kullanılan çözelti miktarları.

Polimer çözeltisi Derişimi / g (100mL) ⁻¹	İlave edilen Çözücü miktarı / mL	Viskozimetre içindeki Çözelti miktarı / mL
1	8	8
0.8	2	10
0.6	3	13
0.5	3	16
0.4	4	20

Çözücünün akış süresi t_0 ve çözeltilerin akış süreleri t_1 , t_2 , t_3 , ve t_4 olarak belirlendi. Bu aşamada seyreltmelere dikkat edilmelidir. Çünkü polimer çözeltileri viskoz ve yoğun oldukları için kolay kolay eklenen çözücü ile karışmazlar. İyi bir karışma için viskozimetrenin hava borusu kapatılarak puar yardımı ile hava verilerek karıştırma sağlanır. Deney tamamlandıktan sonra polimerin bağıl (η_r) ve spesifik (η_{sp}) viskoziteleri aşağıdaki formüllerden hesap edilir. Bulunan η_{sp} / c değerlerine karşı c (derişim) grafiği çizilir. Sıfır derişimine ekstrapole edilerek ordinattan $[\eta]$ değeri bulunur.

Tablo 3.3. Viskozite çeşitleri

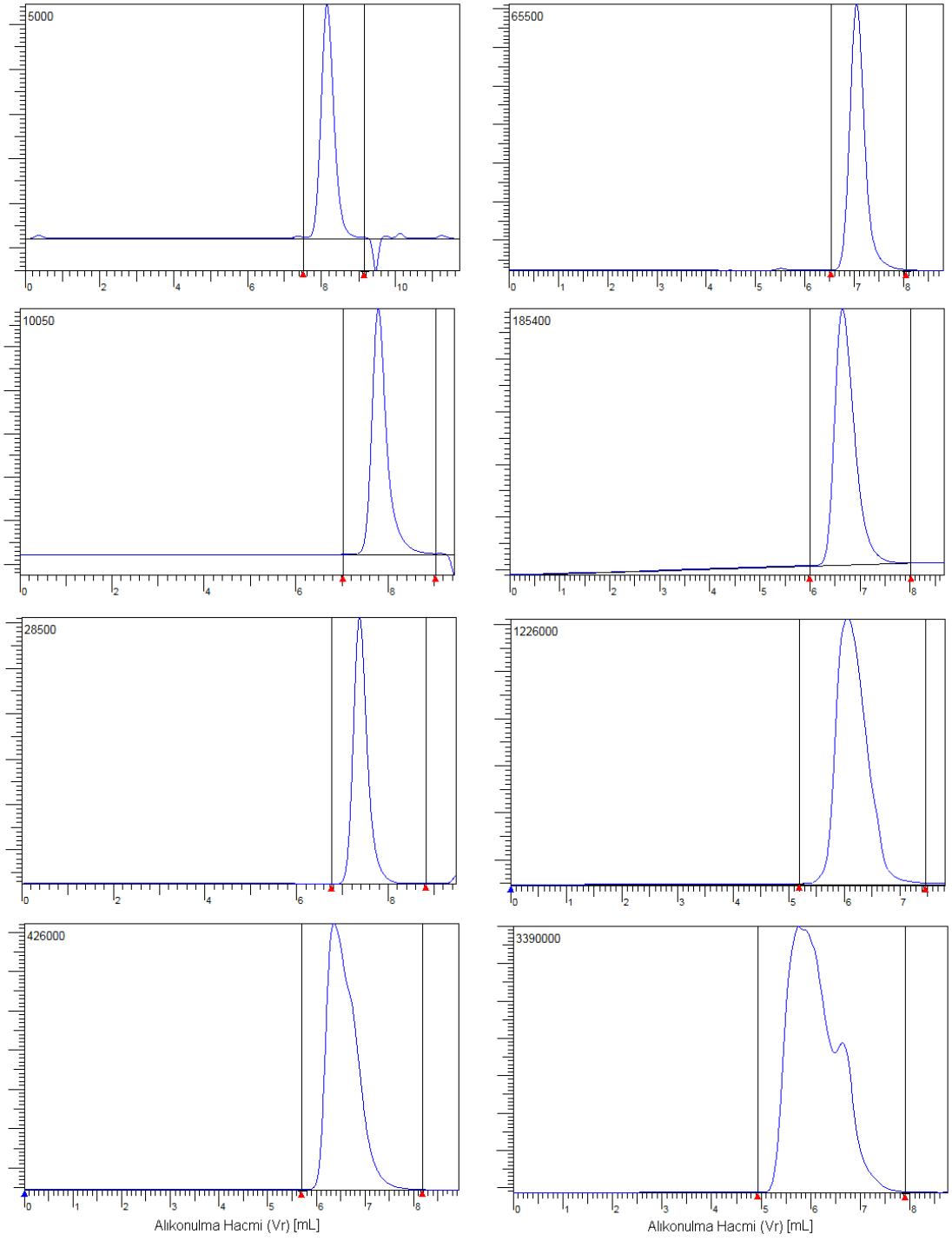
Viskozite türü	Simgesi	Formülü
Bağıl viskozite	η_r	$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$
Spesifik viskozite	η_{sp}	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$
Limit viskozite	$[\eta]$	$[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c \rightarrow 0}$

3.3.3. Polimerlerin GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi) ölçümleri

Çalışma kapsamında elde edilen polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı ve heterojenlik indeksi değerlerinin okunması için jel permeasyon kromatografisinden yararlanıldı. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı yada zincir büyüklüğü analiz öncesi bilinmediği için geniş aralıklı standart kalibrasyon tekniği kullanıldı. Kolon olarak 7,5 mm ID kolon kullanıldı ve buna en uygun akış hızı olarak 1,0 mL/dk. belirlendi. Çalışma kapsamında çözgen ve taşıyıcı faz olarak HPLC saflıkta NMP kullanıldı. Optimum örnek miktarı her bir örnek için yapılacak analize ve örneğin molekül ağırlığına bağlı olarak ayrı ayrı belirlendi ancak genel olarak 10 mg/mL olarak tercih edildi. Analizlere başlamadan önce akış hızı istenilen değere 0,1 - 0,2 - 0,5 ve 1,0 mL/dk. olarak kademeli bir şekilde çıkarıldı. Kolon gözeneklerinin tıkanmasını engellemek için her bir enjeksiyondan önce 0,5-0,2 μm ' lik filtre ile örnek çözeltisi filtre edildi. Ayrıca örneğin viskozitesinin yüksek molekül ağırlığı olduğu durumlarda fazla olması nedeni ile kolon sıcaklığı 35°C olarak çalışıldı. Örnek viskozitesi düşürülerek kolon basıncındaki artış engellendi ve daha iyi bir akış sağlandı. GPC ölçümlerinde kullanılan standartlar ve bu standartlara ait spektrumlar ve ilgili molekül ağırlığı dağılımları ile heterojenlik indeksi değerleri Tablo 3.4' de ve Şekil 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.4. Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite (η) ve heterojenlik indeksleri (H.I.).

MA	V_r (mL)	M_n	M_w	M_v	η	H.I.
5000	8,146	4840	4970	4950	0,0603	1,03
10050	7,954	9810	10030	10010	0,0881	1,02
28500	7,787	27800	28400	28300	0,1756	1,03
65500	7,374	62350	64200	65300	0,3146	1,03
185400	7,043	177600	182100	181600	0,6243	1,03
426000	6,361	406900	417500	428700	1,1967	1,04
1226000	6,058	1192000	1238000	1248000	2,5556	1,06
3390000	5,755	33290000	3502000	3534000	5,3516	1,16



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan GPC standartlarına ait kromatogramlar (1,0 mL/dk NMP akış hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklığı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmıştır).

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Çalışma kapsam olarak kordinasyon polimerleri ve bu polimerlerin çeşitli malzemelerle oluşturduğu hibrit polimerleri içermektedir. Çalışmada fenantrolin, terpiridin ve fenil terpiridin ligantlarının ana ünite olarak yer aldığı farklı kordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Öncelikli olarak amino difonksiyonel ve hidroksi difonksiyonel alifatik ve aromatik organik maddelerle fonksiyonel ligantlar etkileştirilerek basit monomer sentezleri gerçekleştirildi. Daha sonra monomerler polimerleştirilip metal kordinasyonlu polimerler sentezlendi. İkinci aşamada ise multifonksiyonel anorganik temelli maddelerle fonksiyonel ligantlar etkileştirilerek çapraz bağlı polimerler sentezlendi. Son olarak Multiwall karbon nanotüpler fonksiyonelleştirilip fonksiyonel ligantlarla etkileştirilerek nanokompozitler sentezlendi.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan monomerler ve kısa kodları.

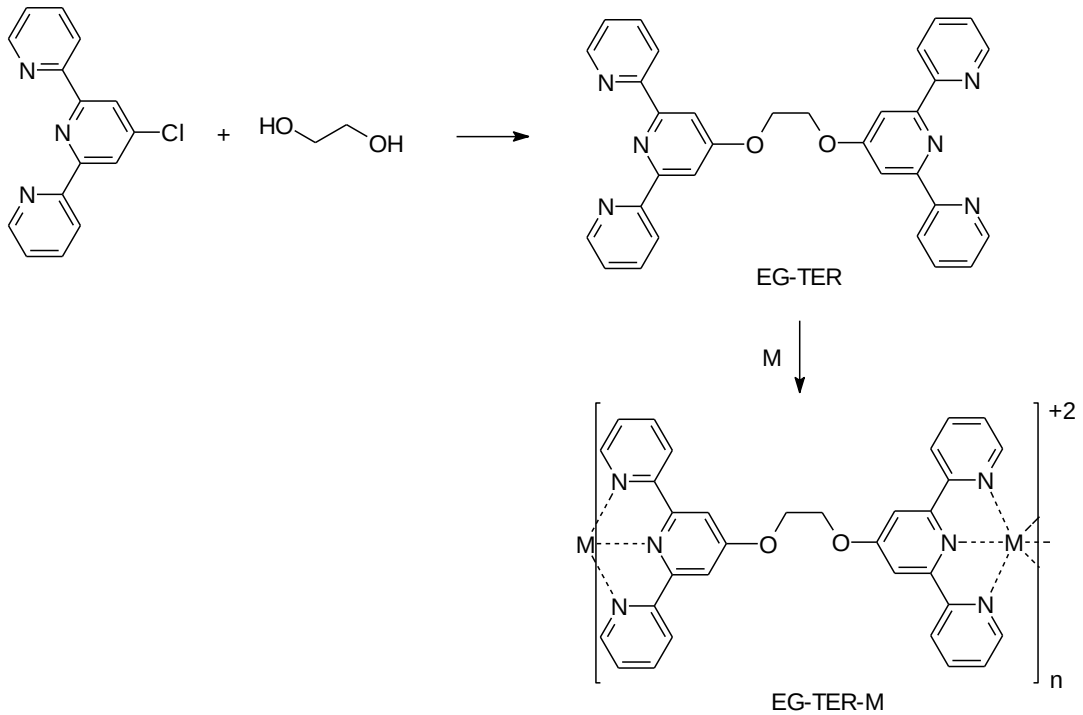
Grubu	Adı	Kısa Kodu
Terpiridin	Etilen glikol-terpiridin	EG-TER
	Polietilenglikol-terpiridin	PEG-TER
	Hidrokinon-terpiridin	HİD-TER
	Bisfenol A-terpiridin	BFA-TER
	Etilen diamin-terpiridin	ED-TER
	1,4-Fenilen diamin-terpiridin	FD-TER
	Diamino difenil eter-terpiridin	DDE-TER
	Polisilseksioksan- terpiridin	POSS-TER
	Multiwall Karbon nanotüp-terpiridin	CNT-TER
Fenantrolin	Polisilseksioksan-fenantrolin kalay(II)	POSS-FEN
	Fosfazen-fenantrolin kalay(II)	FOS-FEN

4.1. Lineer yapılı metalosupramoleküllerin sentezi

Lineer yapılı metalosupramoleküllerin sentezinde ditopik ligantlar 4-kloroterpiridinden başlanarak sentezlendi ve daha sonra bu ligantların Co ve Cu koordinasyonları ile metalosupramoleküler polimerler elde edildi. Ditopik ligantların sentezinde ara molekül olarak etilenglikol, polietilenglikol, hidrokinon, bisfenol A, etilen daimin, 1,4-fenilen daimin ve 4,4'-diaminodifenileter kullanıldı. Sentezlenen tüm yapılar FTIR, elementel analiz ve NMR ile karakterize edildi.

4.1.1. Etilen glikol-terpiridin (EG-TER) polimerinin elde edilmesi

Etilen glikol ve 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 15 mL THF içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol etilen glikol damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan reflux düzeneğiyle reflux edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 83).



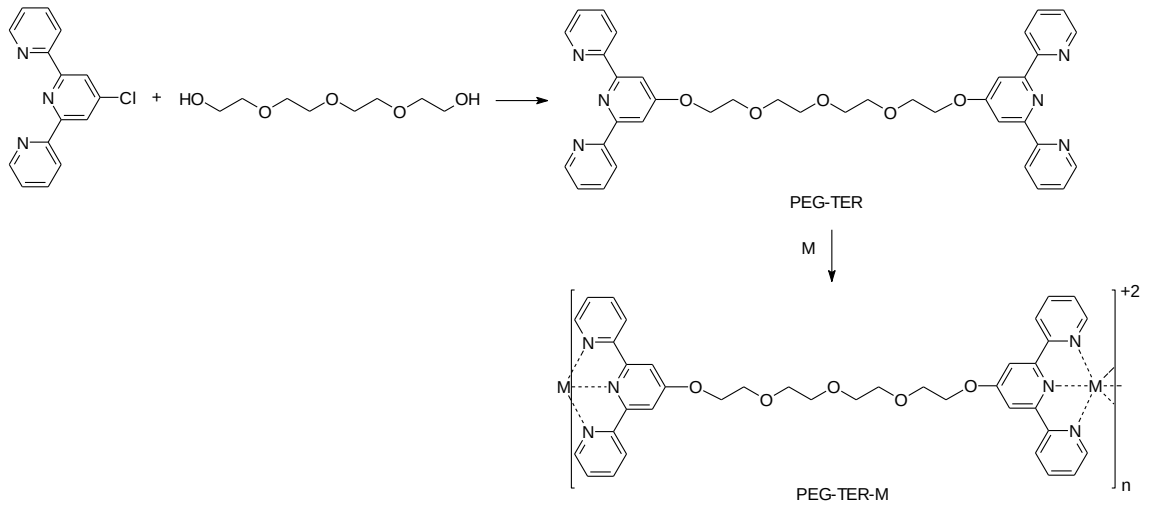
Şekil 4.1. EG-TER polimerinin sentezi ve metal koordinasyon reaksiyonu.

Sentezlenen EG-TER polimeriyle farklı metal asetat tuzları etkileştirilerek metal koordinasyon polimerleri sentezlendi. İlk olarak 50 mL'lik bir Shlenck azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 10 mL THF'te çözülmüş 1 mmol EG-TER polimeri eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol kobalt asetat tuzu 10 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi ve 90°C'de 2 saat reflux edildi. Çözücüler sırasıyla uzaklaştırılarak

kordinasyon polimeri elde edildi (Verim % 85). Bakır içeren kordinasyon polimeri sentezinde bakır asetat tuzu kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirildi (Verim: % 83).

4.1.2. Polietilenglikol-terpiridin (PEG-TER) polimerinin elde edilmesi

Polietilen glikol ve 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 15 mL THF içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol polietilen glikol (200'lük) damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan refluks düzeneğiyle refluks edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 71).

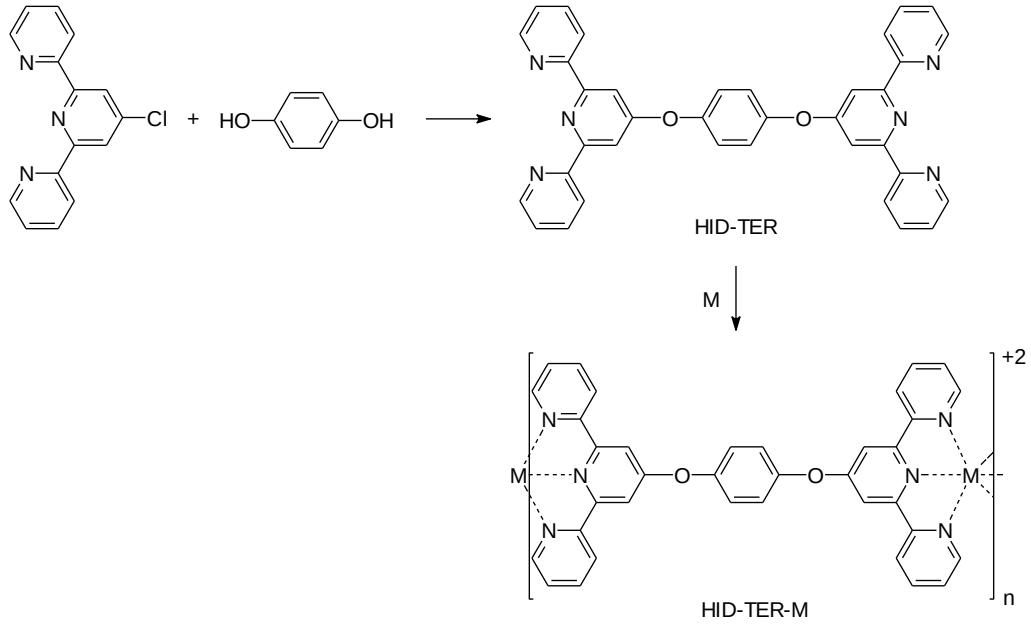


Şekil 4.2. PEG-TER polimerinin sentezi ve metal koordinasyon reaksiyonu.

4.1.3. Hidrokinon-terpiridin (HİD-TER) polimerinin elde edilmesi

Hidrokinon ve 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 10 mL THF içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar

oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol hidrokinon 10 mL THF'te çözüldü. Şeffaf çözelti damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan refluks düzeneğiyle refluks edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 72).



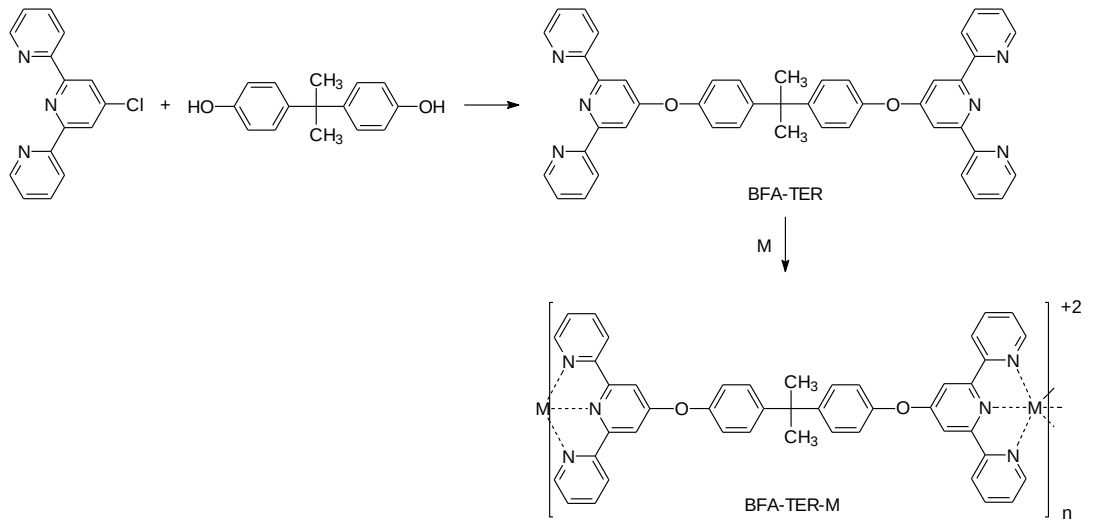
Şekil 4.3.HİD-TER polimerinin sentez reaksiyonu.

Sentezlenen HİD-TER polimeriyle farklı metal asetat tuzları etkileştirilerek metal kordinasyon polimerleri sentezlendi. İlk olarak 50 mL'lik bir Shlenck azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 10 mL THF'te çözülmüş 1 mmol HİD-TER polimeri eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol bakır asetat tuzu 10 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi ve 90°C'de 2 saat refluks edildi. Çözücüler sırasıyla uzaklaştırılarak kordinasyon polimeri elde edildi (Verim % 65). Aynı şekilde kobalt içeren kordinasyon polimeri sentezinde kobalt asetat tuzu kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirildi (Verim: % 75).

4.1.4.Bisfenol A-terpiridin(BFA-TER) polimerinin elde edilmesi

Bisfenol A ve 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimerizasyon Shlenck tekniği ile gerçekleştirildi. Polimer

sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 10 mL THF içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol Bisfenol A 10 mL THF'te çözüldü. Şeffaf çözelti damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan reflux düzeneğiyle reflux edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 73).

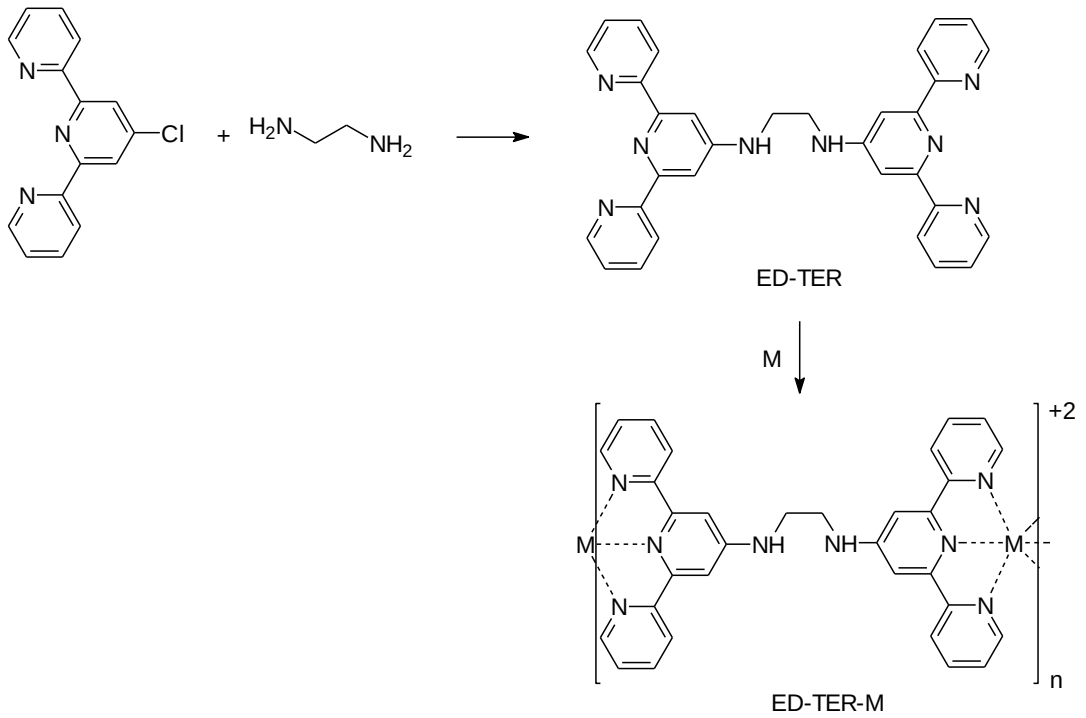


Şekil 4.5.BFA-TER polimerinin sentez reaksiyonu.

Sentezlenen BFA-TER polimeriyle farklı metal asetat tuzları etkileştirilerek metal kordinasyon polimerleri sentezlendi. İlk olarak 50 mL'lik bir Shlenck azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 10 mL THF'te çözülmüş 1 mmol BFA-TER polimeri eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol kobalt asetat tuzu 10 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi ve 90°C'de 2 saat reflux edildi. Çözücüler sırasıyla uzaklaştırılarak kordinasyon polimeri elde edildi (Verim % 78). Aynı şekilde bakır içeren kordinasyon polimeri sentezinde bakır asetat tuzu kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirildi (Verim: % 82).

4.1.5.Etilen diamin-terpiridin(ED-TER) polimerinin elde edilmesi

Etilen diamin ve 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 15 mL THF içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol etilendiamin damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan reflux düzeneğiyle reflux edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 71).



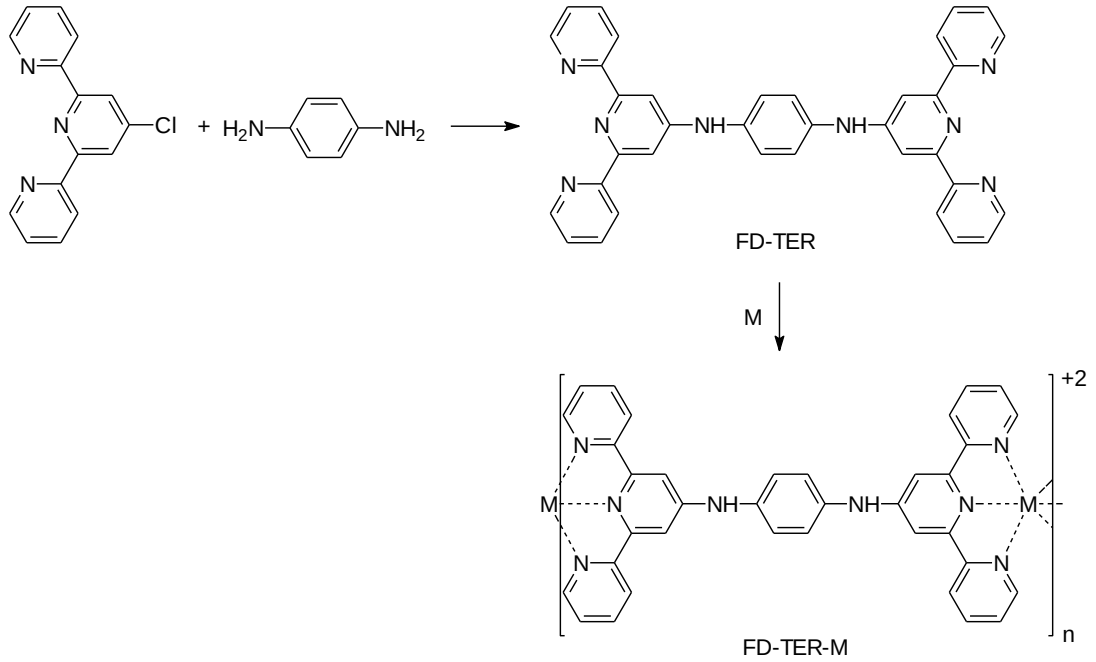
Şekil 4.6. ED-TER polimerinin sentez reaksiyonu.

Sentezlenen ED-TER polimeriyle farklı metal asetat tuzları etkileştirilerek metal kordinasyon polimerleri sentezlendi. İlk olarak 50 mL'lik bir Shlenck azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 10 mL THF'te çözülmüş 1 mmol ED-TER polimeri eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol bakır asetat tuzu 10 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi ve 90°C'de 2 saat reflux edildi. Çözücüler sırasıyla uzaklaştırılarak kordinasyon polimeri elde edildi (Verim % 61). Aynı şekilde kobalt içeren

kordinasyon polimeri sentezinde kobalt asetat tuzu kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirildi (Verim: % 60).

4.1.6. 1,4-Fenilendiamin-terpiridin (FD-TER) polimerinin elde edilmesi

1,4-Fenilendiamin ve 4'-kloro-2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 10 mL THF içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol 1,4-Fenilendiamin 10 mL THF içinde çözülerek damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan refluks düzeneğiyle refluks edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 76).



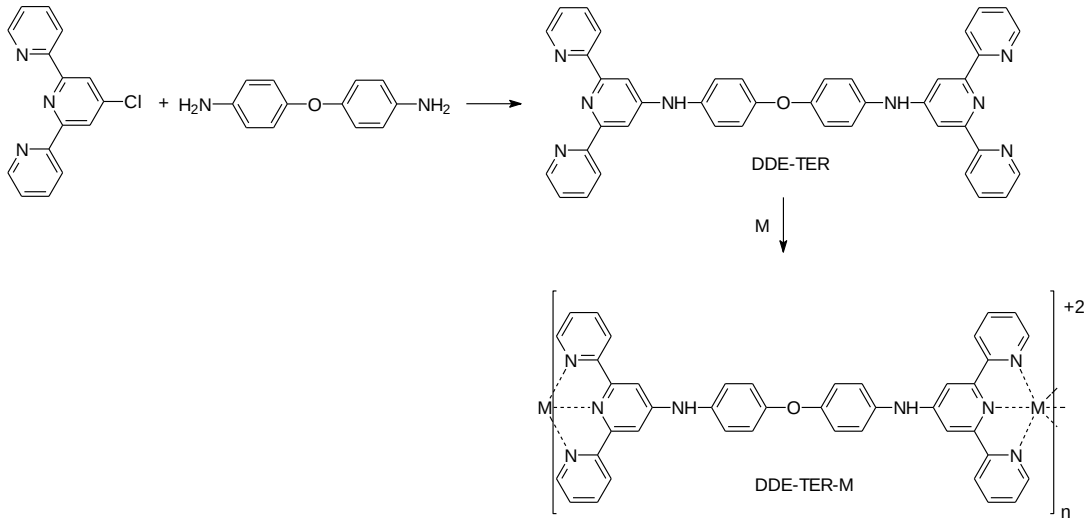
Şekil 4.7. FD-TER polimerinin sentez reaksiyonu.

Sentezlenen FD-TER polimeriyle farklı metal asetat tuzları etkileştirilerek metal kordinasyon polimerleri sentezlendi. İlk olarak 50 mL'lik bir Shlenck azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı, sonra içine 10 mL THF'te çözülmüş 1 mmol FD-TER polimeri eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıyla

kariştırıldı. Daha sonra 2 mmol kobalt asetat tuzu 10 mL etanolde çözülerak damla damla eklendi ve 90°C’de 2 saat refluks edildi. Çözücüler sırasıyla uzaklaştırılarak kordinasyon polimeri elde edildi (Verim % 74). Aynı şekilde bakır içeren kordinasyon polimeri sentezinde bakır asetat tuzu kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirildi (Verim: % 83).

4.1.7. 4,4’-Diamino difenil eter-terpiridin(DDE-TER) polimerinin elde edilmesi

4,4’-Diamino difenil eter ve 4’-kloro 2,2’:6’,2’’-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL’lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 4’-kloro 2,2’:6’,2’’-terpiridinden 3.72 mmol alınarak 10 mL THF içinde çözüldü. şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik kariştırıcıyla kariştırıldı. Daha sonra 1.86 mmol 4,4’-Diamino difenil eter 10 mL THF içinde çözülerak damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C’de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan refluks düzeneğiyle refluks edildi. Oluşan ürün süzölerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 88).



şekil 4.8.DDE-TER polimerinin sentez reaksiyonu.

Sentezlenen DDE-TER polimeriyle farklı metal asetat tuzları etkileştirilerek metal kordinasyon polimerleri sentezlendi. İlk olarak 50 mL’lik bir Shlenck azot

gazının bağılı olduğu sisteme bağlandı, sonra içine 10 mL THF'te çözülmüş 1 mmol DDE-TER polimeri eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol bakır asetat tuzu 10 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi ve 90°C'de 2 saat refluks edildi. Çözücüler sırasıyla uzaklaştırılarak kordinasyon polimeri elde edildi (Verim % 68). Aynı şekilde kobalt içeren kordinasyon polimeri sentezinde kobalt asetat tuzu kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirildi (Verim: % 66).

4.2.Ağ Yapılı Metalosupramoleküler Polimerlerinin Sentezi

Çalışma kapsamında 4 farklı ağ yapılı metalosupramoleküler polimer hazırlanarak karakterize edilmiştir. Bu yapılar aşağıda maddelenerek özetlenmiştir.

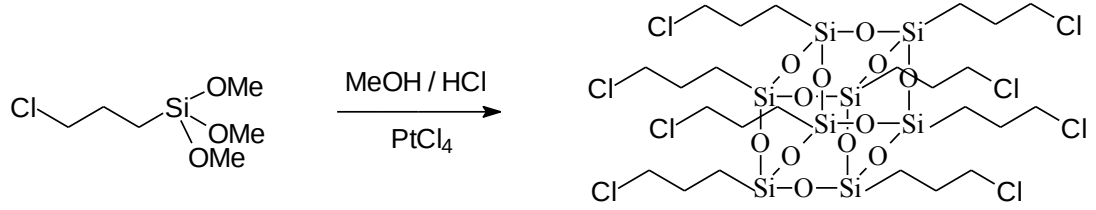
- Polihedraloligomeriksilseskioksan-fenantrolin
- Polihedraloligomeriksilseskioksan-Terpiridin
- Hegzafonksiyonelfosfozen-fenantrolin
- Karbonnanotüp-terpiridin

4.2.1.Polihedraloligomeriksilseskioksan-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin elde edilmesi

Polihedraloligomeriksilseskioksan-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin elde edilmesi için öncelikle klorofonksiyonel POSS yapısı hazırlanmıştır. Daha sonra 5-aminofenantrolin Sn(II) kompleksi ile supramoleküler yapı elde edilmiştir.

4.2.1.1. Kloro Fonksiyonel POSS Yapılarının Sentezi:

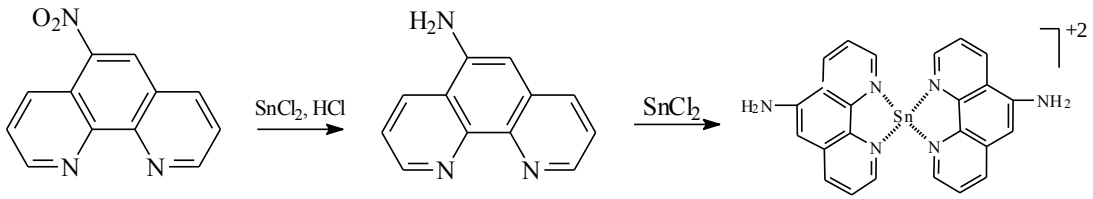
45 mL 3-kloropropiltrioksasilan 100 mL kuru metanol içerisine ilave edildi. Bu karışımın içerisine 28 mL derişik HCl eklendi ve iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Argon atmosfer altında katalizör olarak PtCl₄ eklendi ve 50°C'ye ısıtıldı. Bu sıcaklıkta bir gün ısıtıldı ve karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Beyaz kristalin ürün elde edildi. Elde edilen ürün metanol ile yıkandı. NMR, FTIR ve elementel analiz teknikleri ile yapısal olarak karakterize edildi. Ayrıca X-ray spektroskopisi ile kristal yapısı aydınlatıldı. Termal analiz teknikleri ile ısı kararlılığı belirlendi. (Cl içeriği % 27,6



Şekil 4.9. Kloro fonksiyonel POSS yapılarının sentezi.

4.2.1.2. Bis(5-amino fenantrolin)kalay(II)'nin sentezlenmesi

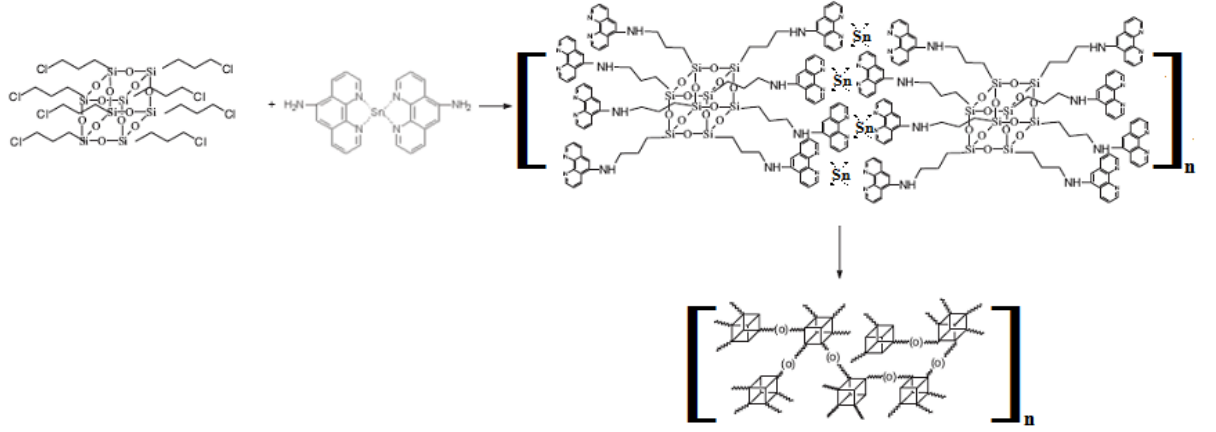
5-aminofenantrolin mono fonksiyonel bir bileşiktir ve polimer sentezine gidilebilmesi için öncelikle bir metal ile kompleksleştirildi. Burada kullanılacak olan metal polimerik yapıyı taşıyacak kadar kuvvetli bir kordinasyon vermelidir. Burada hem bu nedenle hem de hazırlanma kolaylığı nedeni ile kalay kompleksi tercih edildi. Çünkü kalay, 5-aminofenantrolinin hazırlanması sırasında 5-nitrofenantrolinin indirgenmesinde kullanılır. Bu esnada fenantrolinin kalaya karşı affinitesi oldukça yüksek olduğundan fazlaca alınan kalay kordinasyona girer ve ayrı bir kordinasyon basamağına gerek kalmaz.



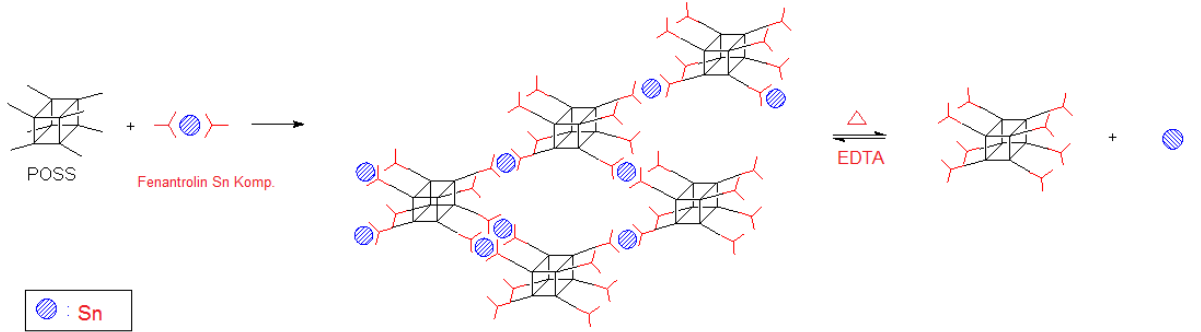
Şekil 4.10. Bis(5-aminofenantrolin)dikloro kalay(II) kompleksinin sentez reaksiyonu.

4.2.1.3. POSS-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin sentezi

Kloro fonksiyonel POSS ve Bis(5-aminofenantrolin)kalay(II)'den çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine kloro fonksiyonel POSS'dan 0.5 mmol alınarak 17 mL DMSO içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 0.25 mmol bis(5-aminofenantrolin)kalay(II) 5 mL DMSO içinde çözülerek damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Daha sonra 180°C'de 8 saat süreyle refluks düzeneğiyle refluks edildi. Oluşan ürünün çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün sırasıyla metanol ve dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 63).



Şekil 4.11. POSS-FEN çapraz bağlı kordinasyon polimerinin sentez reaksiyonu.

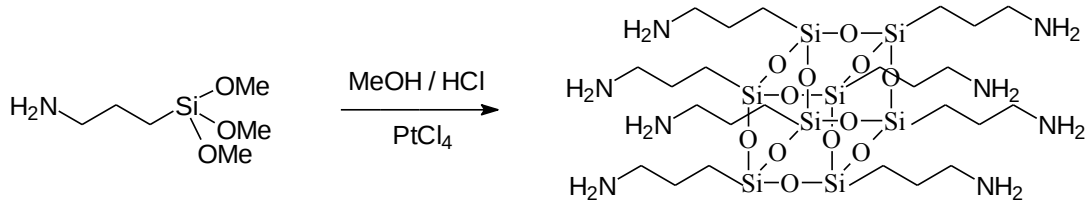


Şekil 4.12. Tez kapsamında hazırlanan 4-aminofenantrolin Sn(II) kompleksi ağ yapılı supramoleküler polimer sentez şeması.

4.2.2. Polihedraloligomeriksilseskioksan-Terpiridin Metal (II) kompleksinin elde edilmesi

4.2.2.1. Amino Fonksiyonel POSS (POSS-(NH₂)₈) Sentezi

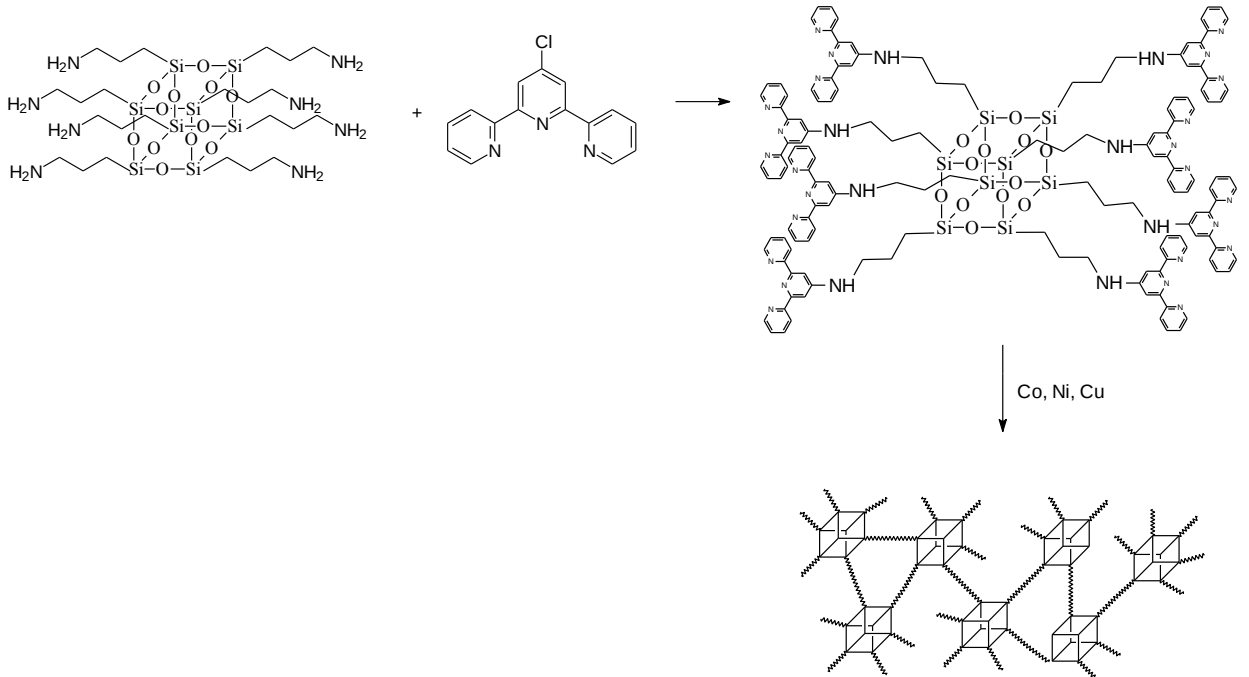
Azot atmosferi altında bir erlen içerisinde 100 mL kuru metanol içerisinde 15 mL 3-aminopropiltrietoksilan ilave edilerek iyice çalkalandı. Üzerine 21 mL derişik HCl ilave edilip karıştırıldıktan sonra buzdolabına koyuldu. 1-2 hafta sonra dibe çöken beyaz kristaller süzülerek safsızlıkların uzaklaştırılması için metanol ile defalarca yıkandı. Yıkama işlemi bittikten sonra süzülerek ayrılan ürün vakumlu etüvde 50⁰C’de kurutuldu. Oktaamino POSS bileşiklerinin (Şekil 3.1) FTIR, TGA, DTA ve XRD analizleri yapıldı.



Şekil 4.13. Amino Fonksiyonel POSS Sentezi.

4.2.2.2. POSS-Terpiridin Metal (II) kompleksinin sentezi

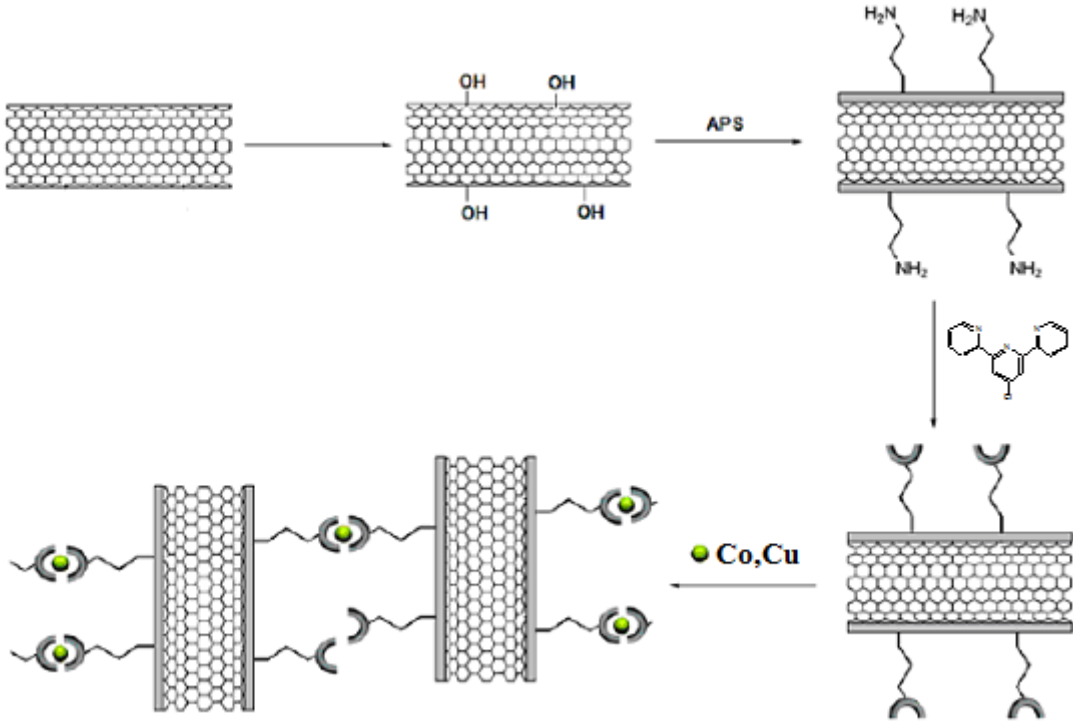
Bu sentezler sırasında öncelikle okta(3-aminopropil)oktasilseskiokzan (0.500 g, 0.426 mmol) alınarak DMSO içinde çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (600 mg, 4,8mmol) ile birlikte 4-kloroterpiridin (3,408 mmol) ilave edildi. Karışım $90^\circ C$ 'de 6 saat refluks edildi. Elde edilen ürün izole edildikten sonra NMR, FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.



Şekil 4.14. POSS-terpiridin temelli supramoleküllerin sentezi.

4.2.3. Multiwall Karbon nanotüp-terpiridin polimerinin elde edilmesi

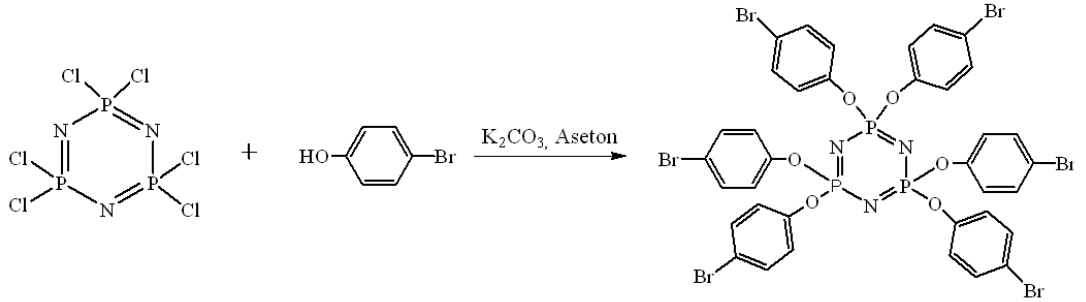
Amino fonksiyonel Multiwall karbon nanotüp ve 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridinden çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 100 mL'lik bir balon alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 1 gram MWCNT ve 25 ml mutlak etanol oda sıcaklığında 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. İkinci bir balon içine de 30 mL mutlak etanol ve 0.2 ml saf su oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Böylece yüzeyi hidroksi fonksiyonel MWCNT oluştu. Daha sonra ikinci balondaki çözelti ekleme hunisiyle damla damla içinde MWCNT bulunan balona eklendi ve 30 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 0.5 mL aminopropiltrietoksisilan damla damla eklenerek 8 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak 90 °C'de refluks edildi. Böylece dış yüzey amino fonksiyonel hale gelmiş oldu. Oluşan ürünün çözücüsü uzaklaştırılarak kurutuldu. Oluşan maddeye bağlanan amino grubunun miktarını belirlemek için 0,1 g madde alınarak 0.5 mL %37'lik Hidroklorik asitle hidroliz edildi. Daha sonra 0.01 M NaOH ile geri titre edildi. Son olarak 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine 0.5 g MWCNT ve 10 mL THF'te çözüldü. Aynı bir kapta 1 mg 4'-kloro 2,2':6',2''-terpiridin 10 mL THF'te çözüldü ve amino fonksiyonel MWCNT olan Shlenck'e eklendi. Sonra katalizör görevi gören potasyum karbonattan 0.01 g eklendi. Daha sonra 90 °C'de 6 saat süreyle ucunda esnek bir balon olan refluks düzeneğiyle refluks edildi. Oluşan ürün süzülerek katalizör ayrıldı ve çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 63).



Şekil 4.15. MWCNT-TER kordinasyon polimerinin sentez reaksiyonu.

4.2.4. Fosfazen-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin sentezi

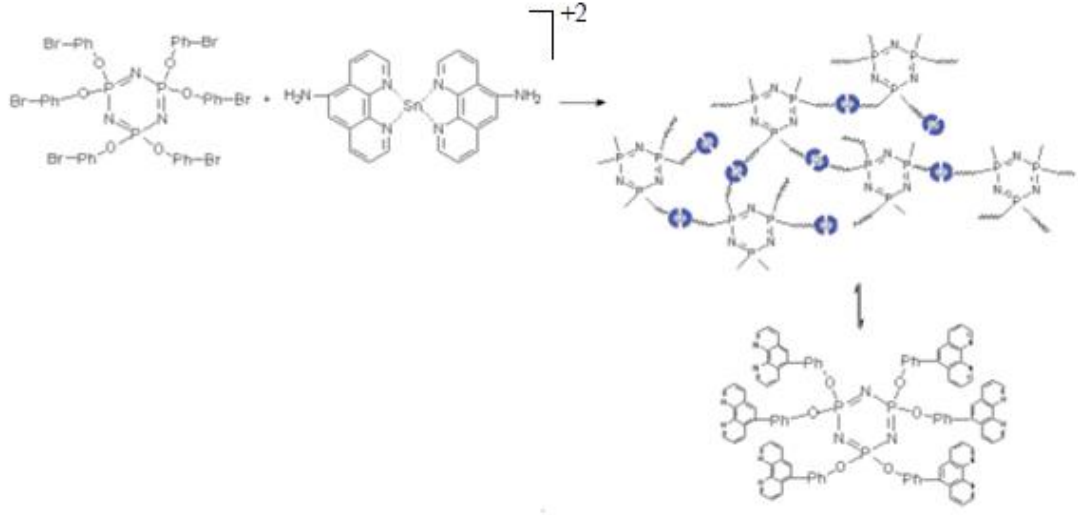
Fosfazen taşıyan metalosupramoleküler polimerlerin hazırlanması için öncelikle okta fonksiyonel fosfazen sentezlendi ve yapısal olarak elementel analiz, FTIR ve NMR ile karakterize edildi.



Şekil 4.16. Oktafonksiyonel fosfazen sentezi.

Daha sonra hazır Bromo fonksiyonel fosfazen ve bis(5-aminofenantrolin)kalay(II)'den çıkılarak bir kondenzasyon polimeri elde edilmiştir. Polimer sentezinde 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazının bağlı olduğu sisteme bağlandı. Sonra içine bromo fonksiyonel fosfazenden 0.25 mmol alınarak 10 mL DMSO içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra 0.75 mmol bis(5-aminofenantrolin)kalay(II) 5 mL DMSO içinde çözülerek damla damla ekleme hunisiyle eklendi. Daha sonra 180°C'de 8 saat süreyle refluks düzeneğiyle refluks

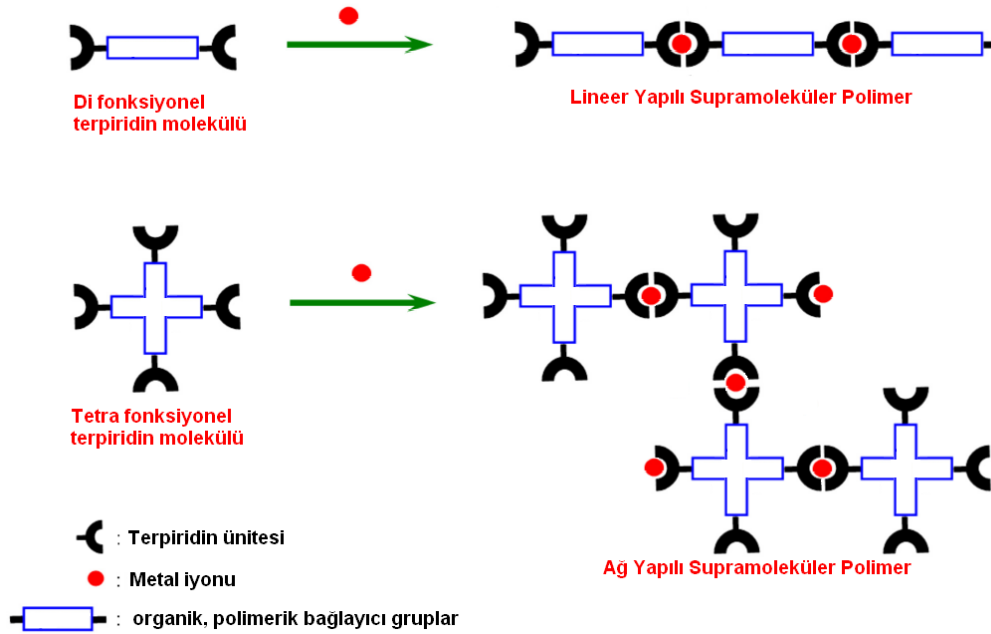
edildi. Oluşan ürünün çözücüsü vakum sistemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün sırasıyla metanol ve dietil eter ile yıkanıp kurutuldu (Verim % 79).



Şekil 4.17. FOS-FEN çapraz bağlı kordinasyon polimerinin sentez reaksiyonu.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

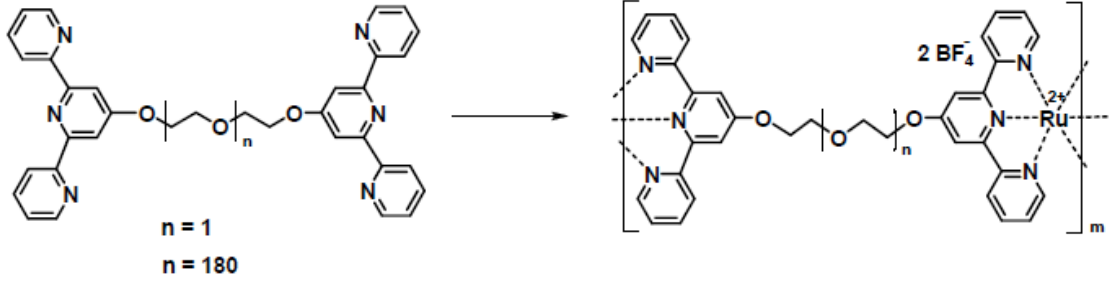
Tez kapsamında temelde iki grup malzeme sentezi planlanmıştır. Bunlar kuvvetli metal koordinasyonu yapabilecek olan ligantların bağlayıcı olarak görev yaptığı lineer ve ağ yapılı metalosupramoleküler polimerlerdir. Bu polimerlerin lineer ve ağ yapılı morfolojisi temel monomerik ünite üzerinde bulunan ve bağlayıcı olarak rol oynayan ligant sayısıdır. Eğer monomer ünitesi üzerinde 2 tane koordine olabilen ligant bulunuyorsa lineer metalosuramoleküler polimer elde edilir. Eğer ikiden fazla ligant bulunuyor ise elde edilecek olan metalosupramoleküler polimer ağ yapılı olacaktır. (Şekil 5.1)



Şekil 5.1. Lineer ve ağ yapılı metalosupramoleküler polimerlerin düzenlenmesi.

Metalosupramoleküler polimerlerde polimerik yapıyı oluşturan temel unsur Şekil 5.1’de görüldüğü gibi ligant-metal etkileşimlerinin oluşturduğu geçiş metali koordinasyon bileşikleridir. Eşsiz bir yapıyla birbirlerine elektrostatik etkileşimle bağlı olan iki veya daha fazla molekülün veya iyonların bir arada tutunmasıyla kompleksler oluşur. Yüksek yapısal moleküler kompleks en az bir ev sahibi (iki veya daha fazla dişli ligant) ve en az bir misafir (geçiş metali) bileşenden oluşur. Bir ev sahibi-misafir bağlanması ev sahibi ve misafir bileşenin bağlarının bütünleyici stereoelektronik bir düzenlenmesini gerektirir. Ev sahibi bileşen komplekse yakın olan organik molekül veya iyon olarak tanımlanır. Misafir bileşen ise komplekse

uzak olan molekül veya iyondur. Ev sahibi misafir bağlanması olayı elin içinde bir topun yakalanması olayına benzetilebilir. El ev sahibi görevini görür ve fiziksel (sterik) bir bariyer görevi görür. Bu sayede sentezlenen malzemeler akıllı malzeme olarak ta tanımlanmasını sağlayacak olan, dış etkilere (fiziksel uyarıcılara) farklı tepkiler verebilen bir özellik kazanacaktır.



Şekil 5.2. Metalosupramoleküler polimer sentezi.

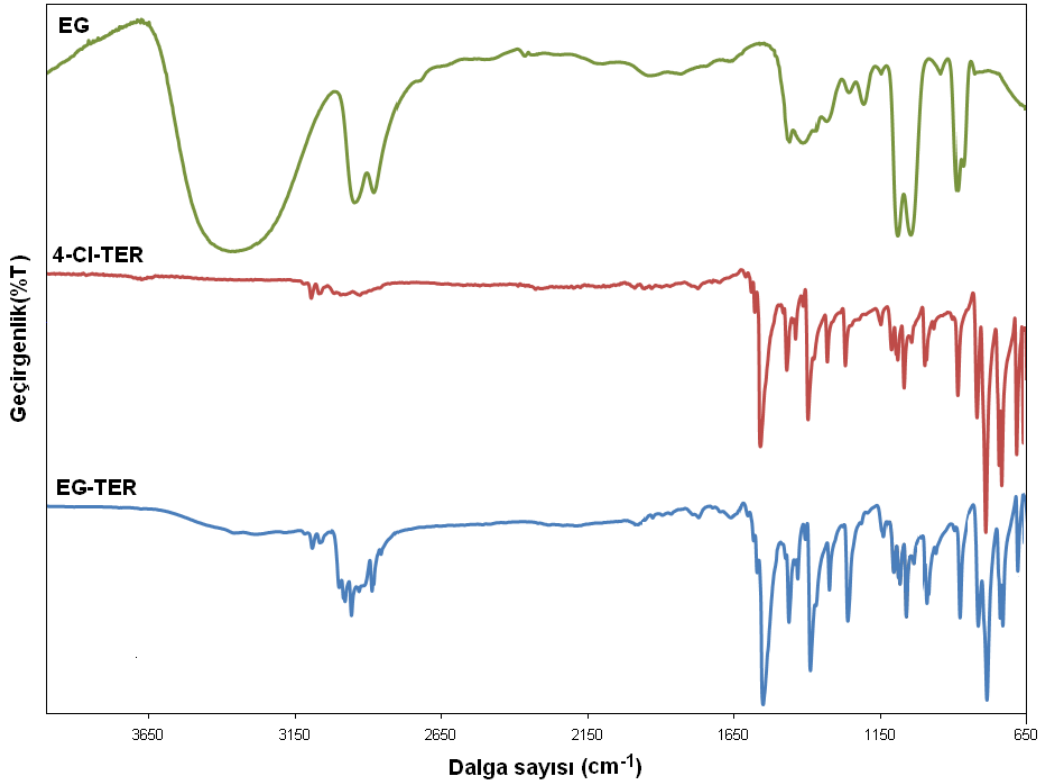
Bu çalışma kapsamında da benzer uyarıcılar karşısında benzer tepkiler verebilen lineer ve ağ yapılı polimerler elde edilmiştir.

5.1. Lineer Yapılı Metalosupramoleküler Polimerlerin Karakterizasyonu.

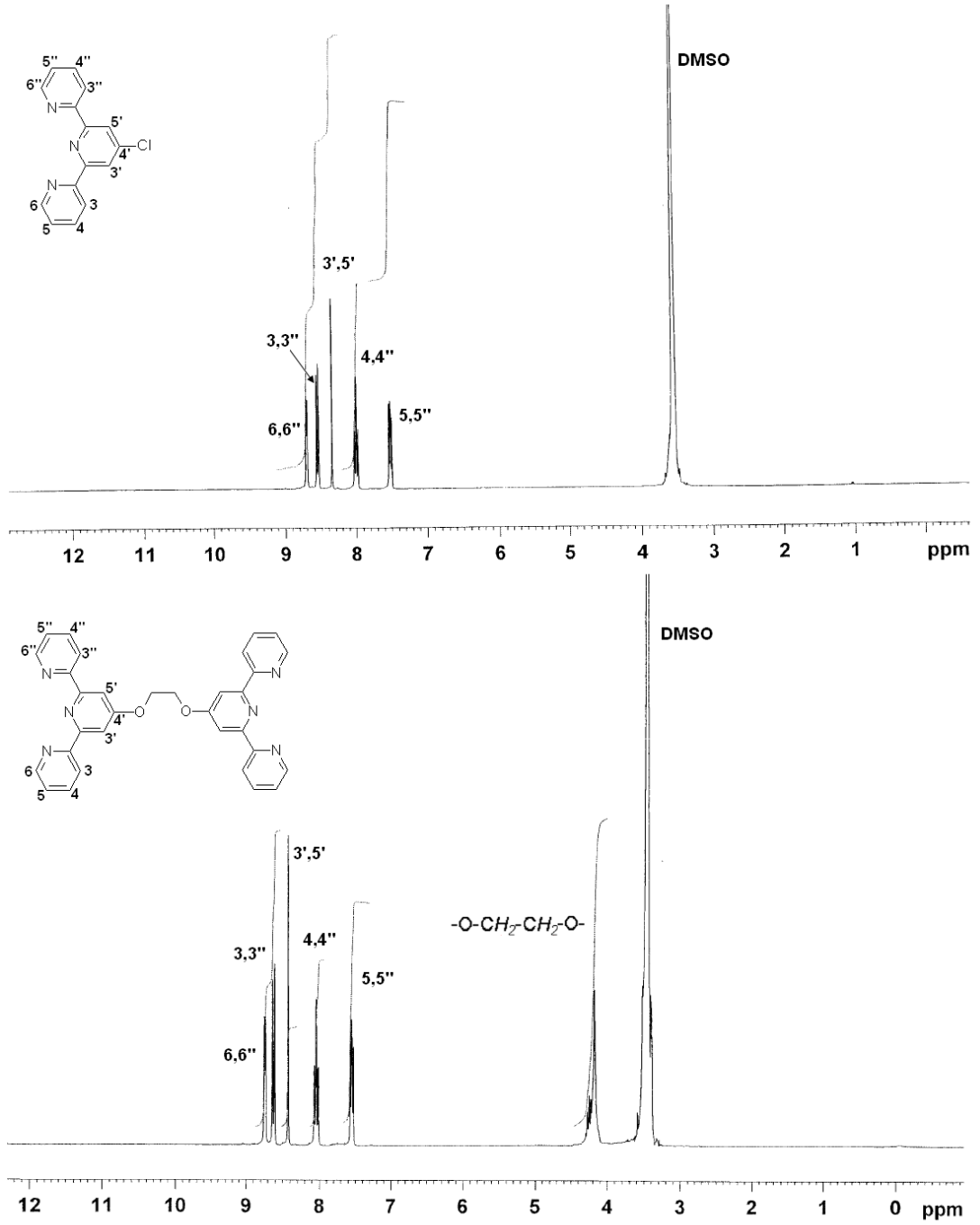
5.1.1. Etilenglikol-terpiridin (EG-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı- cevap özelliğinin incelenmesi

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen metalosupramoleküler polimerler öncelikle FTIR ve elementel analiz teknikleri ile analizlendi. Detaylı analizi NMR tekniği ile gerçekleştirildi. Öncelikle gerçekleştirilecek olan supramoleküler polimerlere referans olması açısından basit bir yapıya sahip olan etilen glikol temelli ligant monomer elde edildi. Bunun için etilen glikol ile 1:2 molar oranında 4-kloroterpiridin bağlanarak difonksiyonel ligant monomer elde edildi. Elde edilen bütün ürünlerin yapıları FTIR, NMR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Elde edilen supramoleküler yapıların uyarı cevap özellikleri ise UV, GPC ve amperometrik ölçümler ile belirlendi. Elde edilen sonuçların kıyaslanması için 4-kloroterpiridin NMR spektrumları ile kıyaslandı. 4-kloroterpiridin: ^1H NMR (d^6 DMSO): $\delta = 7.40$ (dd, $J = 4.77, 7.62$ Hz, H5,5'', 2H), 7.97 (dd, $J = 7.83, 7.62$ Hz, H4,4'', 2H), 8.49 (s, H3',5', 2 H), 8.60 (d, $J = 7.83$ Hz, H3,3'', 2H), 8.71 (d, $J = 4.77$ Hz, H6,6'', 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 121.21$ (C3,3''), 121.43 (C3',5'), 124.30

(C5,5''), 137.01 (C4,4''), 146.93 (C4'), 149.21 (C6,6''), 155.02 (C2,2''), 156.74 (C2',6'). α,ω -bis(2,2':6',2'')-terpiridin-4 '-yl(etilen glikol): ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ =8.68 (d, 4H, J =5.2 Hz; H6,H6''), 8.63 (d, 4H, J =8.4 Hz; H3,H3''), 8.06 (s, 4H, H3',H5'), 7.87 (td, 4H, J =1.9, 7.8 Hz; H4,H4''), 7.33 (td, 4H, J =8.2, 2.1 Hz; H5,H5''), 4.29 (m, 4H, tpyOCH₂CH₂), IR (ATR): 2883, 2742 (CH₂), 1601, 1583, 1564 cm⁻¹ (tpy). GPC (NMP sistem; PS kalibrasyon): M_n =526 g/mol; M_w =541 g/mol, PDI=1.03. C₃₂H₂₄N₆O₂ bileşiği için, analitik hesaplanan (%): C, 73.28; H, 4.58; N, 16.03 bulunan (%): C, 74.01; H, 4.51; N, 16.73. EG-TER bileşiğine ait FTIR spektrumu Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Etilen glikol, 4-kloroterpiridin ve EG-TER bileşiği için FTIR spektrumu.

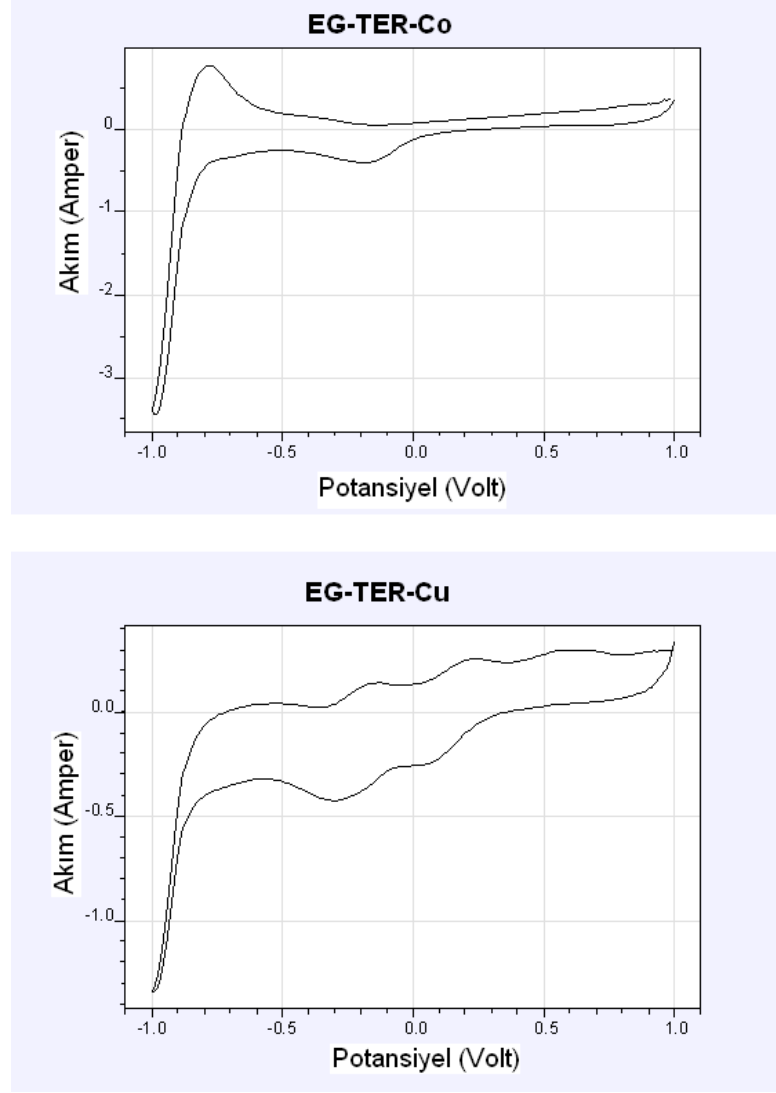


Şekil 5.4. 4-kloroterpiridin ve EG-TER bileşiği için NMR spektrumları.

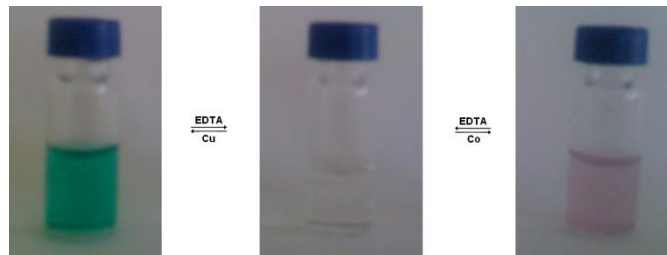
EG-TER bileşiği için FTIR spektrumu molekül yapısını desteklemektedir. ¹H-NMR spektrumu beklenen proton oranları ve sayısıyla uyum içindedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da maddenin yapısını doğrulamaktadır. Hesaplanan ve bulunan %C, %N, %H değerleri birbiriyle uyum içindedir.

Elde edilen terpiridin temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 cihazı kullanıldı ve

siklik voltamogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi (Şekil 5.5).Ayrıca UV titrasyon tekniği ile Co ve Cu ile koordinasyonları titrasyonu takip edildi. Bu titrasyonlar sonucunda yapıya Co ve Cu atomlarının bağlandığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı.

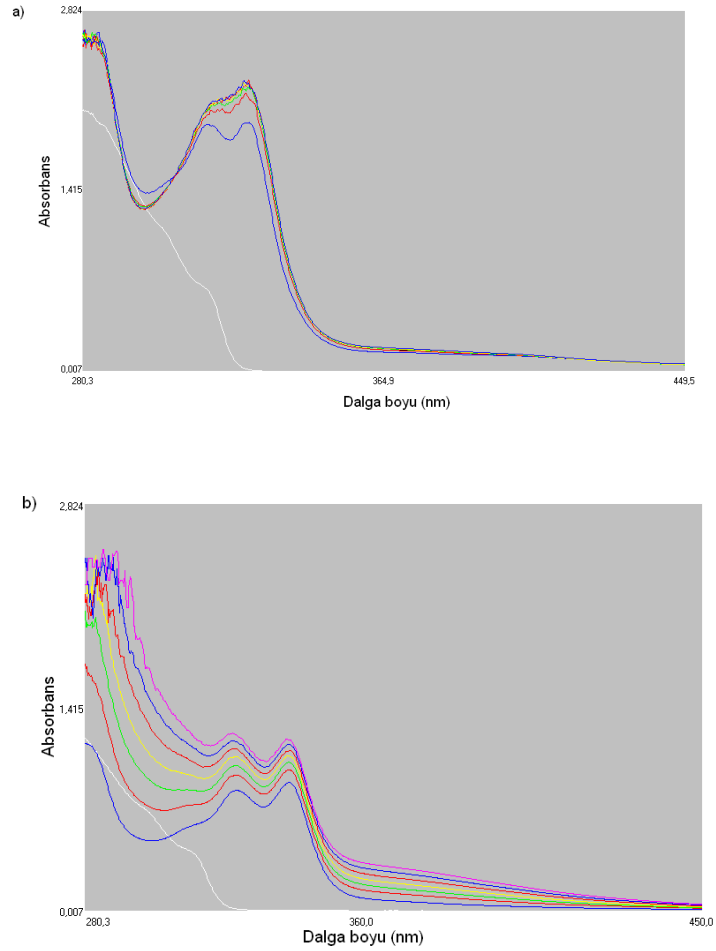


Şekil 5.5. EG-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.

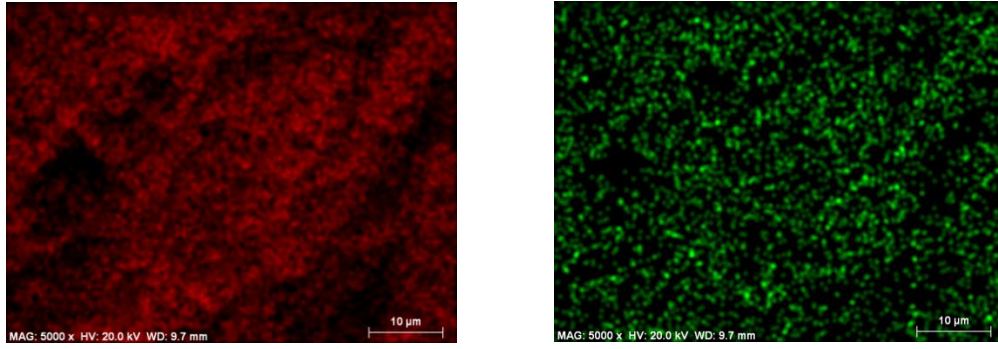


Şekil 5.6. EG-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.

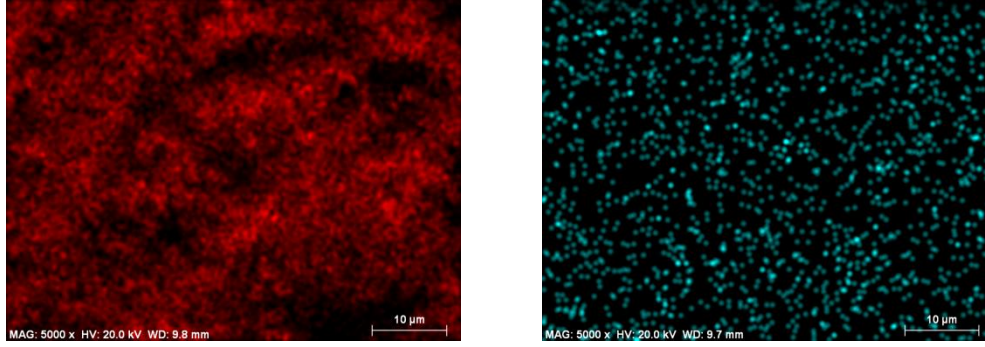
Şekil 5.6’te EG-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile geridönüşüm fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda, derişime bağlı olarak metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtır.



Şekil 5.7. EG-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (a) EG-TER-Co ve (b) EG-TER-Cu (EG-Ter çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

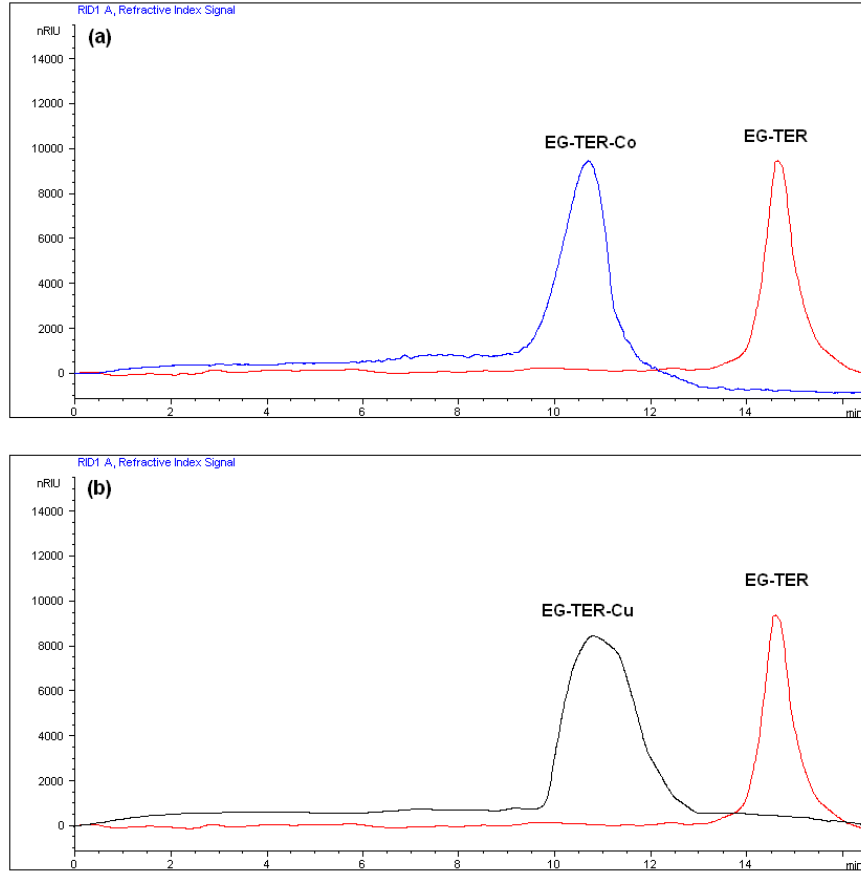


Şekil 5.8. EG-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.



Şekil 5.9. EG-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (mavi) atom taraması SEM görüntüleri.

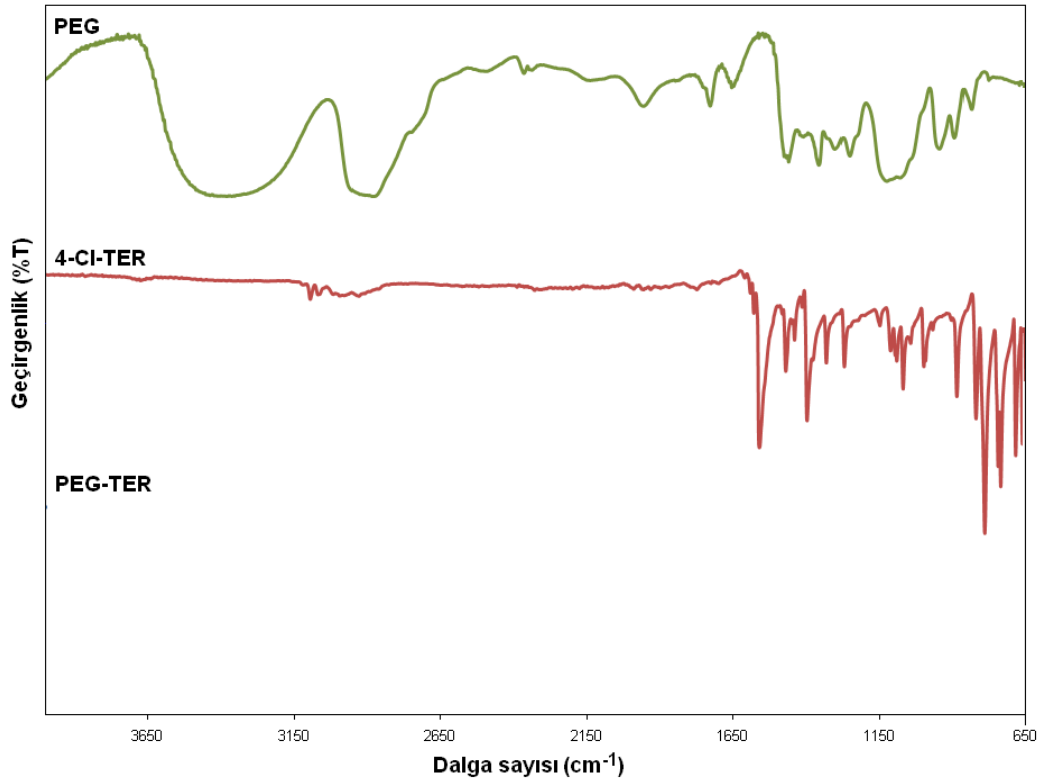
Metalosupramoleküler polimerlerde supramoleküler yapının oluşumunu belirlemenin en doğru yolu metal koordinasyonu sırasında ve metal koordinasyonu sonrasında oluşan polimerik yapıya bağlı olarak artan molekül kütlesinin belirlenmesidir. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan her difonksiyonel ligant ve metal koordine supramoleküler yapıların molekül kütleleri GPC ile belirlendi. Şekil 5.10'da EG-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (EG-TER-Co, EG-TER-Cu) ait kromatogramlar görülmektedir. Her iki kromatogramda da koordinasyon sonrasında molekül ağırlığındaki artış net olarak görülmektedir.



Şekil 5.10. EG-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (EG-TER-Co, EG-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.

5.1.2. Polietilenglikol-terpiridin (PEG-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi

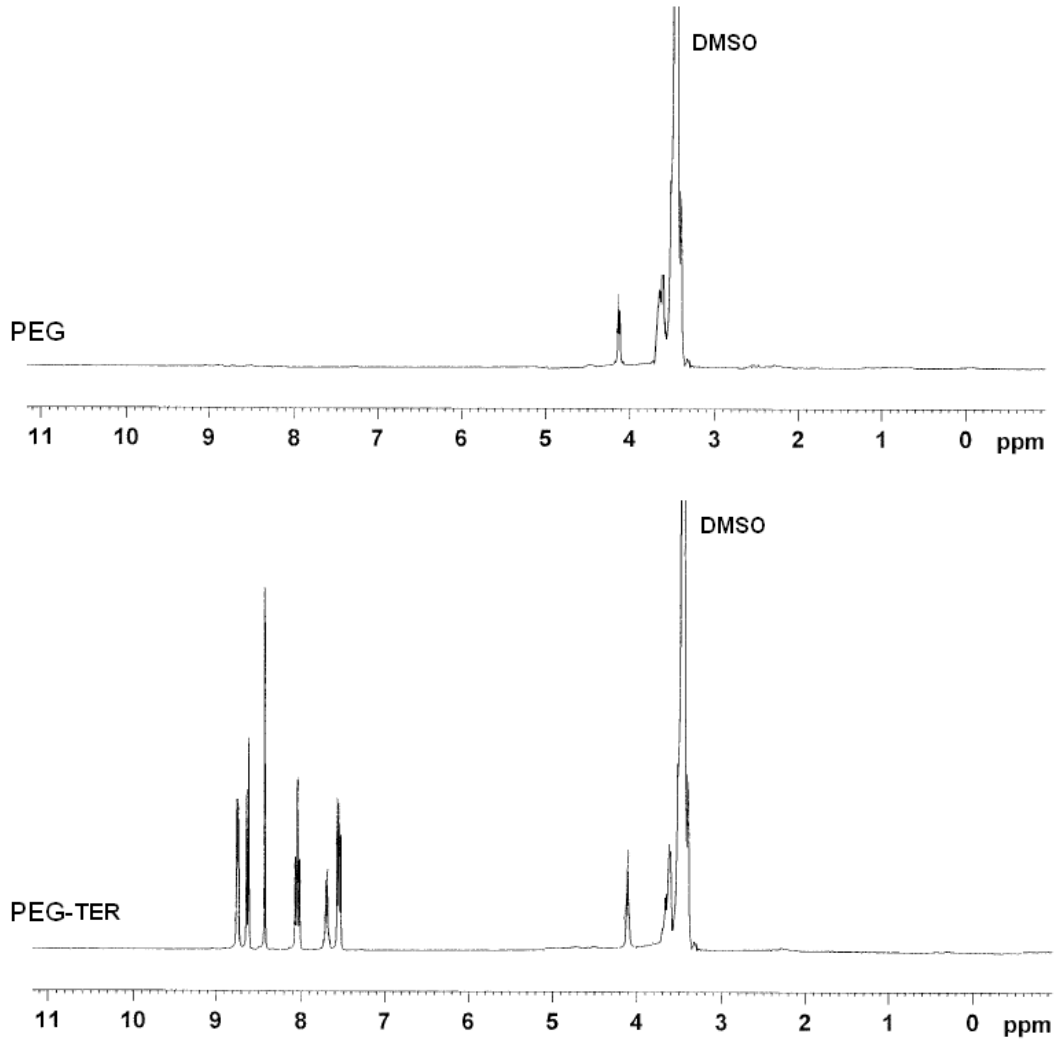
EG-TER bileşiğinde olduğu gibi benzer bağlanma yöntemi kullanılarak ortalama molekül kütlesi 200 g/mol olan polietilen glikol (PEG) üzerine difonksiyonel olarak 4-kloroterpiridin ile bağlandı. Elde edilen PEG-TER bileşiği elementel analiz, FTIR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ = 6,56 (s, $\text{H}_{\text{aromatik}}$, 4H), 7.55 (m, $\text{H}_{5,5''}$, 4H), 8.01 (m, $\text{H}_{4,4''}$, 4H), 8.38 (s, $\text{H}_{3',5'}$, 4H), 8.68 (m, $\text{H}_{3,3''}$, 4H), 8.88 (m, $\text{H}_{6,6''}$, 4H). , IR (ATR): 2883, 2742 (CH_2), 1611, 1585, 1564 cm^{-1} (tpy), 1279, 1241 ve 1146 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$). $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ bileşiği için, analitik hesaplanan(%): C, 69.51; H, 5.49; N, 12.80 bulunan (%): C, 69.42; H, 5.51; N, 12.95.



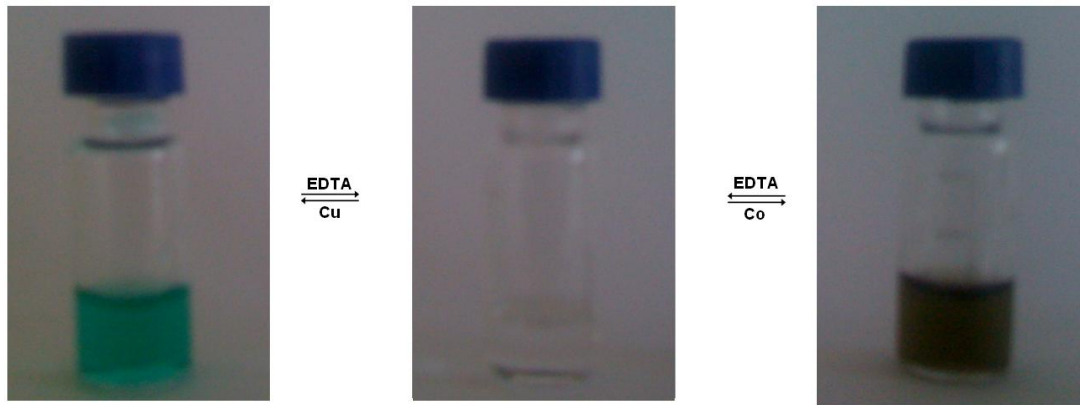
Şekil 5.11. PEG, 4-kloroterpiridin ve PEG-TER bileşiği için FTIR spektrumu

PEG, 4-kloroterpiridin ve PEG-TER bileşiği için FTIR spektrumu şekil 5.11’de verilmiştir. PEG-TER bileşiğinin spektrumu üzerinde terpiridin gruplarına ait 1611, 1585, 1564 cm^{-1} ’de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 2883, 2742 cm^{-1} ’de CH_2 gruplarının C-H alifatik gerilme titreşimleri bulunmaktadır. PEG yapısından kaynaklanan C-O-C bağı 1279, 1241 ve 1146 cm^{-1} ’de görülmektedir.

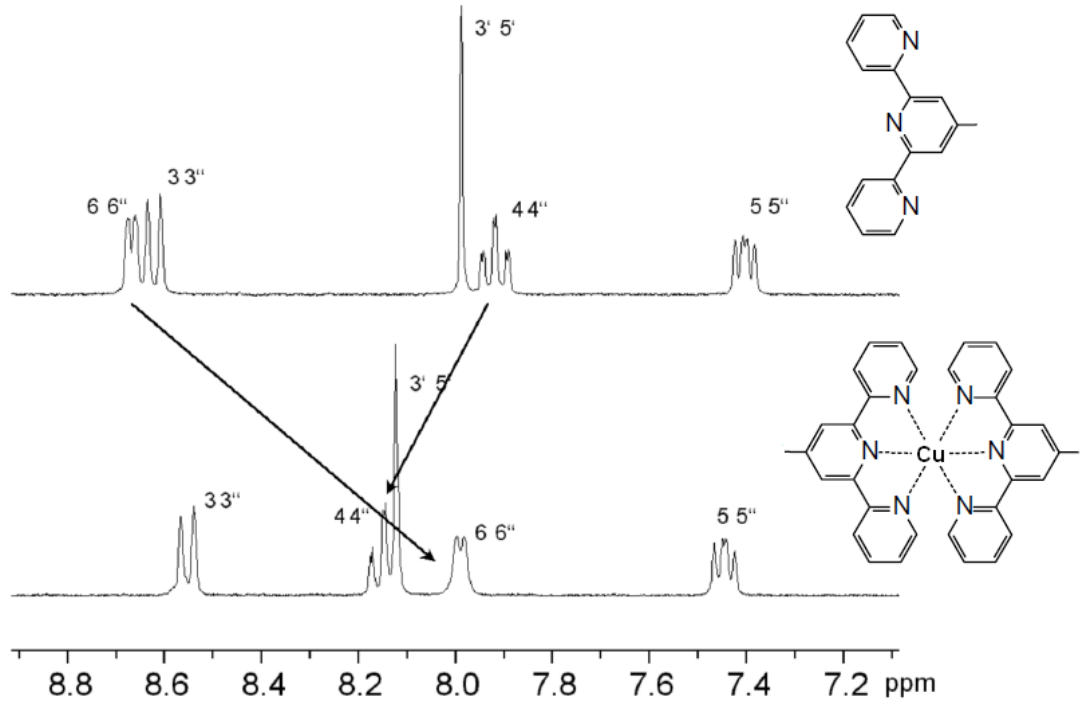
Şekil 5.12’de ise supramoleküler ligant sentezinde kullanılacak olan PEG ve 4-kloroterpiridin bağlanması sonucu elde edilen PEG-TER bileşiğine ait NMR spektrumları görülmektedir. Özellikle PEG-TER bileşiği üzerinde aromatik bölgede terpiridin gruplarına ait protonlar arzu edilen yapının oluştuğunu ispatlamaktadır. Elde edilen supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Supramoleküler dönüşümler Co ve Cu kordinasyonları ile sağlandı ve bu koordinasyon sonucu sağlanmış olan polimerlerin NMR spektrumları alınarak geri dönüşüm özellikleri incelendi.(Şekil 5.12)



Şekil 5.12. PEG ve PEG-TER bileşiğinin NMR spektrumları.



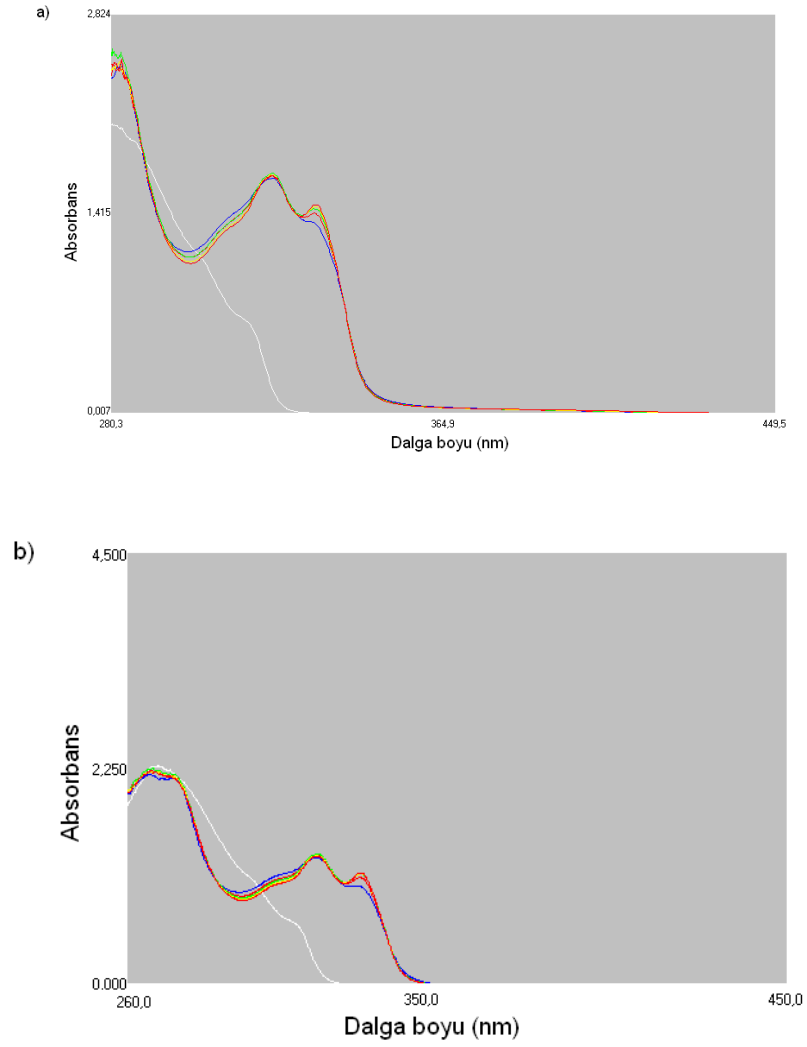
Şekil 5.13. PEG-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.



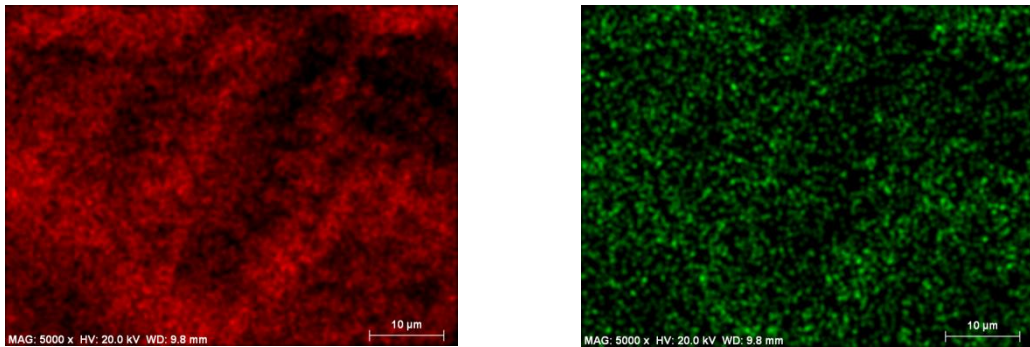
Şekil 5.14. PEG-TER supramoleküler polimerinin Cu koordinasyonu ile NMR spektrumundaki değişim.

Şekil 5.13'te PEG-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile işlem gördükten sonra alınmış olan fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda derişime bağlı olarak metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtmaktadır.

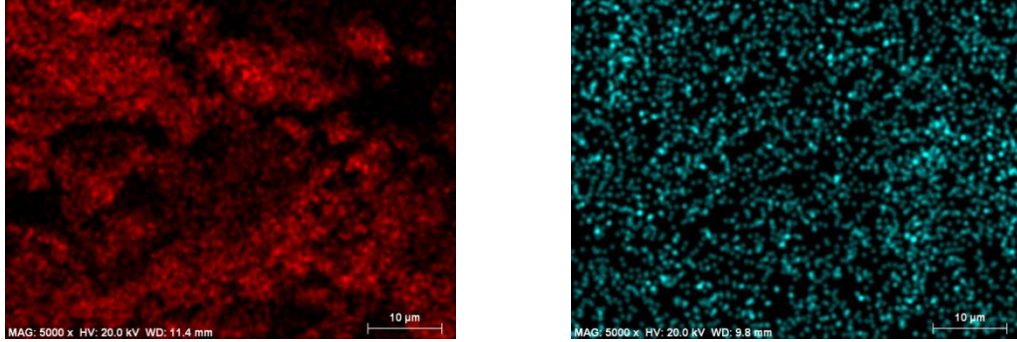
PEG-TER-Cu bileşiği 0,01 g/20 mL olacak şekilde asetonitril içerisinde çözüldükten sonra 0,01 molar Co(OAc)₂ ile muamele edilerek UV spektrumları alındı. Artan Co derişimine bağlı olarak kompleks oluşumu UV titrasyonu ile belirlendi. Benzer işlem Cu(OAc)₂ ile tekrarlandı. Cu ve Co koordine olmuş olan supramoleküler polimerlerin yapılarındaki Co ve Cu atomlarının varlığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı.



Şekil 5.15. PEG-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (a) PEG-TER-Co ve (b) PEG-TER-Cu (PEG-Ter çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)



Şekil 5.16. PEG-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.

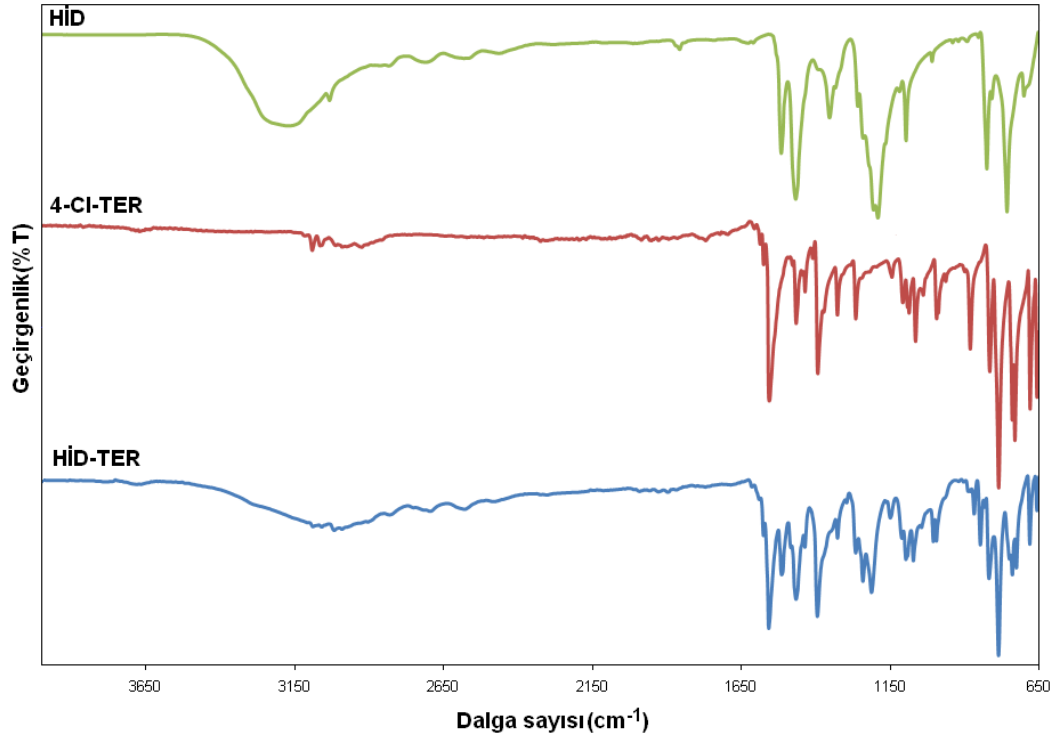


Şekil 5.17. PEG-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (mavi) atom taraması SEM imaj görüntüleri.

Metalosupramoleküler metal koordinasyonu sırasında ve metal koordinasyonu sonrasında gerçekleştirilen SEM imaj görüntülerinde metal koordine olmuş olan polimerlerde (şekil 5.16-şekil 5.17) düzgün bir metal atom dağılımı görülmektedir. Dağılım belirli bir bölgeye odaklanmayıp homojen görülmektedir.

5.1.3. Hidrokinon-terpiridin (HİD-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin belirlenmesi

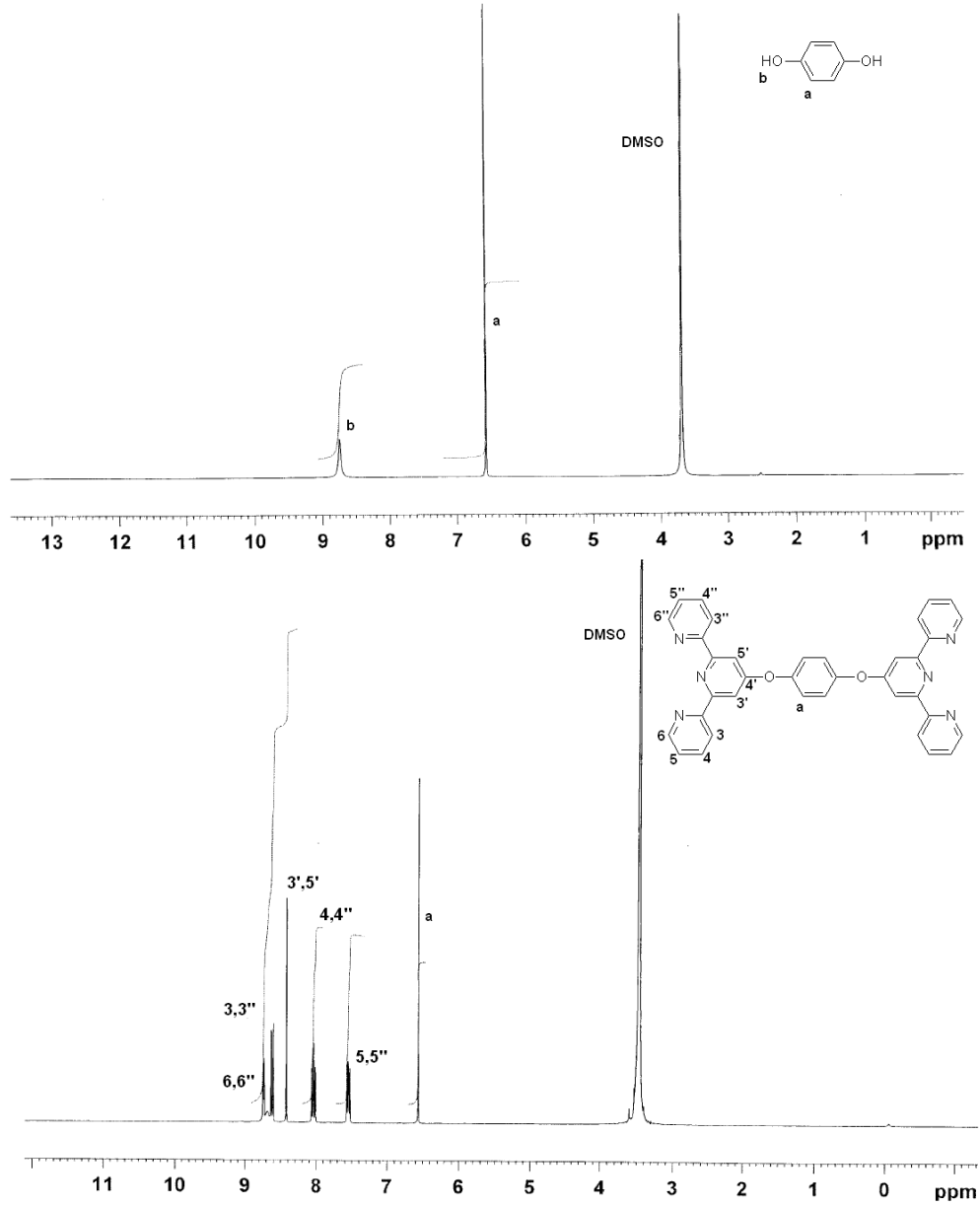
Hidrokinon dihidroksi fonksiyonlu bir bileşiktir. 1:2 oranında 4-kloroterpiridin ile reaksiyona sokularak difonksiyonel ligant monomer elde edilmiştir. Elde edilen ligant FTIR, NMR ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edildi. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ = 6,56 (s, $\text{H}_{\text{aromatik}}$, 4H), 7,55 (m, $\text{H}_{5,5''}$, 4H), 8,01 (m, $\text{H}_{4,4''}$, 4H), 8,38 (s, $\text{H}_{3',5'}$, 4H), 8,68 (m, $\text{H}_{3,3''}$, 4H), 8,88 (m, $\text{H}_{6,6''}$, 4H). IR (ATR): 1270, 1241, 1135 (C-O-C), 1605, 1580, 1564 cm^{-1} (tpy). GPC (NMP sistem; PS kalibrasyon): M_n =575 g/mol; M_w =580 g/mol, PDI=1.03. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ bileşiği için, analitik hesaplanan (%): C, 75.52; H, 4.19; N, 14.68 bulunan (%): C, 75.41; H, 4.35; N, 14.61.



Şekil 5.18. 1,4-dihidroksibenzen, 4-kloroterpiridin ve HİD-TER bileşiği için FTIR spektrumu.

Şekil 5.18 incelendiği zaman HİD-TER bileşiğinin spektrumu üzerinde terpiridin gruplarına ait 1605, 1580, 1564 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca hidrokinon grupları ile terpiridin gruplarının bağlantı bölgesindeki eterik C-O-C gerilme titreşimleri 1270, 1241, 1135 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu da eterik bir bağlanma olduğunu göstermektedir. Hidrokinon yapısında bulunan OH gruplarına ait gerilme titreşimi terpiridin bağlanması sonucu kaybolmuştur.

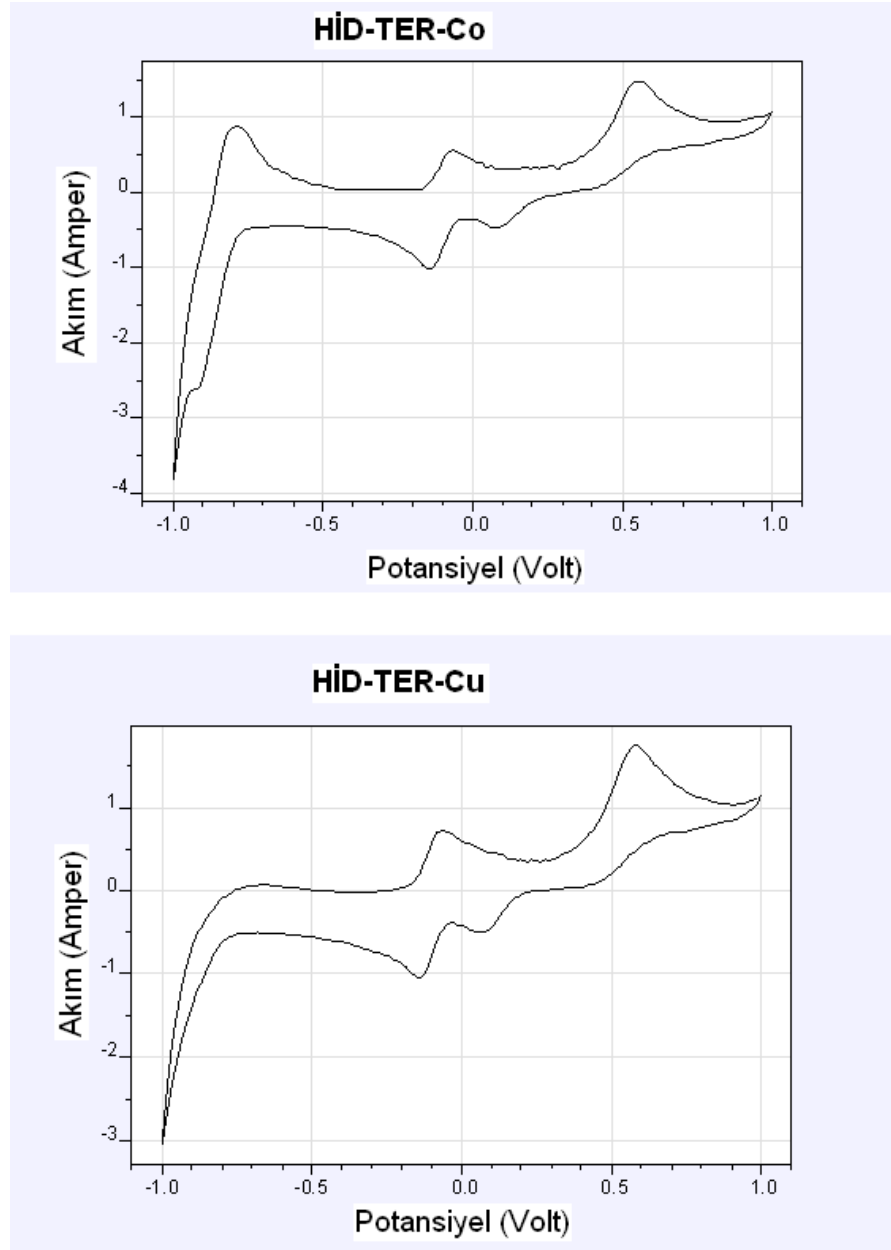
Tüm bu sonuçlar HİD-TER bileşiği için FTIR spektrumu molekül yapısını desteklemektedir. ^1H -NMR spektrumu beklenen proton oranları ve sayısı ile uyum içindedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da maddenin yapısını doğrulamaktadır. Hesaplanan ve bulunan %C, %N, %H değerleri birbiriyle uyum içindedir.



Şekil 5.19. 1,4-dihidroksibenzen ve H1D-TER bileşiklerine ait NMR spektrumları.

Elde edilen terpiridin temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 kullanıldı ve siklik voltamogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi (Şekil 5.20.). Bu verilere göre gerek Co ve gerekse de Cu komplekslerinde elektrokimyasal geridönüşümlülük sağlanmıştır. Metal iyonunun değeriği sıfıra indirgendiği potansiyelde metalosupramoleküler polimer yapısı dağılmaktadır ve çözelti viskozitesi düşmektedir. Ayrıca kompleksin karakteristik rengi yok olarak başlangıç ligantının rengi çözeltiye hakim olmaktadır (Şekil 5.21). Ayrıca UV

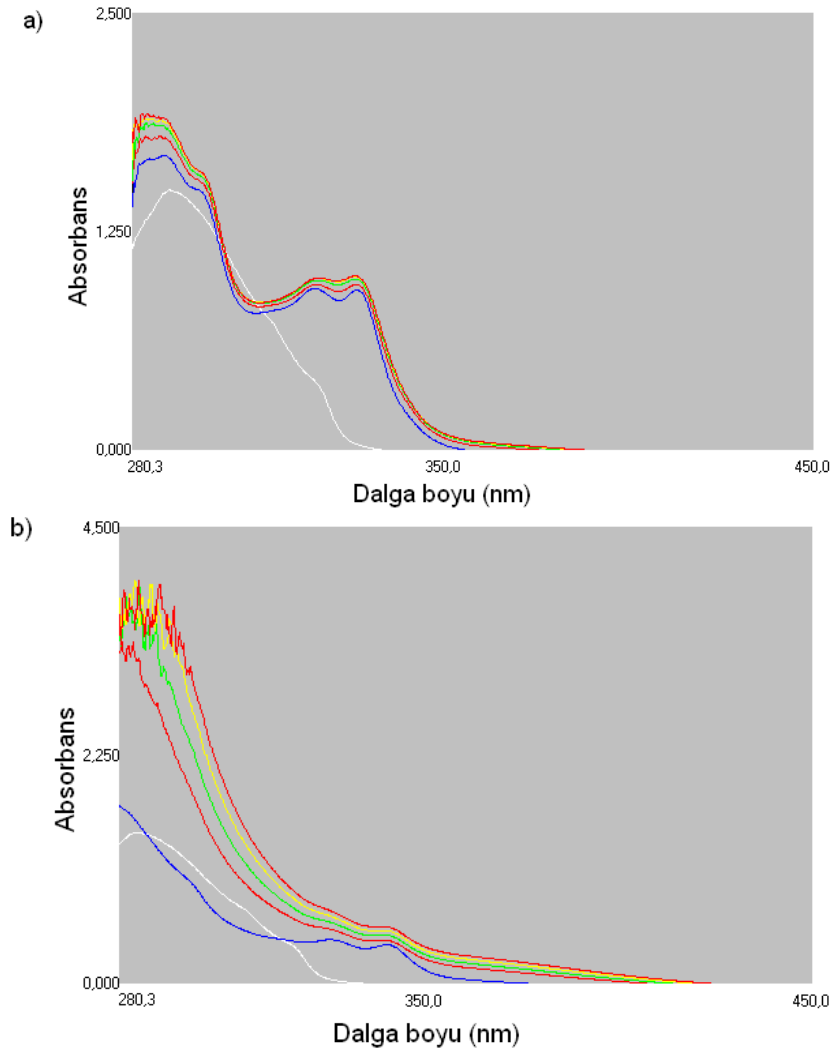
titrasyon tekniği ile Co ve Cu ile koordinasyonları UV titrasyonu ile takip edildi (Şekil 5.22). Bu titrasyonlar sonucunda yapıya Co ve Cu atomlarının bağlandığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı. Bu tekniğe göre katı örnek yüzeyi taranarak yüzeydeki atomların verdiği X-Ray ışımları bir dedektör tarafından sayılır. Şekil 5.23 ve 5.24'te supramoleküler kompleks yapısındaki metal atomlarının varlığı görölmektedir. Şekillerde kırmızı bölgeler organik gruplar üzerindeki karbon atomlarını gösterirken, yeşil bölgeler kompleks üzerindeki Co ve mavi bölgeler ise Cu atomlarını göstermektedir.



Şekil 5.20. HiD-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.

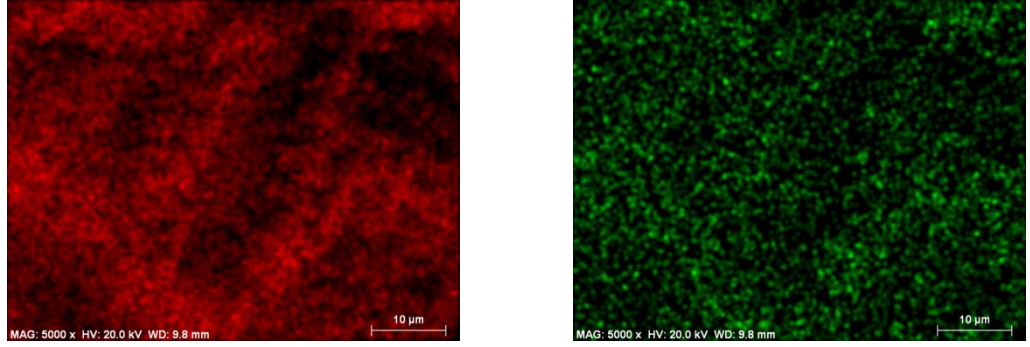


Şekil 5.21. H1D-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.

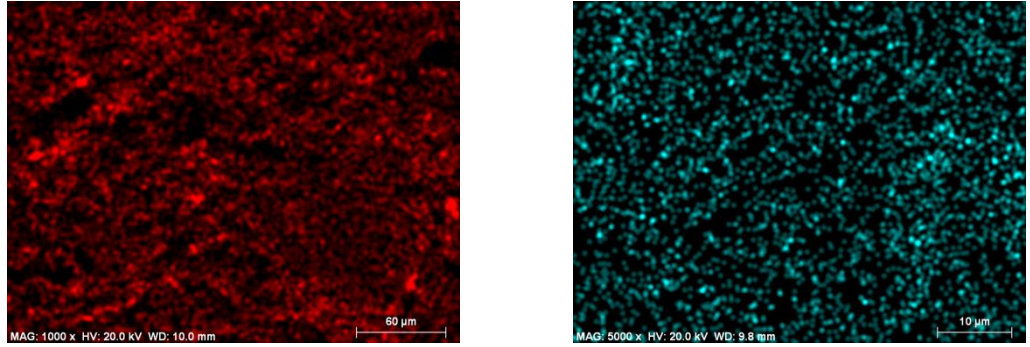


Şekil 5.22. H1D-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (a) H1D-TER-Co ve (b) H1D-TER-Cu (EG-Ter çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

Şekil 5.21’te HİD-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile geridönüşüm fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda, derişime bağılı olarak, metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtır.

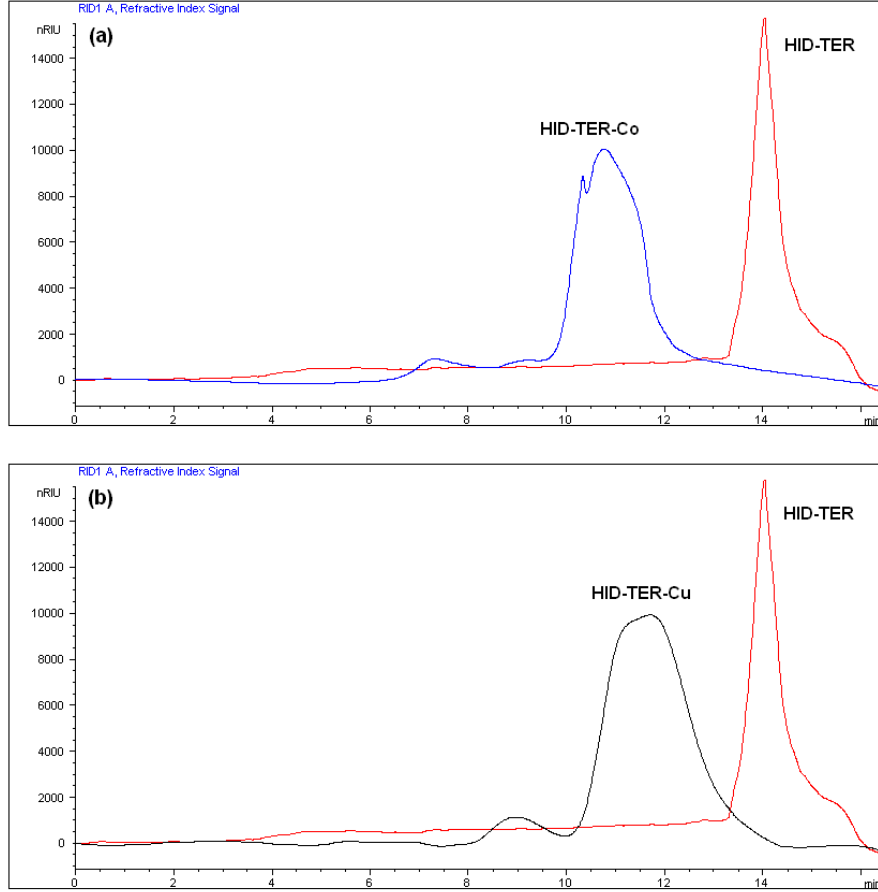


Şekil 5.23. HİD-TER-Co bileşiğı C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.



Şekil 5.24. HİD-TER-Cu bileşiğı C (kırmızı) ve Cu (mavi) atom taraması SEM görüntüleri.

Metalosupramoleküler polimerlerde metal koordinasyonu ile ligant monomer yapıları bir araya gelerek temel polimerik yapıyı oluşturur. Bu esnada molekül ağırlığı, viskozite gibi temel fiziksel özellikler değışir. Koordinasyon sırasında molekül kütlesindeki artış HİD-TER bileşiğı için GPC ile belirlendi. Şekil 5.25’de HİD-TER bileşiğı ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (HİD-TER-Co, HİD-TER-Cu) ait kromatogramlar görülmektedir. Her iki kromatogramda da koordinasyon sonrasında molekül ağırlığındaki artış net olarak görülmektedir.

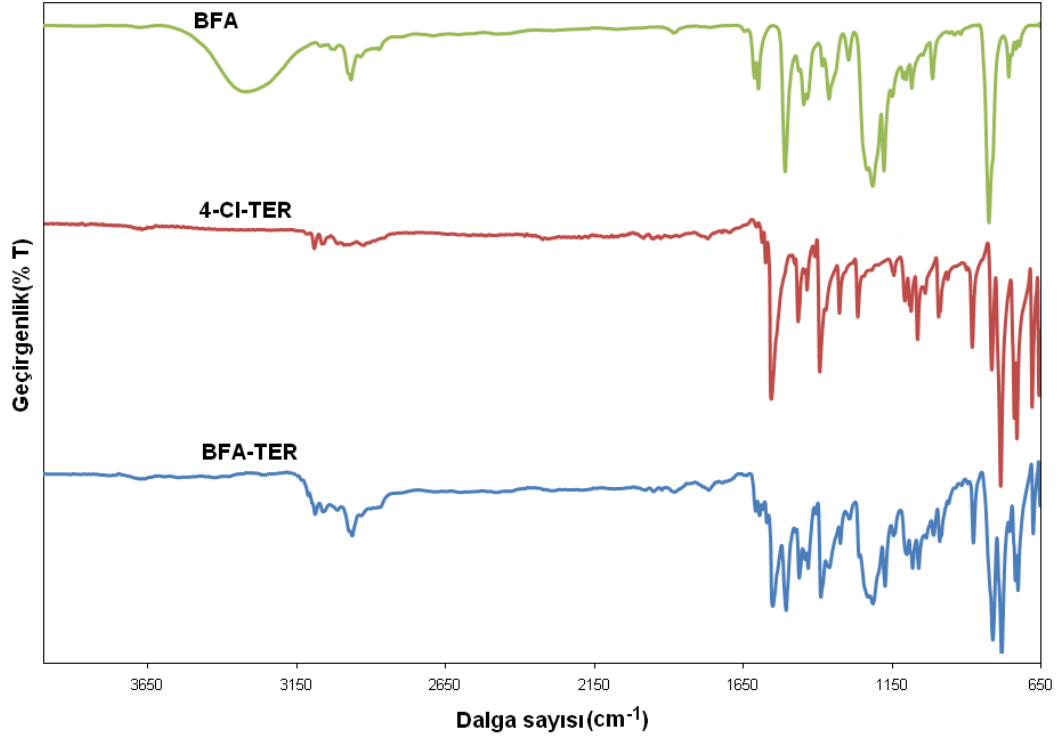


Şekil 5.25. HID-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (HİD-TER-Co, HİD-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.

5.1.4. Bisfenol A-terpiridin (BFA-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı- cevap özelliğinin incelenmesi

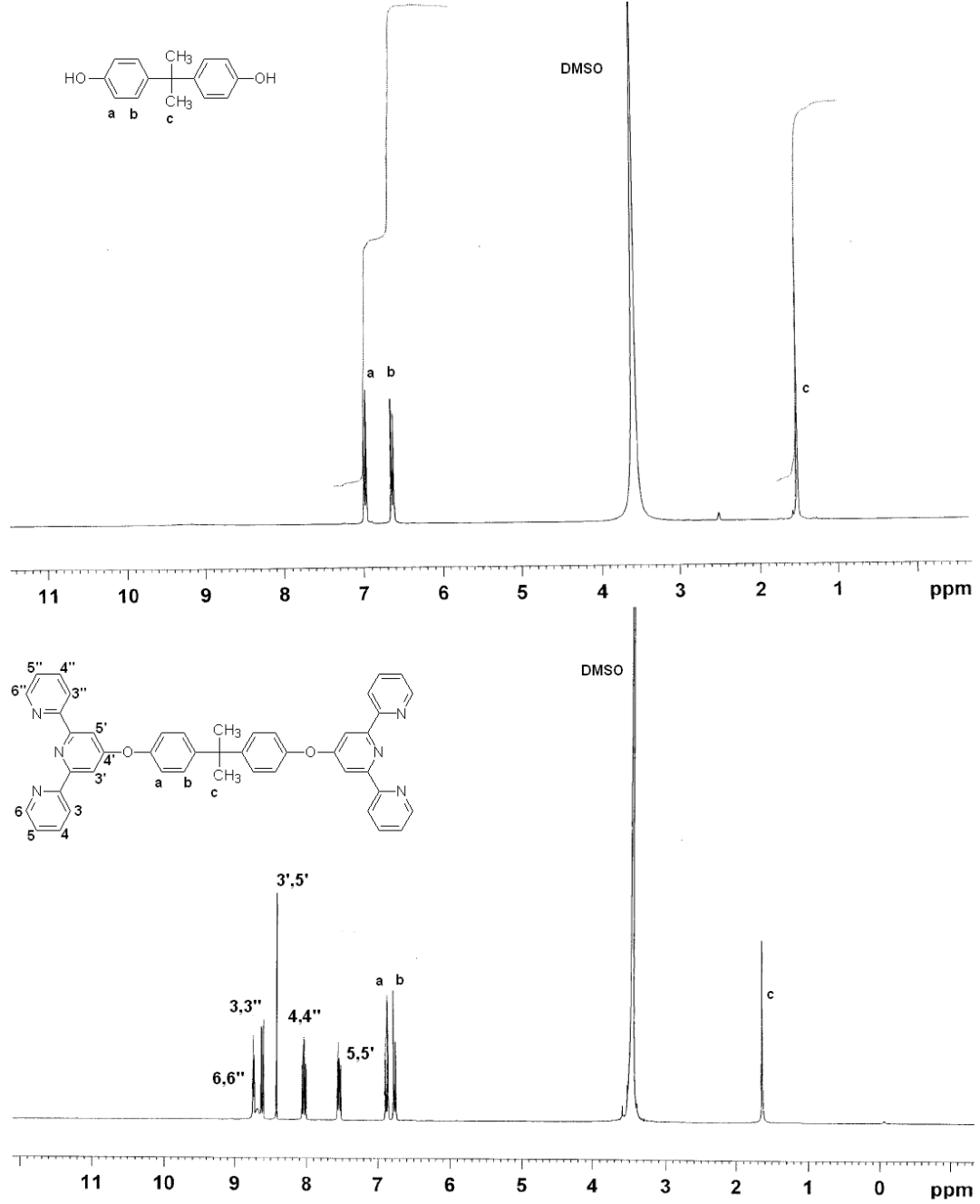
Bisfenol-A endüstriyel olarak oldukça fazla kullanılan bir fenol türüdür. Dihidroksi grupları üzerinden terpiridin ligantı bağlanarak bir ligant monomer elde edilmiştir. Elde edilen ligant monomer öncelikle FTIR, NMR ve elementel analiz gibi teknikler ile karakterize edildikten sonra Co ve Cu ile koordine edilerek metalosupramoleküler polimerler hazırlandı. Bisfenol A ve terpiridinden hazırlanan ligant öncelikle elementel analiz tekniği ile doğrulandı. Daha detay analizler FTIR ve NMR ile gerçekleştirildi. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ = 1,60 (s, CH_3 , 6H), 6.70 (d, J = 9.0 Hz, 4H; H_{Ar}), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 4H; H_{Ar}), 7.55 (m, $\text{H}_{5,5''}$, 4H), 8.03 (m, $\text{H}_{4,4''}$, 4H), 8.38 (s, $\text{H}_{3',5'}$, 4H), 8.64 (m, $\text{H}_{3,3''}$, 4H), 8.88 (m, $\text{H}_{6,6''}$,

4H), IR (ATR): 2872, 2738 (CH₂), 1603, 1589, 1560 cm⁻¹ (tpy) 1279, 1241, 1146 (C-O-C). GPC (NMP sistem; PS kalibrasyon): Mn =690 g/mol; Mw =724,5 g/mol, PDI=1.05. C₃₂H₂₄N₆O₂ bileşiği için, analitik hesaplanan (%): C, 78.26; H, 4.93; N, 12.17 bulunan (%): C, 79.01; H, 4.98; N, 12.21. EG-TER bileşiğine ait FTIR spektrumu Şekil 5.26’da verilmiştir.



Şekil 5.26. Bisfenol A, 4-kloroterpiridin ve BFA-TER bileşiklerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 5.26 Bisfenol A, 4-kloroterpiridin ve BFA-TER bileşiklerinin FTIR spektrumlarını vermektedir. İlgili spektrumlar incelendiği zaman BFA-TER bileşiğinin spektrumu üzerinde 2878, 2742, 1601, 1583, 1564, 1279, 1241, 1146, 825 cm⁻¹’de karakteristik pikler bulunmaktadır. Ayrıca 2895 ve 2910 cm⁻¹’de CH₂ gruplarının C-H alifatik gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Terpiridin gruplarına has karakteristik 1614, 1604 ve 1573 cm⁻¹’de görülmektedir. Eterik bağlanmada 1279, 1241 ve 1146 cm⁻¹’de ise karakteristik eter pikleri bulunmaktadır.

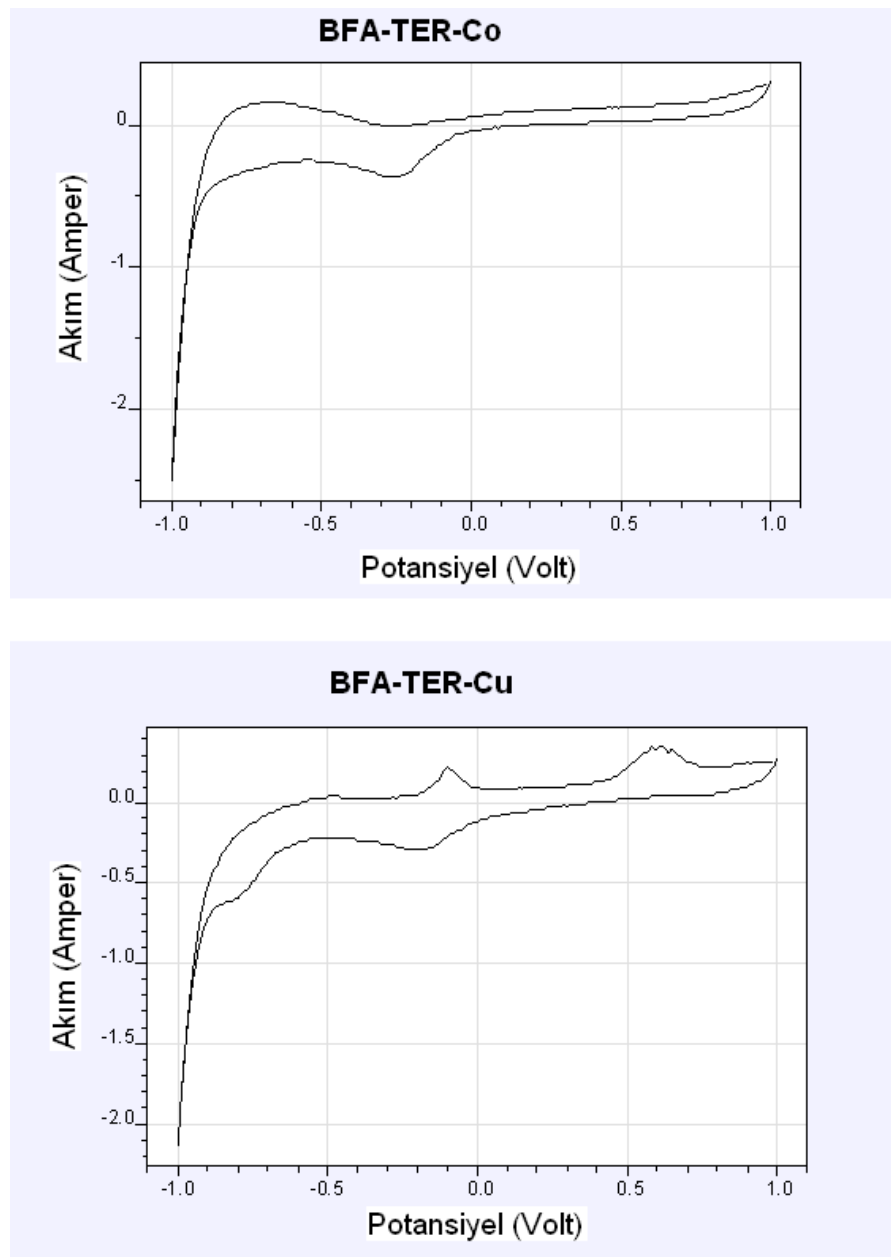


Şekil 5.27. Bisfenol A ve BFA-TER bileşikleri için NMR spektrumları.

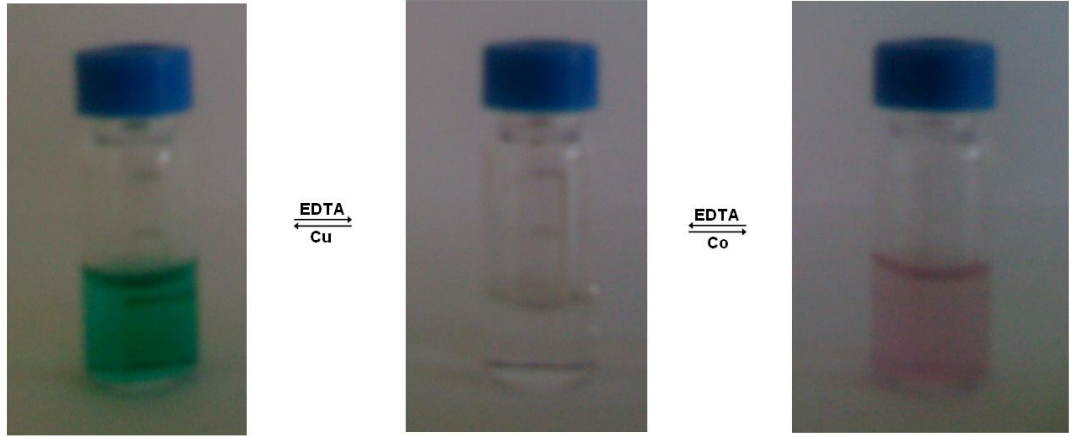
BFA-TER bileşiği için FTIR spektrumu üzerinde hem terpiridin hem de bisfenol A yapısından kaynaklanan pikler uygun bir şekilde bulunmaktadır.¹H-NMR spektrumu beklenen proton oranları ve sayısı ile uyum içindedir. Temelde 8 farklı tür proton piki teorik olarak olasıdır. NMR spektrumu üzerinde de 8 farklı pik bulunmaktadır. Bu piklerden 1,55 ppm’de alifatik CH₃, 6,81 ve 6,90 ppm’de aromatik benzen halka protonları ve 7,51 ile 8,63 arasında 5 farklı terpididin protonları teorik değerler ile uyum içindedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da maddenin

yapısını doğrulamaktadır. Hesaplanan ve bulunan %C, %N, %H değerleri birbiriyle uyum içindedir.

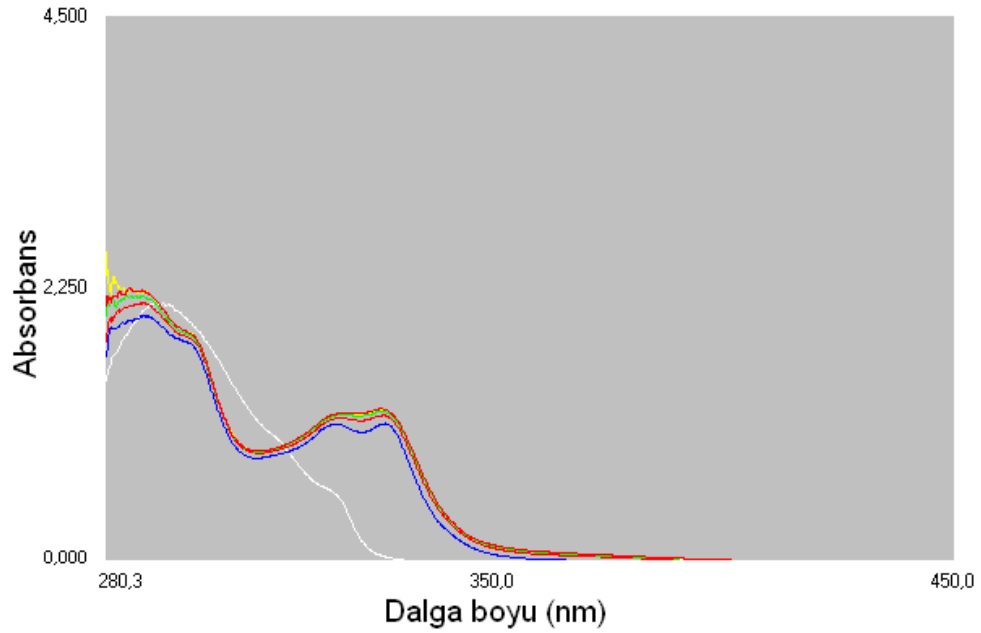
Elde edilen terpiridin temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 kullanıldı ve siklik voltamogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi (Şekil 5.28). Ayrıca UV titrasyon tekniği ile Co ve Cu ile koordinasyonları UV titrasyonu ile takip edildi (Şekil 5.30 ve 5.31). Bu titrasyonlar sonucunda yapıya Co ve Cu atomlarının bağlandığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı.



Şekil 5.28. BFA-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.

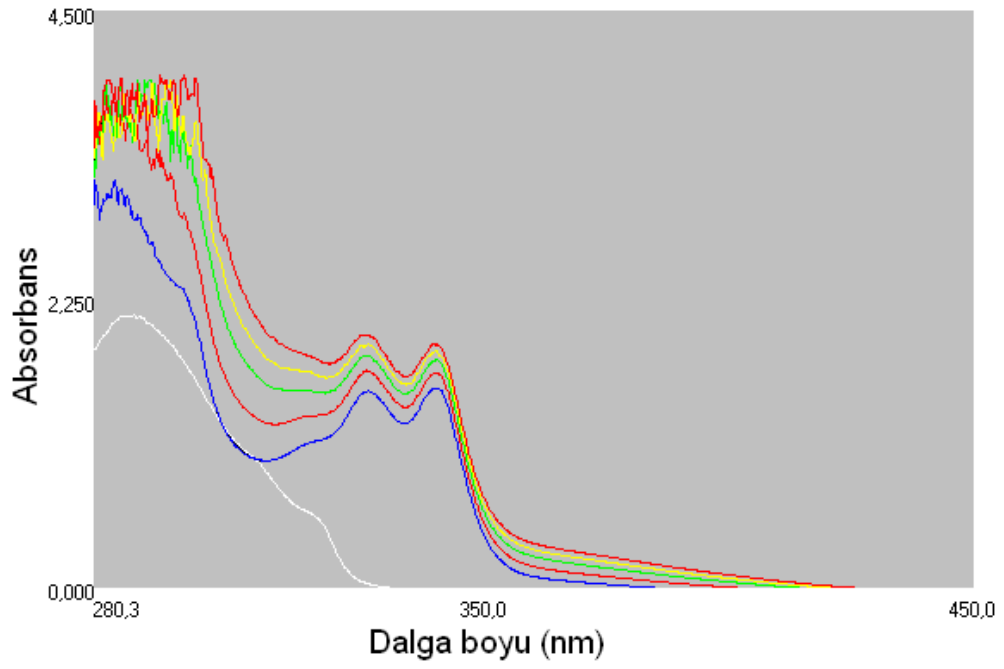


Şekil 5.29. BFA-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.

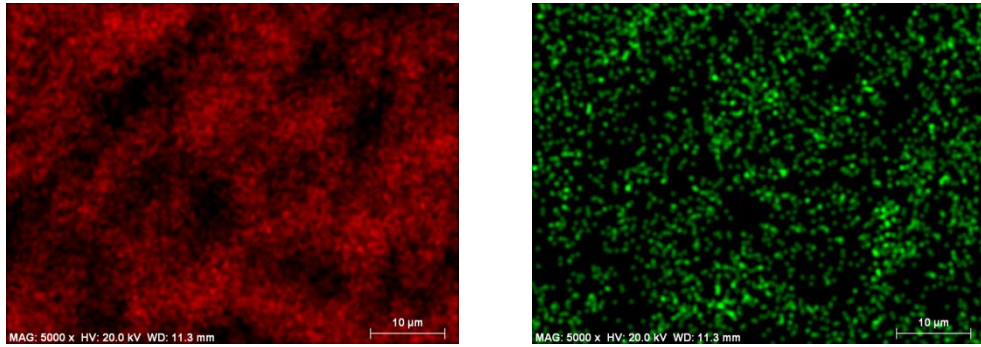


Şekil 5.30. BFA-TER-Co bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (BFA-TER çözeltisi 0,01g/20mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar Co(OAc)₂ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

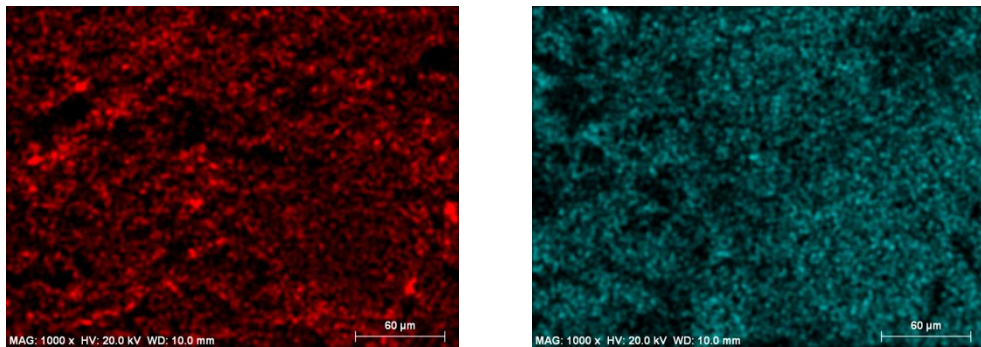
Şekil 5.29’da BFA-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile geridönüşüm fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda derişime bağılı olarak metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtır.



Şekil 5.31. BFA-TER-Cu bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (BFA-TER çözeltisi 0,01g/20mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

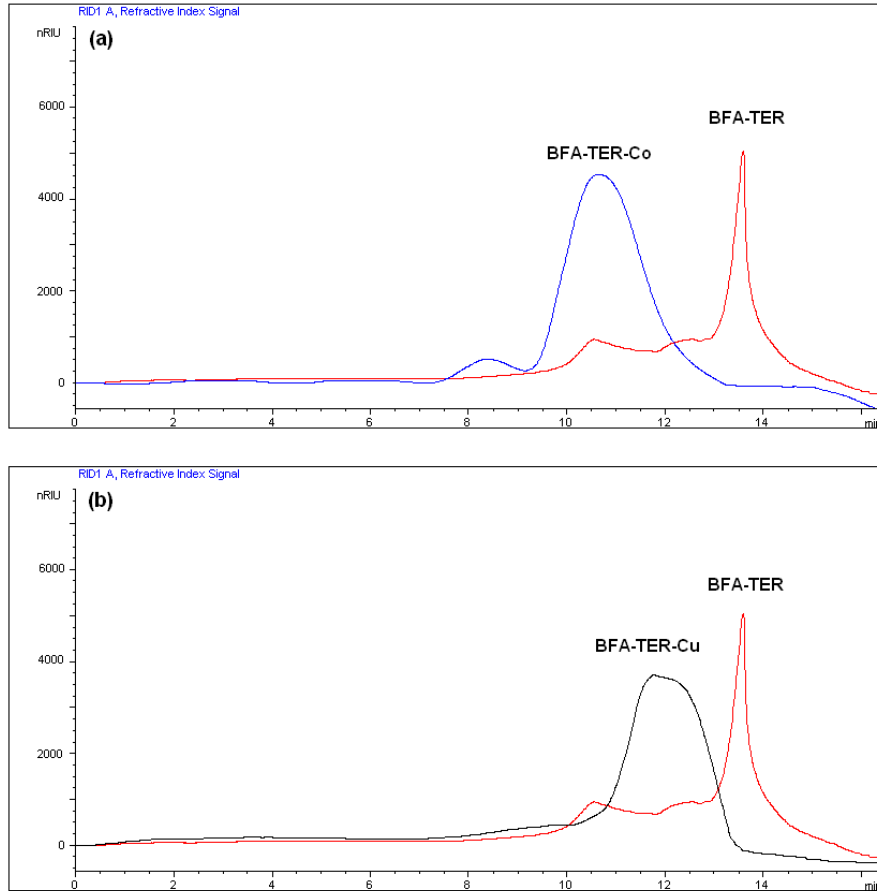


Şekil 5.32. BFA-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.



Şekil 5.33. BFA-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (mavi) atom taraması SEM görüntüleri.

Difonksiyonel bir ligant monomer olan BFA-TER ve metal koordine supramoleküler yapıların molekül kütleleri GPC ile belirlendi. Metalosupramoleküler polimerlerde supramoleküler yapının oluşumunu belirlemenin en doğru yolu metal koordinasyonu sırasında ve metal koordinasyonu sonrasında oluşan polimerik yapıya bağlı olarak artan molekül kütlesinin belirlenmesidir. Şekil 5.34’de BFA-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (BFA-TER-Co, BFA-TER-Cu) ait kromatogramlar görülmektedir. Her iki kromatogramda da koordinasyon sonrasında molekül ağırlığındaki artış net olarak görülmektedir.

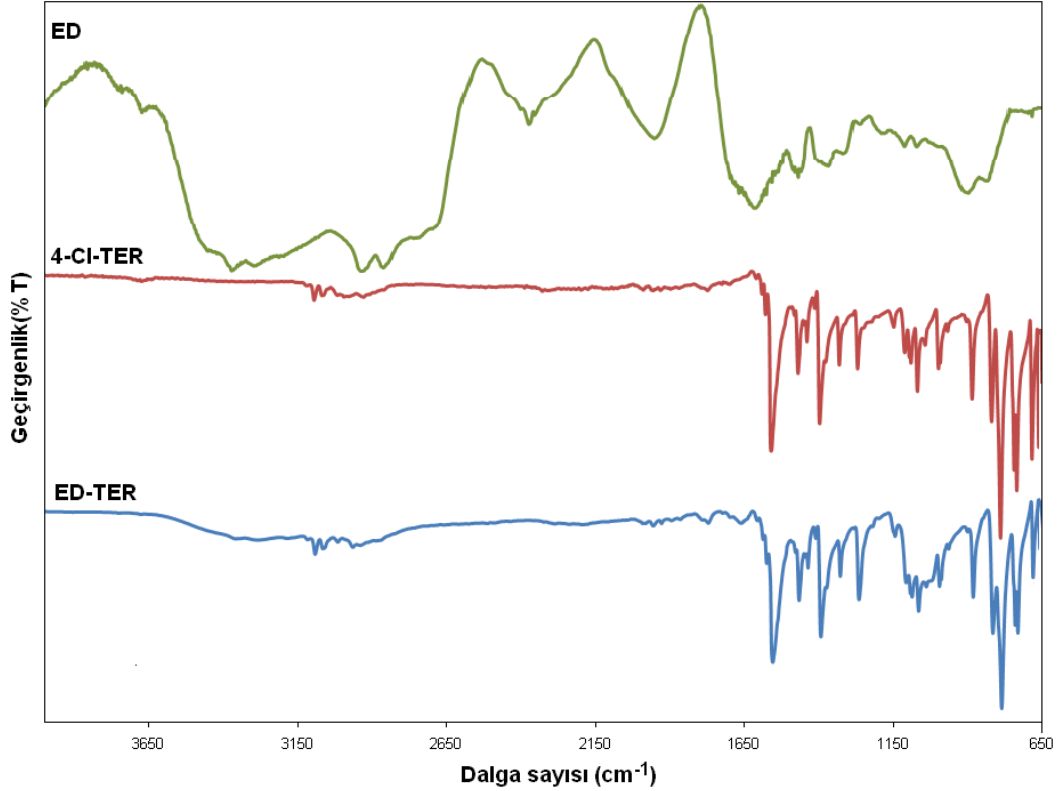


Şekil 5.34. BFA-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (BFA-TER-Co, EG-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.

5.1.5. Etilen diamin-terpiridin (ED-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi

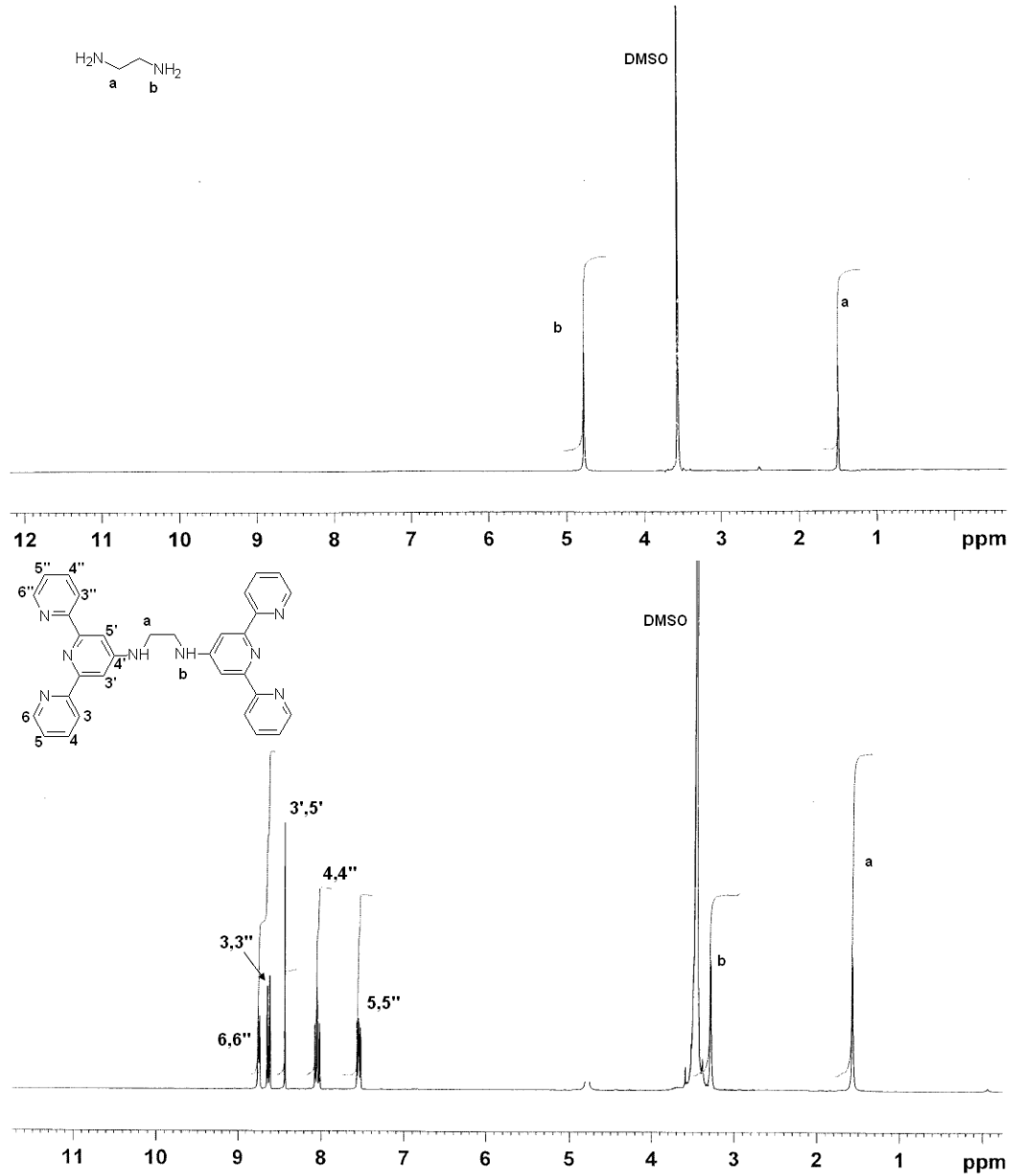
Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen ED-TER bileşiği öncelikle FTIR ve elementel analiz teknikleri ile analizlendi. Detaylı analizi NMR tekniği ile gerçekleştirildi. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): $\delta=8.68$ (d, 4H, $J=5.2$ Hz; $\text{H}^6, \text{H}^{6''}$), 8.63 (d, 4H, $J=8.4$ Hz; $\text{H}^3, \text{H}^{3''}$), 8.06 (s, 4H, $\text{H}^3, \text{H}^{5''}$), 7.87 (td, 4H, $J=1.9$,

7.8 Hz; $H^4, H^{4''}$), 7.33 (td, 4H, $J=8.2, 2.1$ Hz; $H^5, H^{5''}$), 4.29 (m, 4H, tpyOCH₂CH₂), 3.43 (s, 2H, NH), IR (ATR): 2880, 2742 (CH₂), 1611, 1585, 1560 cm⁻¹ (tpy). GPC (NMP sistem; PS kalibrasyon): $M_n = 529$ g/mol; $M_w = 587$ g/mol, PDI=1.11. C₃₂H₂₄N₆O₂ bileşiği için, analitik hesaplanan (%): C, 73.56; H, 4.98; N, 21.45 bulunan (%): C, 73.39; H, 4.82; N, 21.33. ED-TER bileşiğine ait FTIR spektrumu Şekil 5.35’de verilmiştir.



Şekil 5.35. Etilendiamin, 4-kloroterpiridin ve ED-TER bileşiği için FTIR spektrumu.

Şekil 5.35’te etilendiamin bileşiğine ait spektrum incelendiği zaman ED-TER bileşiğinin spektrumu üzerinde terpiridin gruplarına ait 1601, 1583, 1564 cm⁻¹’de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 2883, 2742 cm⁻¹’de CH₂ gruplarının C-H alifatik gerilme titreşimleri bulunmaktadır.

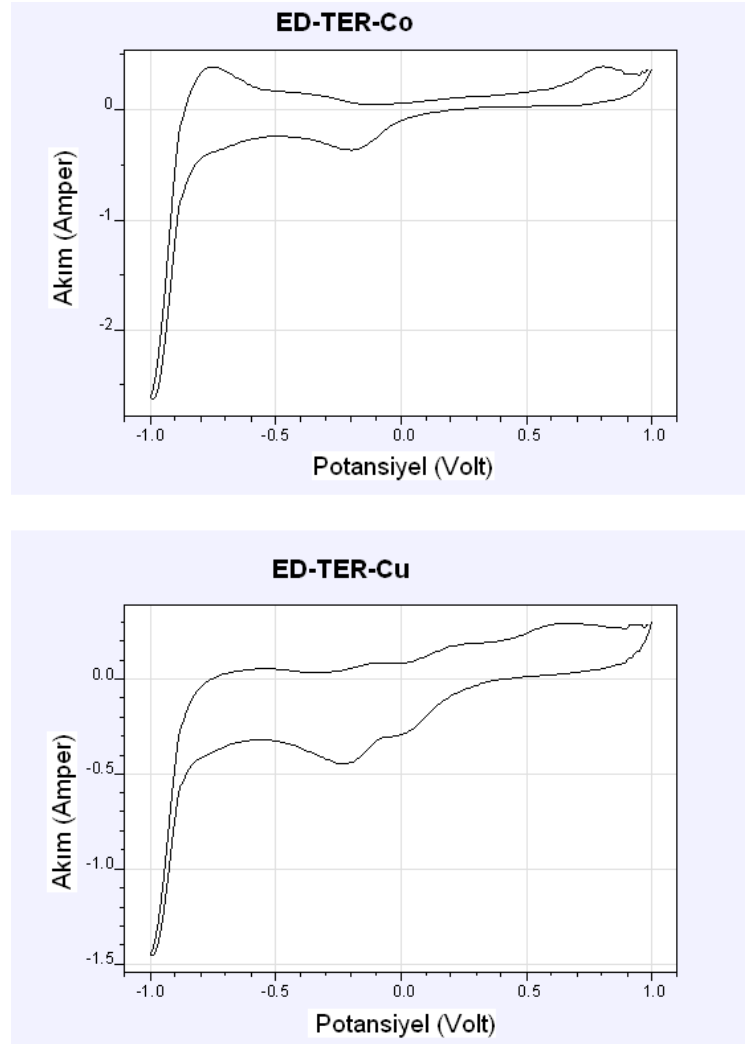


Şekil 5.36. Etilendiamin ve ED-TER bileşiği için NMR spektrumları.

ED-TER bileşiği için FTIR spektrumu molekül yapısını desteklemektedir. ^1H -NMR spektrumu beklenen proton oranları ve sayısı ile uyum içindedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da maddenin yapısını doğrulamaktadır. Hesaplanan ve bulunan %C, %N, %H değerleri birbiriyle uyum içindedir.

Elde edilen terpiridin temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 kullanıldı ve siklik voltamogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi (Şekil 5.37) Ayrıca UV titrasyon tekniği ile Co ve Cu ile koordinasyonları UV

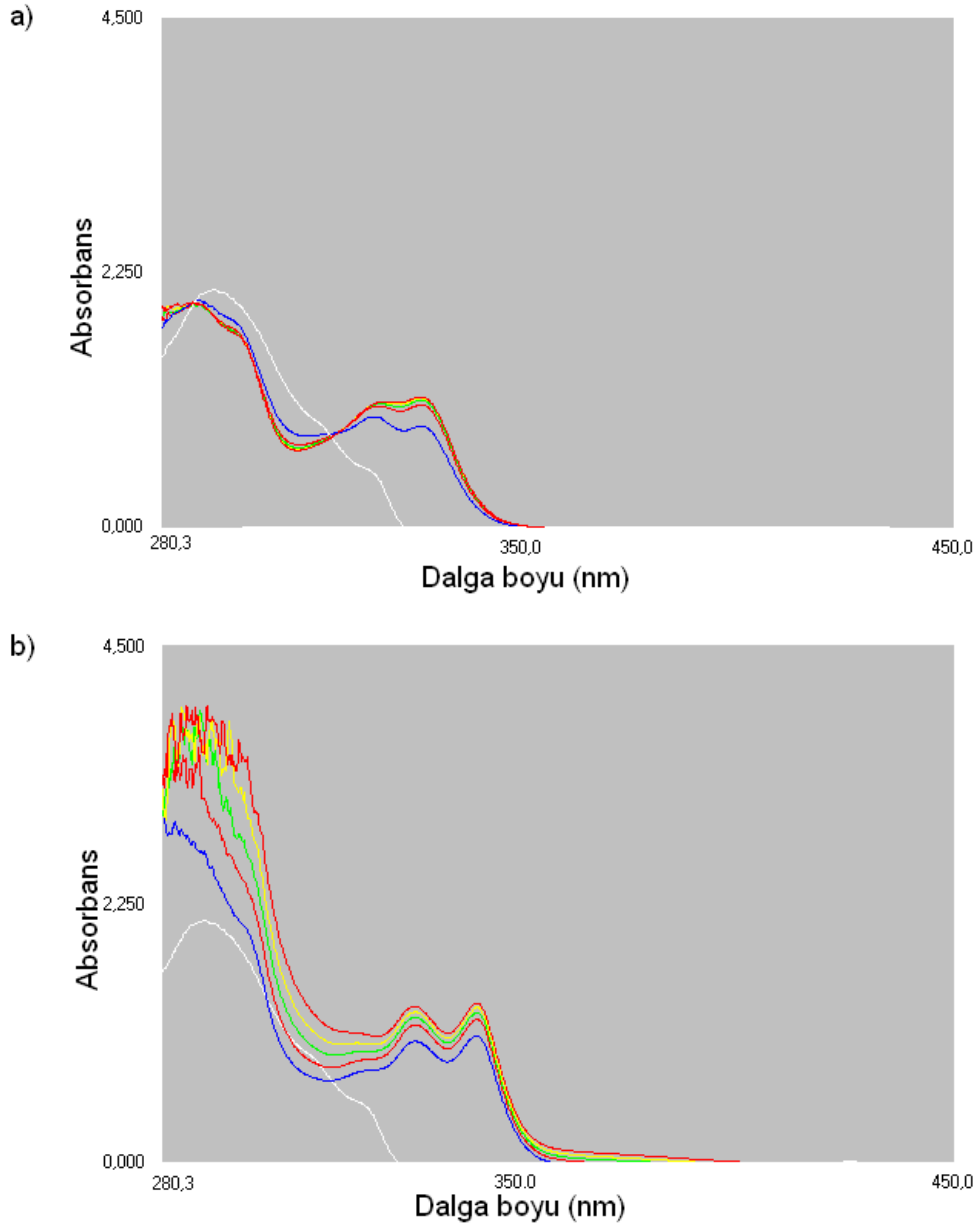
titrasyonu ile takip edildi. Bu titrasyonlar sonucunda yapıya Co ve Cu atomlarının bağlandığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı.



Şekil 5.37. ED-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.

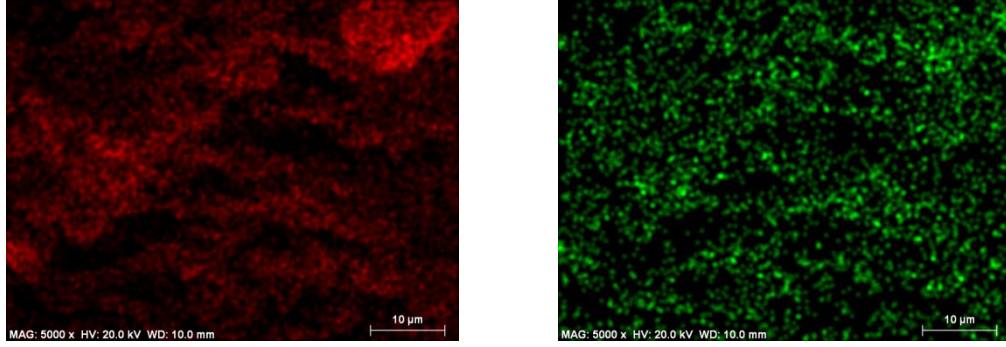


Şekil 5.38. ED-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.

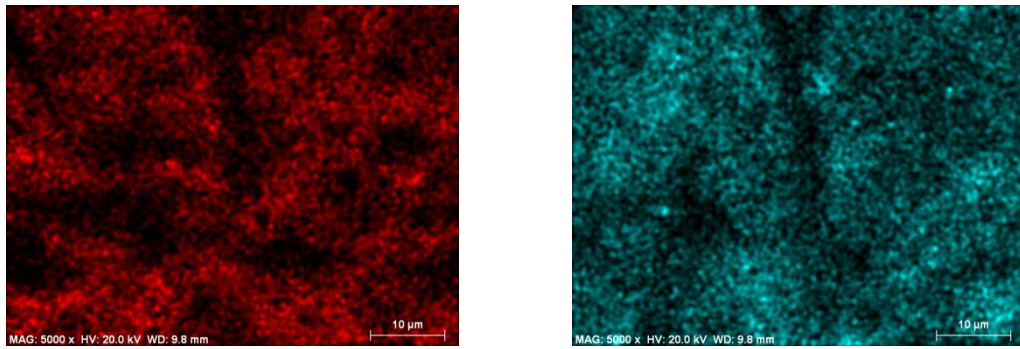


Şekil 5.39. ED-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (a) ED-TER-Co ve (b) ED-TER-Cu (ED-TER çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

Şekil 5.38’te ED-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile geridönüşüm fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda derişime bağlı olarak metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtır. EDTA metal kompleksi görünür bölgede soğurum yapmadığı için çözeltinin rengi açılır.

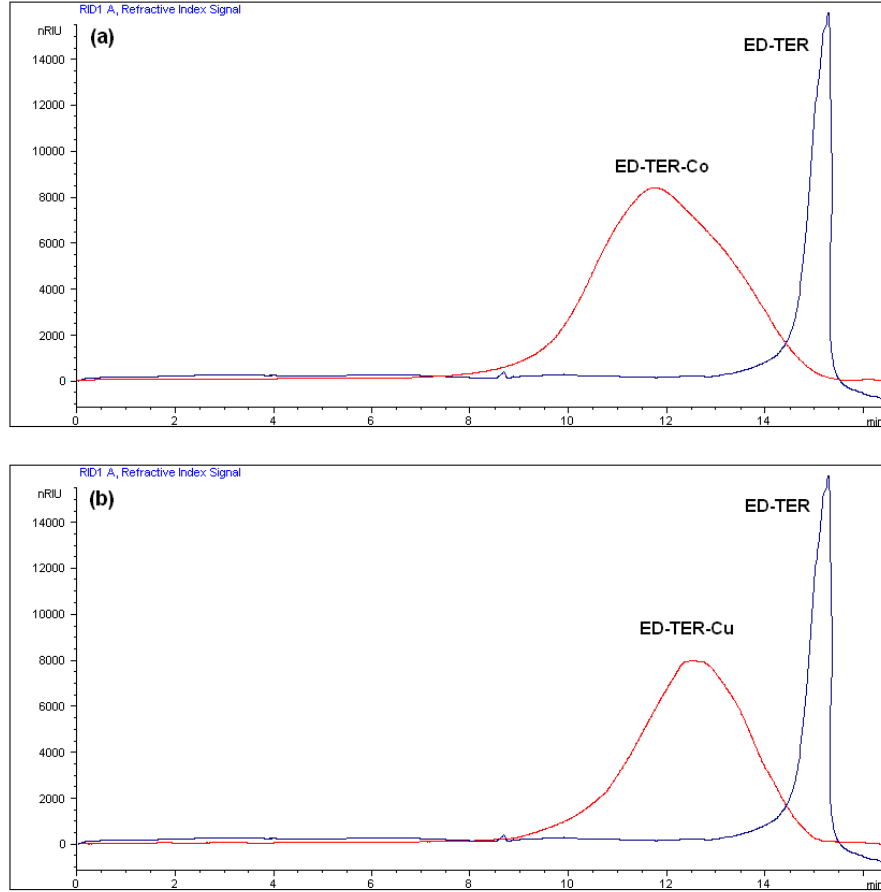


Şekil 5.40. ED-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.



Şekil 5.41. ED-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.

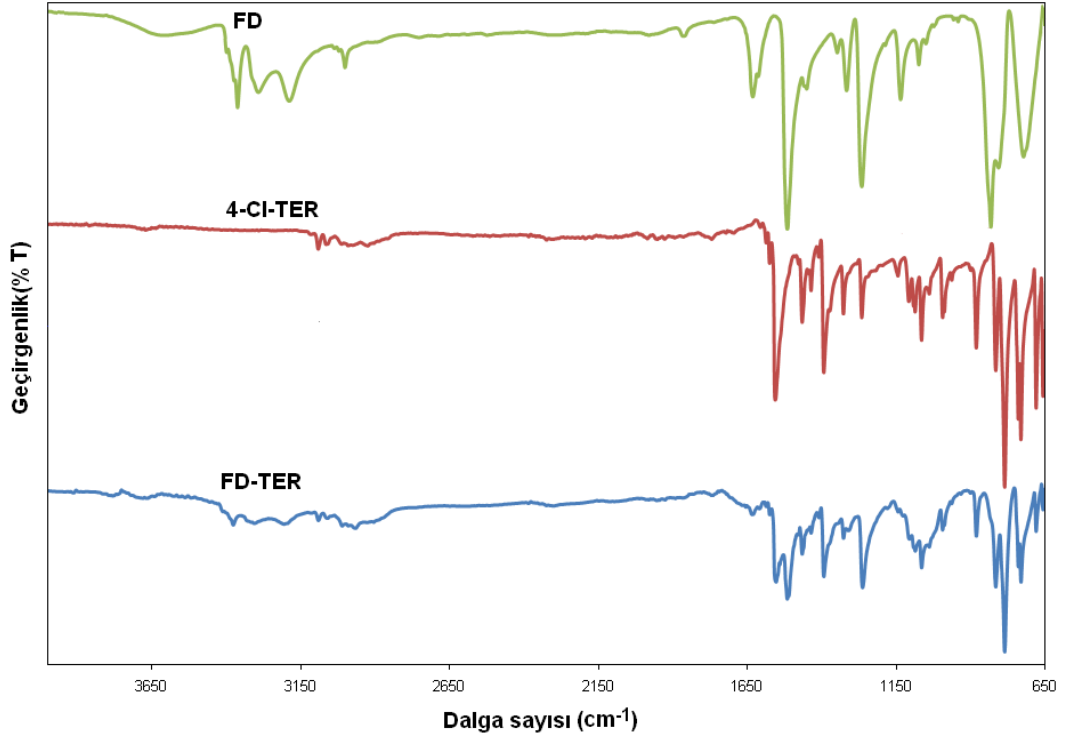
Metalosupramoleküler polimerlerde supramoleküler yapının oluşumunu belirlemenin en doğru yolu metal koordinasyonu sırasında ve metal koordinasyonu sonrasında oluşan polimerik yapıya bağlı olarak artan molekül kütlesinin belirlenmesidir. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan her difonksiyonel ligant ve metal koordine supramoleküler yapıların molekül kütleleri GPC ile belirlendi. Şekil 5.42’de ED-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (ED-TER-Co, ED-TER-Cu) ait kromatogramlar görülmektedir. Her iki kromatogramda da koordinasyon sonrasında molekül ağırlığındaki artış net olarak görülmektedir. Bu kromatogramlardan görüldüğü gibi ED-TER-Co polimerine ait heterojenlik indeksi ED-TER-Cu polimerine göre daha yüksektir. ED-TER-Co polimerinin heterojenlik indeksi 4,12 iken ED-TER-Cu polimerinin heterojenlik indeksi 3,86 olarak tespit edilmiştir. Ancak ED-TER-Co polimerinin molekül kütlesi ED-TER-Cu polimerinden daha yüksektir.



Şekil 5.42. ED-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (ED-TER-Co, ED-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.

5.1.6. 1,4-Fenilendiamin-terpiridin (FD-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen metalosupramoleküler polimerler öncelikle FTIR ve elementel analiz teknikleri ile analizlendi. Detaylı analizi NMR tekniği ile gerçekleştirildi. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ = 3,45 (s, NH, 2N), 6,89 (s, $\text{H}_{\text{aromatik}}$, 4H), 7,45 (m, H5,5'', 4H), 7,96 (m, H4,4'', 4H), 8,36 (s, H3',5', 4H), 8,73 (m, H3,3'', 4H), 8,85 (m, 6,6'', 4H). IR (ATR): 3500-3300, 1510 (N-H), 1610, 1580, 1562 cm^{-1} (tpy). GPC (NMP sistem; PS kalibrasyon): M_n = 562 g/mol; M_w = 612 g/mol, PDI=1.03. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ bileşiği için, analitik hesaplanan (%): C, 75.79; H, 4.56; N, 19.65 bulunan (%): C, 75.29; H, 4.50; N, 19.55. EG-TER bileşiğine ait FTIR spektrumu Şekil 5.43'de verilmiştir.

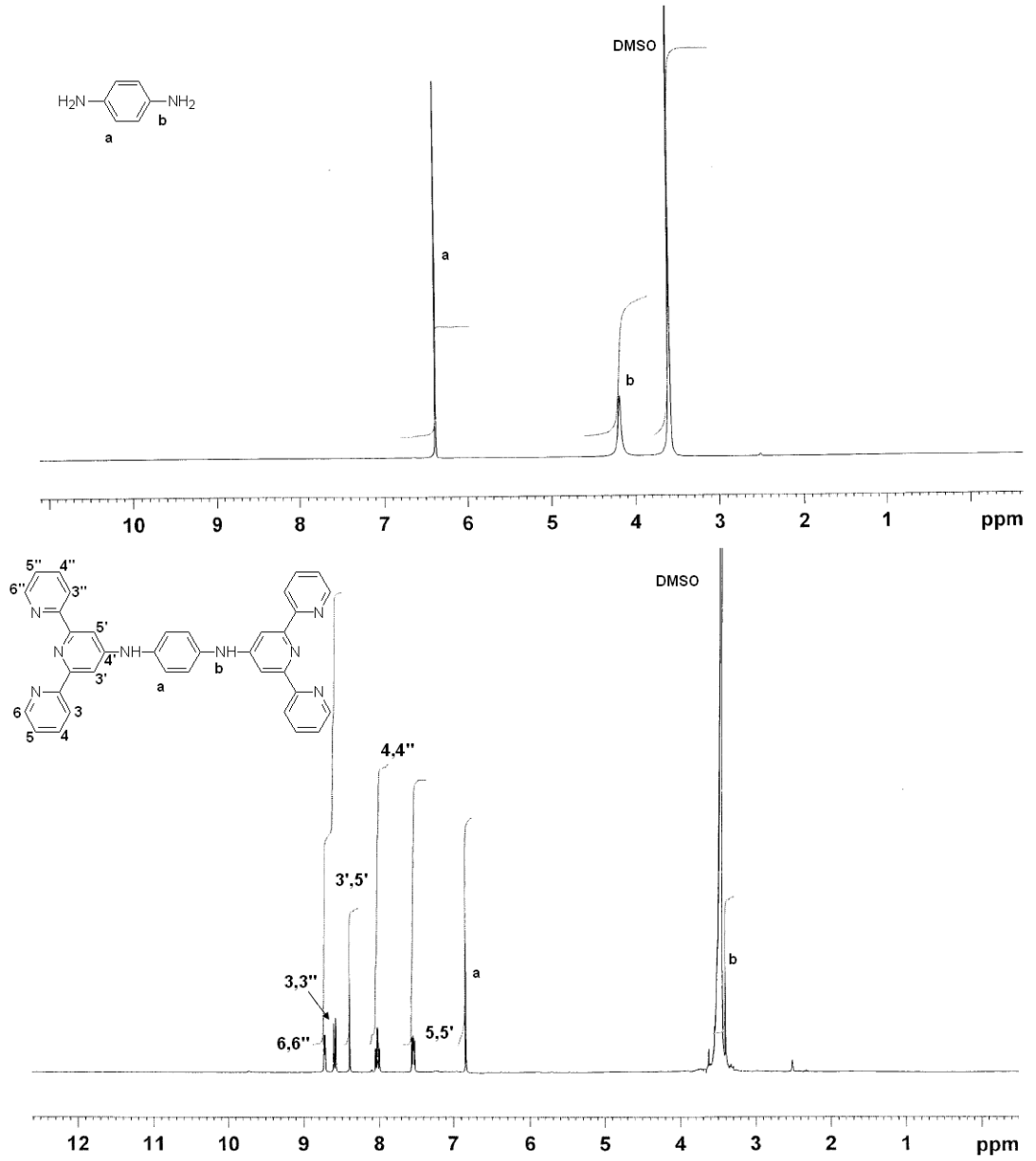


Şekil 5.43. 1,4-fenilendiamin, 4-kloroterpiridin ve EG-TER bileşiği için FTIR spektrumu.

Şekil 5.42 incelendiği zaman FD-TER bileşiğinin spektrumu üzerinde terpiridin gruplarına ait 1610, 1580, 1562 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 3500-3300 cm^{-1} 'de NH gruplarının gerilme titreşimi ve 1510 cm^{-1} 'de zayıf bir titreşimi görülmektedir.

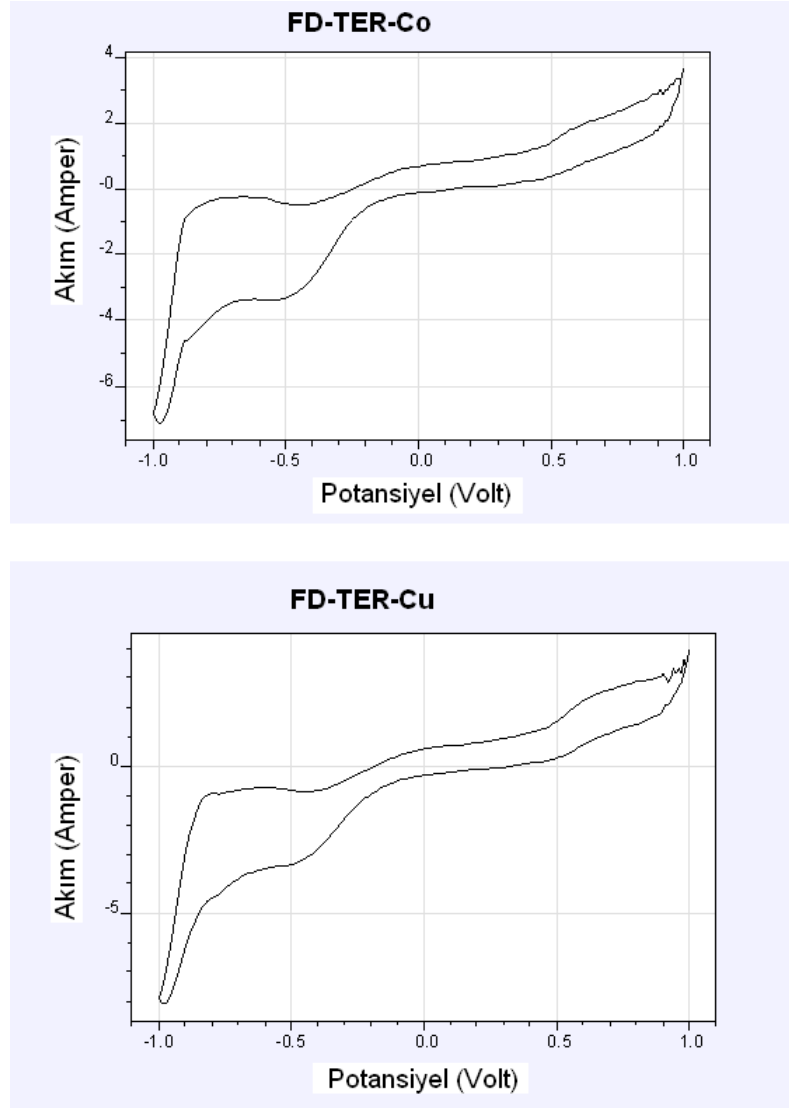
FD-TER bileşiği için FTIR spektrumu molekül yapısını desteklemektedir. ^1H -NMR spektrumu beklenen proton oranları ve sayısı ile uyum içindedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da maddenin yapısını doğrulamaktadır. Hesaplanan ve bulunan %C, %N, %H değerleri birbiriyle uyum içindedir.

Elde edilen terpiridin temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 kullanıldı ve siklik voltamogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi (Şekil 5.45.) Ayrıca UV titrasyon tekniği ile Co ve Cu ile koordinasyonları UV titrasyonu ile takip edildi. Bu titrasyonlar sonucunda yapıya Co ve Cu atomlarının bağlandığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı.

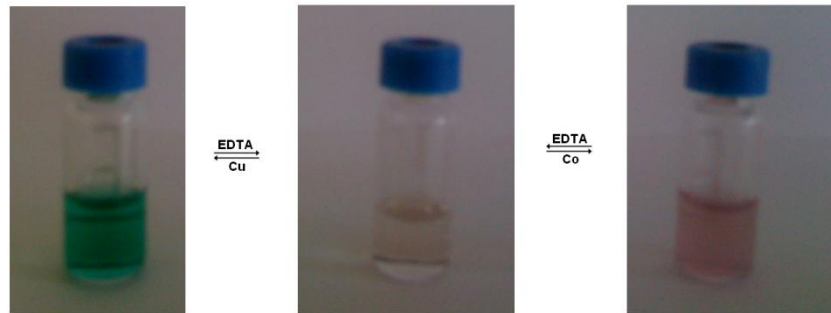


Şekil 5.44. 1,4-fenilendiamin ve FD-TER bileşiği için NMR spektrumları.

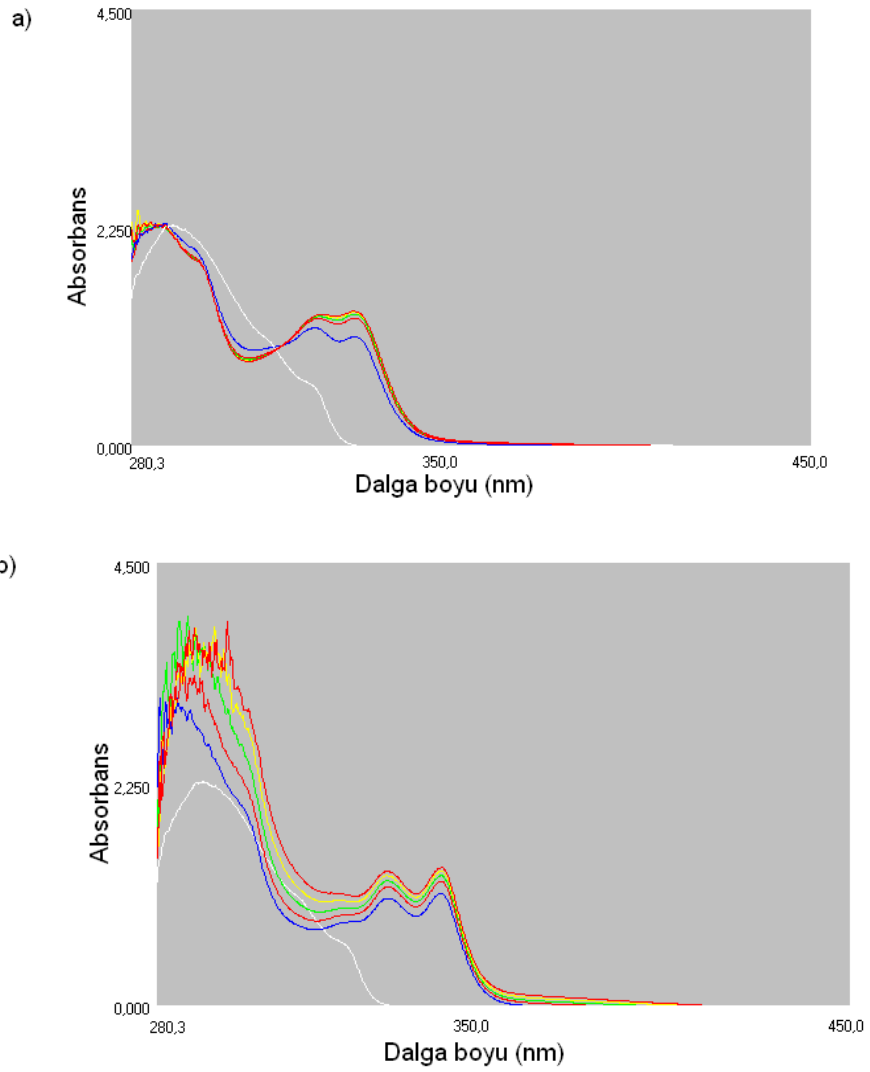
Şekil 5.46’da FD-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile geridönüşüm fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda derişime bağlı olarak metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtır.



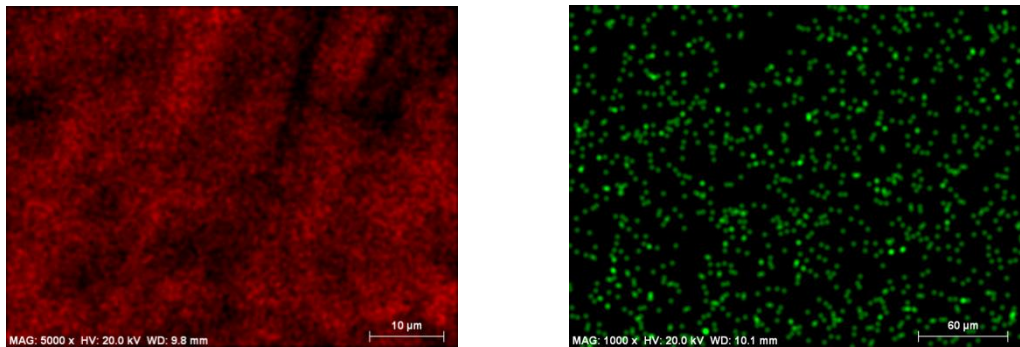
Şekil 5.45. FD-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.



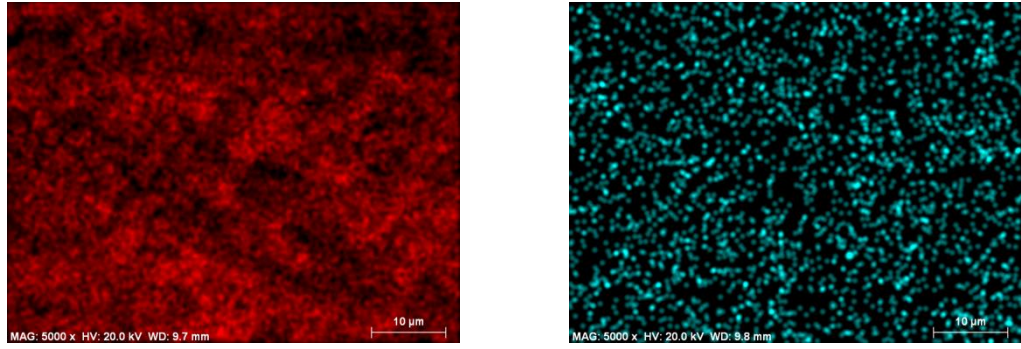
Şekil 5.46. FD-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.



Şekil 5.47. FD-TER bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (a) FD-TER-Co ve (b) FD-TER-Cu (EG-Ter çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

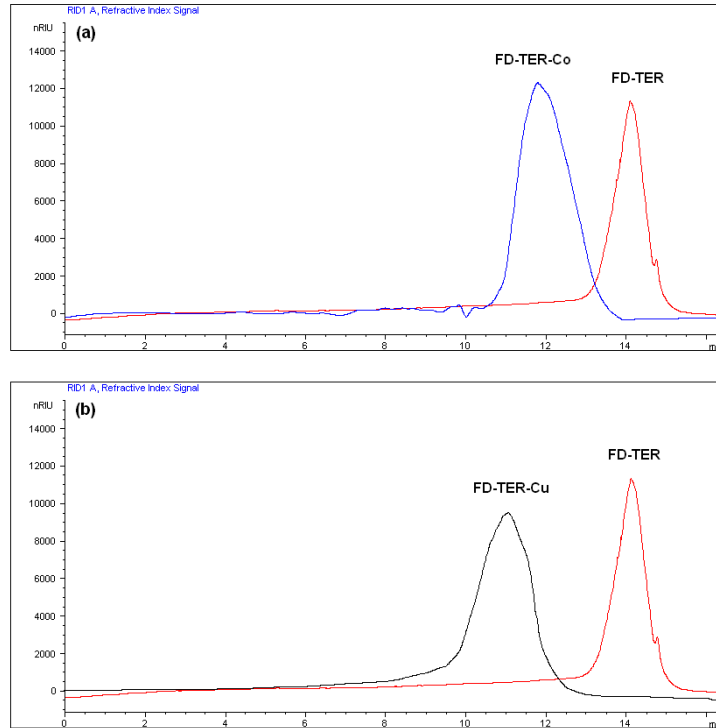


Şekil 5.48. FD-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.



Şekil 5.49. FD-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.

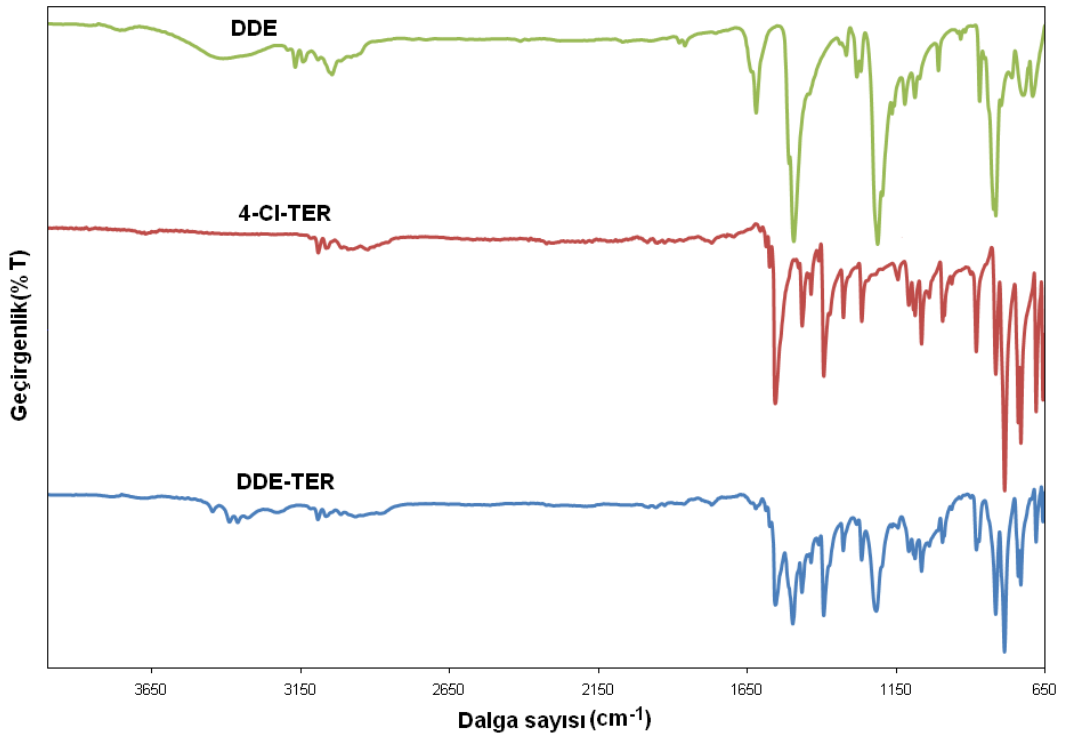
Metalosupramoleküler polimerlerde supramoleküler yapının oluşumunu belirlemenin en doğru yolu metal koordinasyonu sırasında ve metal koordinasyonu sonrasında oluşan polimerik yapıya bağlı olarak artan molekül kütlesinin belirlenmesidir. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan her difonksiyonel ligant ve metal koordine supramoleküler yapıların molekül kütleleri GPC ile belirlendi. Şekil 5.50’de FD-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (FD-TER-Co, FD-TER-Cu) ait kromatogramlar görülmektedir. Her iki kromatogramda da koordinasyon sonrasında molekül ağırlığındaki artış net olarak görülmektedir.



Şekil 5.50. FD-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (FD-TER-Co, FD-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.

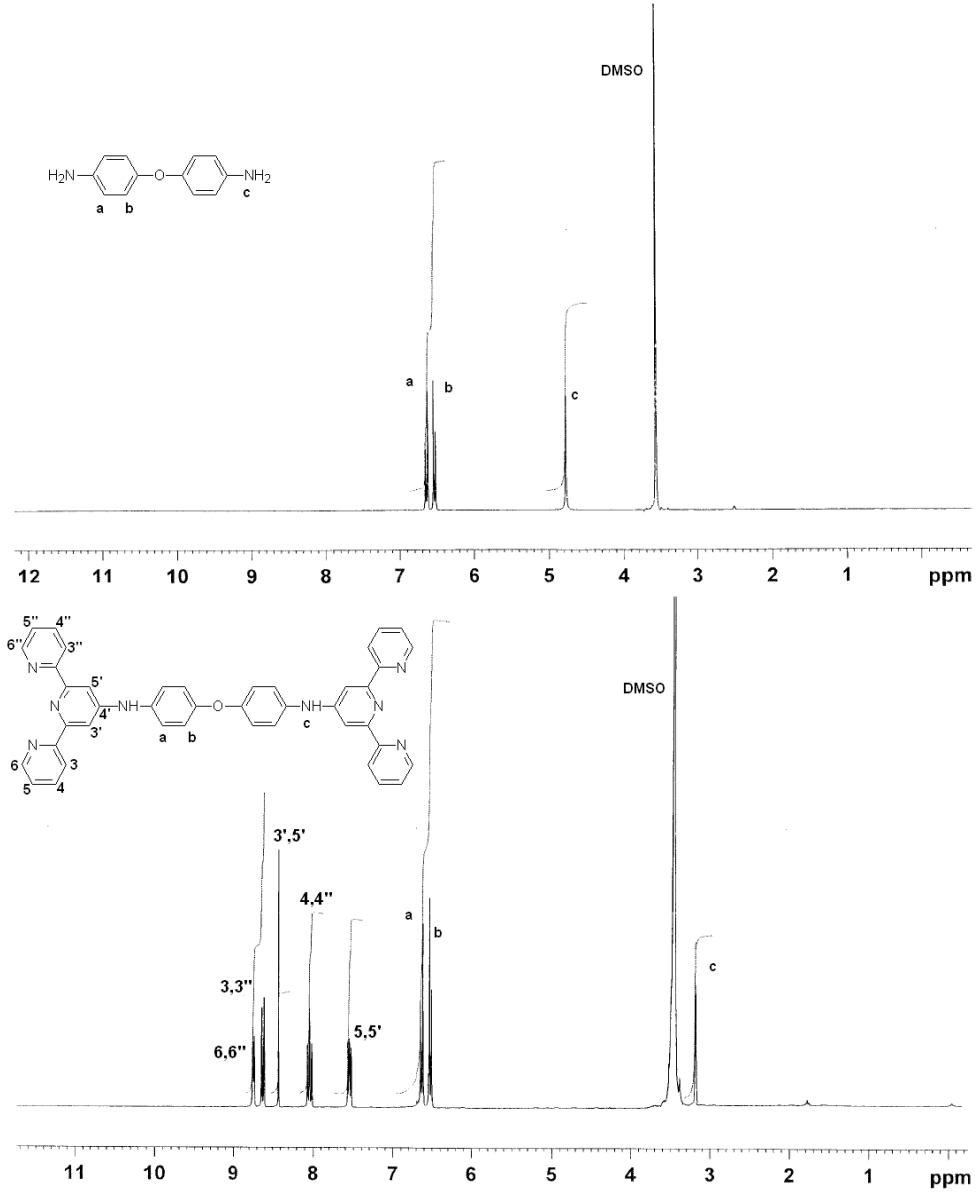
5.1.7. 4,4'-Diaminodifenileter-terpiridin (DDE-TER) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen metallosupramoleküler polimerler öncelikle FTIR ve elementel analiz teknikleri ile analizlendi. Detaylı analizi NMR tekniği ile gerçekleştirildi. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ =3,27 (s, NH, 2H), 6.56 (d, J = 9.0 Hz, 4H; H_{Ar}), 6.76 (d, J = 9.0 Hz, 4H; H_{Ar}), 7.50 (m, $\text{H}_{5,5''}$, 4H), 8.05 (m, $\text{H}_{4,4''}$, 4H), 8.55 (s, $\text{H}_{3',5'}$, 4H), 8.72 (m, $\text{H}_{3,3''}$, 4H), 8,89 (m, $\text{H}_{6,6''}$, 4H), IR (ATR): 3503, 3310, 1518 (N-H), 1605, 1578, 1544 cm^{-1} (tpy). GPC (NMP sistem; PS kalibrasyon): M_n =655 g/mol; M_w =720 g/mol, PDI=1.10. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ bileşiği için, analitik hesaplanan (%): C, 76.13; H, 4.53; N, 16.92 bulunan (%): C, 76.23; H, 4.51; N, 16.74. DDE-TER bileşiğine ait FTIR spektrumu Şekil 5.51'de verilmiştir.



Şekil 5.51. 4,4'-diaminodifenil eter, 4-kloroterpiridin ve DDE-TER bileşiği için FTIR spektrumu.

Şekil 5.51 incelendiği zaman DDE-TER bileşiğinin spektrumu üzerinde terpiridin gruplarına ait 1601, 1583, 1564 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 3503, 3310 cm^{-1} 'de N-H gruplarının gerilme titreşimleri 1643 -1503 cm^{-1} N-H bending ve 807 cm^{-1} 'de N-H simetrik gerilme titreşimi bulunmaktadır.

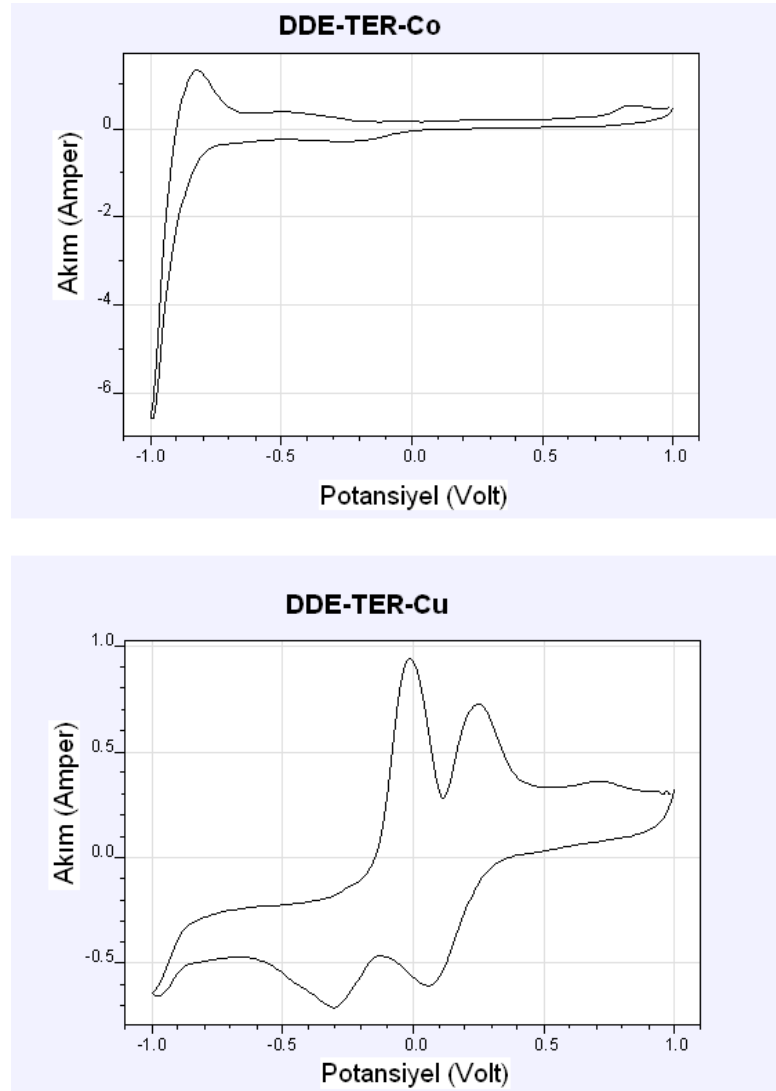


Şekil 5.52. 4,4'-diaminodifenil eter ve DDE-TER bileşiği için NMR spektrumları.

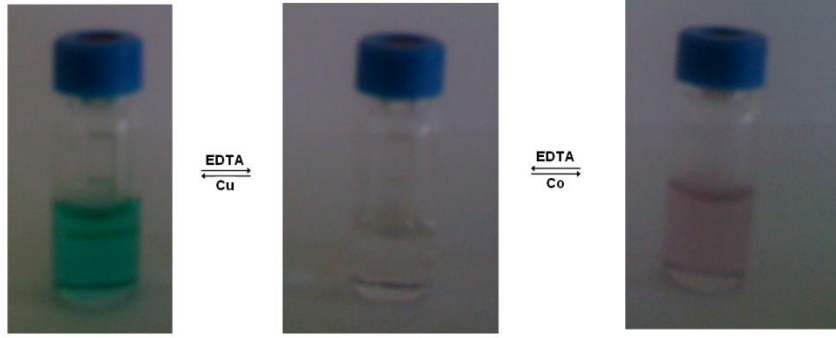
DDE-TER bileşiği için FTIR spektrumu molekül yapısını desteklemektedir. ^1H -NMR spektrumu beklenen proton oranları ve sayısıyla uyum içindedir. Elementel analiz sonuçları da maddenin yapısını doğrulamaktadır. Hesaplanan ve bulunan %C, %N, %H değerleri birbiriyle uyum içindedir. GPC kromatogramında bulunan molekül kütlesi değeri teorik molekül kütlesine çok yakındır. Tüm bu sonuçlar

yapının uygun olduğunu ve 4,4'-diaminodifenil eter üzerindeki her -NH₂ grubu üzerine bir adet terpiridin bağlandığını ispatlamaktadır.

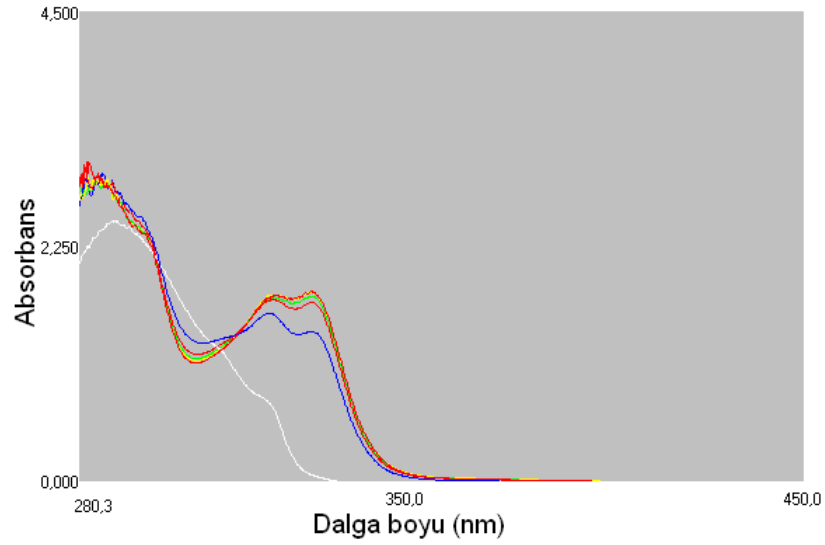
Elde edilen terpiridin temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 kullanıldı ve siklik voltamogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi. Molekülün üzerindeki metal atomu indirgendiği zaman koordinasyon dağılmakta ve çözeltinin rengi değişmektedir. Ayrıca metal atomu yükseltgenip iyon haline dönüştürüldüğünde koordinasyon geri oluşarak polimer tekrar oluşur. Çözelti viskozitesi artarak renk değişir. Ayrıca UV titrasyon tekniği ile Co ve Cu ile koordinasyonları UV titrasyonu ile takip edildi. Bu titrasyonlar sonucunda yapıya Co ve Cu atomlarının bağlandığı SEM görüntüleme tekniği ile ispatlandı.



Şekil 5.53. DDE-TER supramoleküler polimerinin siklik voltamogramı.



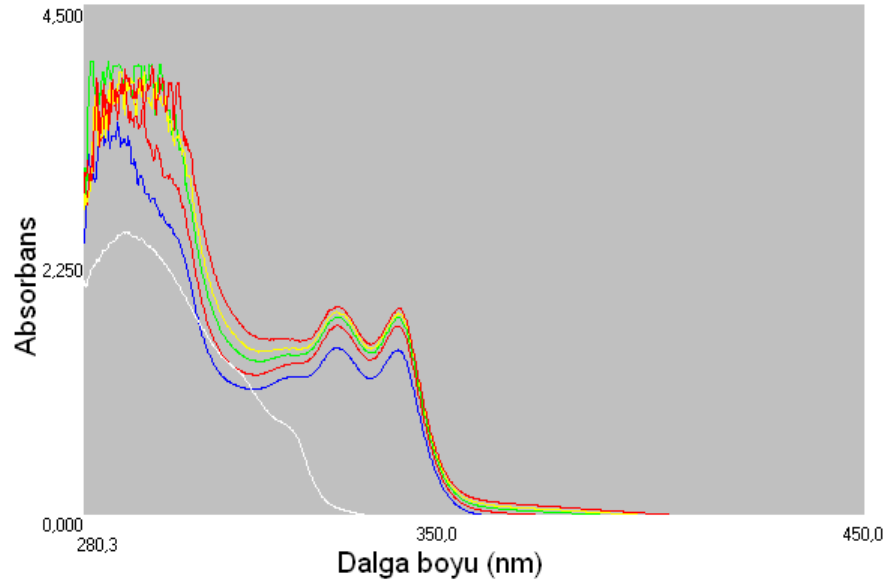
Şekil 5.54. DDE-TER supramoleküler polimerinin kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri.



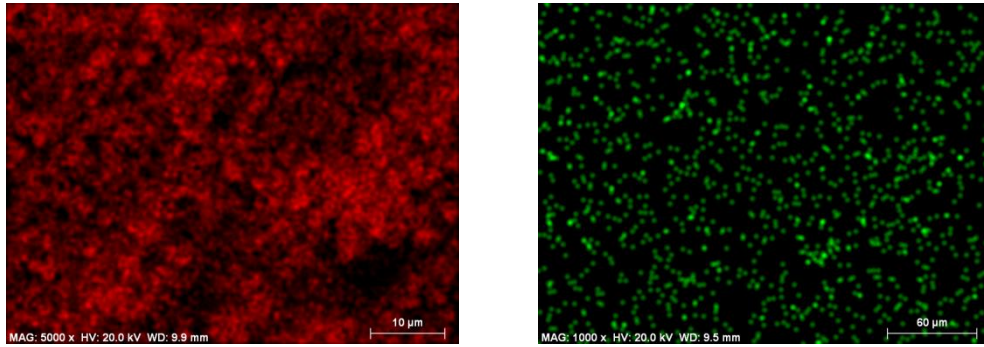
Şekil 5.55. DDE-TER-Co bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (DDE-TER çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

Şekil 5.53'te DDE-TER supramoleküler polimerinin kobalt (II) asetat ve bakır (II) asetat uyarımı ve ayrıca EDTA ile geridönüşüm fotoğrafı görülmektedir. EDTA molekülünün Co ve Cu affinitesi terpiridin ligantından daha fazla olduğu için EDTA bulunan ortamlarda derişime bağılı olarak metal atomunu kendi üzerine bağlayarak supramoleküler yapıyı dağıtır.

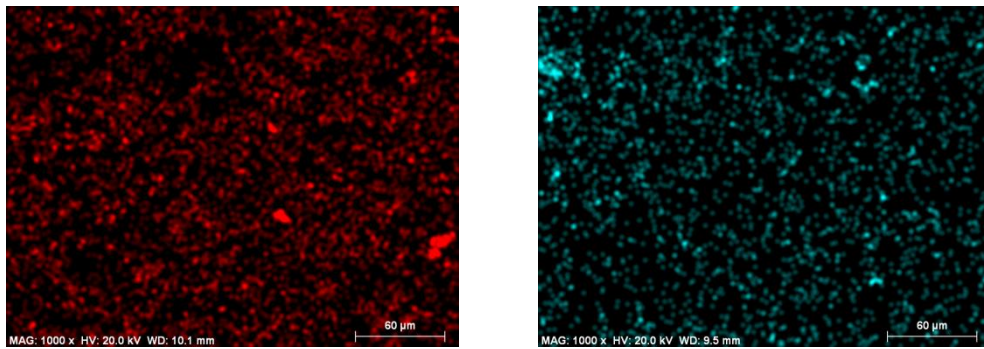
UV spektromu incelendiğinde klasik terpiridin metal koordinasyonlarında görüldüğü gibi 312 ve 271 nm'de iki adet absorpsiyon piki görülmektedir. Bu pikler geçiş metali ligant koordinasyonunu ispatlamaktadır. Metal koordinasyonu arttırıldıkça bu piklerin soğurum şiddeti de artmaktadır.



Şekil 5.56. DDE-TER-Cu bileşiğine ait artan metal konsantrasyonlarında UV spektrumları. (DDE-TER çözeltisi 0,01 g/20 mL asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. 0,01 molar $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ile 20 ml artan derişimler ile test edilmiştir.)

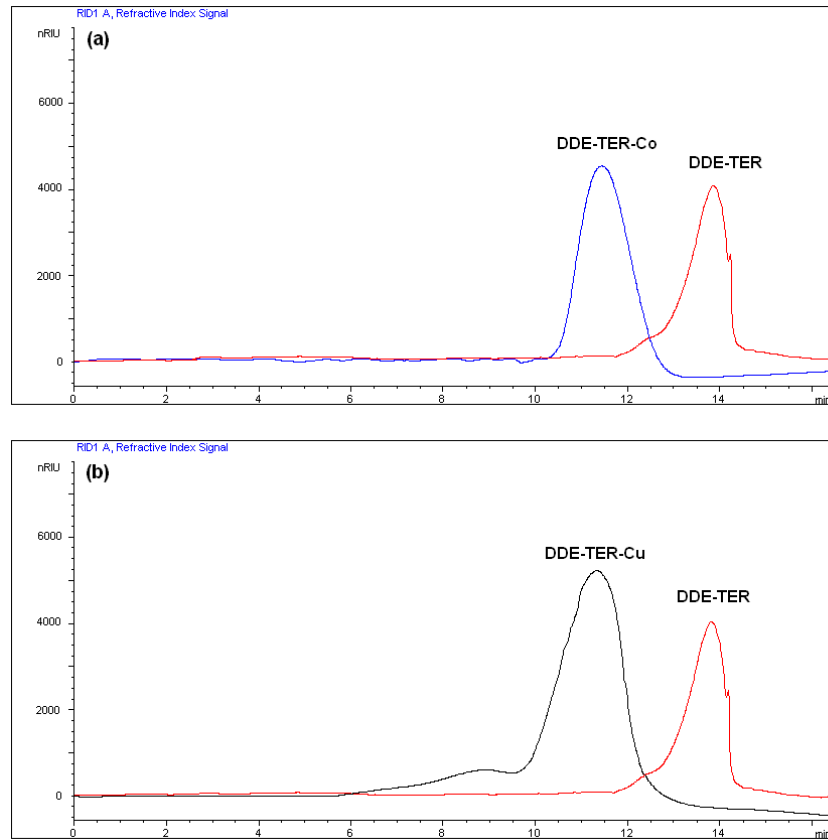


Şekil 5.57. DDE-TER-Co bileşiği C (kırmızı) ve Co (yeşil) atom taraması SEM görüntüleri.



Şekil 5.58. DDE-TER-Cu bileşiği C (kırmızı) ve Cu (mavi) atom taraması SEM görüntüleri.

Metalosupramoleküler polimerlerde supramoleküler yapının oluşumunu belirlemenin en doğru yolu metal koordinasyonu sırasında ve metal koordinasyonu sonrasında oluşan polimerik yapıya bağlı olarak artan molekül kütlesinin belirlenmesidir. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan her difonksiyonel ligant ve metal koordine supramoleküler yapıların molekül kütleleri GPC ile belirlendi. Şekil 5.59'da DDE-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (DDE-TER-Co, DDE-TER-Cu) ait kromatogramlar görülmektedir. Her iki kromatogramda da koordinasyon sonrasında molekül ağırlığındaki artış net olarak görülmektedir.



Şekil 5.59. DDE-TER bileşiği ve onun Co ve Cu koordine metalosupramoleküler yapılarına (DDE-TER-Co, DDE-TER-Cu) ait GPC kromatogramları.

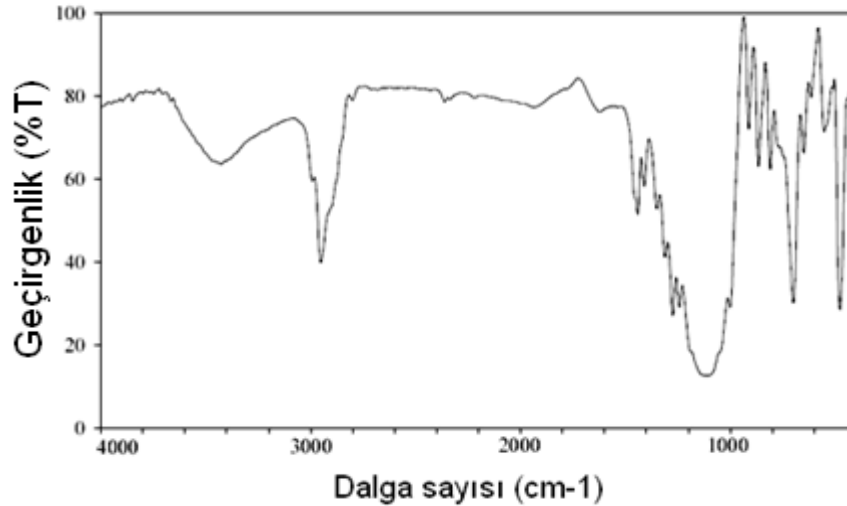
5.2. Ağ Yapılı Metalosupramoleküler Polimerlerin Karakterizasyonu.

5.2.1. Polihedraloligomeriksilseskioksan-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.

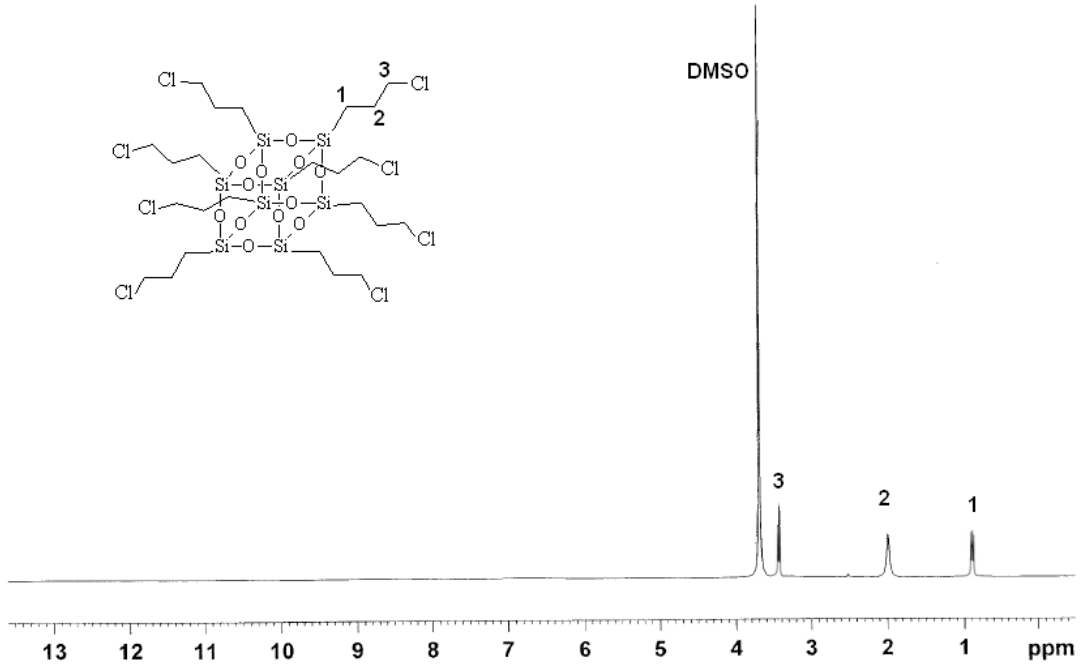
5.2.1.1. Kloro Fonksiyonel POSS (POSS-Cl)'un karakterizasyonu

Kloro fonksiyonel POSS yapıları 4. bölümde bahsedildiği gibi terpiridin fonksiyonelize edilmek üzere silan bileşiklerinin kontrollü reaksiyonu ile hazırlandı. Kloro fonksiyonel POSS bileşiği için ise 3-kloropropiltrietoksilan kullanıldı. Sentezlenen kloro fonksiyonel POSS'un yapısal tanımlanması için FTIR, ^{13}C ve ^1H -NMR'ları ile gerçekleştirildi. Kloro fonksiyonel POSS, ^1H NMR (δ^a ppm), 1.81 (m, SiCH_2CH_2 ; 16H); 0.91 (t, SiCH_2 , 16H), ^{13}C -NMR (δ^a ppm) 27.3 (s, SiCH_2CH_2) 8.57 (s, SiCH_2)

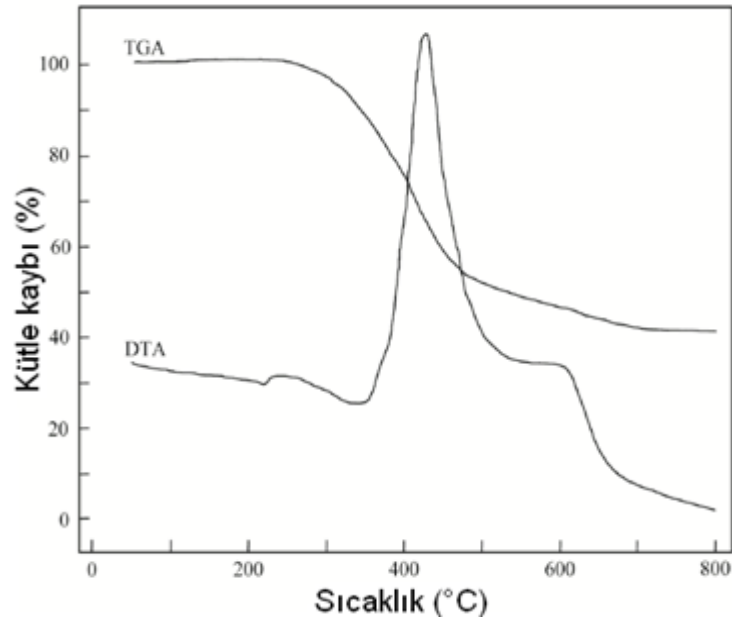
Kloro fonksiyonel POSS'un erime noktası $207\text{-}208^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca uç grup analizi yapılarak elde edilen bileşiğin sahip olduğu amino grubu 1.0 g amino fonksiyonel POSS için % 27,6 olarak hesaplanmıştır. Kloro fonksiyonel POSS'un FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.60) 1185cm^{-1} (asimetrik) (Si-O-Si), 1070 cm^{-1} de (Si-O-), 930 ve 777 cm^{-1} de (simetrik) (Si-O-Si), 620 ve 550 cm^{-1} (Si-O-Si) titreşimleri bulunmaktadır.



Şekil 5.60. Kloro fonksiyonel POSS'un FTIR spektrumu.



Şekil 5.61. Kloro fonksiyonel POSS molekülünün ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.62. Kloro fonksiyonel POSS'un DTA ve TGA termogramları.

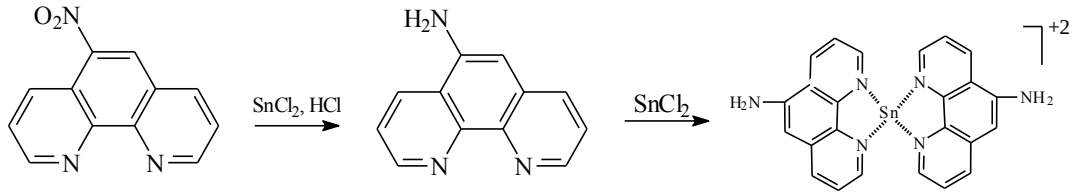
5.2.1.2. Bis(5-amino fenantrolin)kalay(II)'nin karakterizasyonu.

Bu çalışma için öncelikle 4-aminofenantrolinin metal kompleksleri hazırlandı. 4-nitrofenantrolin ticari olarak satın alındı. Nitro gruplarının indirgenmesinden sonra SnCl_2 ile koordinasyon tepkimesi gerçekleştirildi ve 4-aminofenantrolin Sn(II)

kompleksleri elde edildi. 5-aminofenantrolin mono fonksiyonel bir bileşiktir ve polimer sentezine gidilebilmesi için öncelikle bir metal ile kompleksleştirildi. Burada kullanılacak olan metal polimerik yapıyı taşıyacak kadar kuvvetli bir koordinasyon vermelidir. Burada hem bu nedenle hem de hazırlanma kolaylığı nedeni ile kalay kompleksi tercih edildi. Çünkü kalay, 5-aminofenantrolinin hazırlanması sırasında 5-nitrofenantrolinin indirgenmesinde kullanılır. Bu esnada fenantrolinin kalaya karşı affinitesi çok yüksek olduğu için fazlaca alınan kalay koordinasyona girer ve ayrı bir koordinasyon basamağına gerek kalmaz. Bu yapılar FTIR ve NMR ile karakterize edildi.

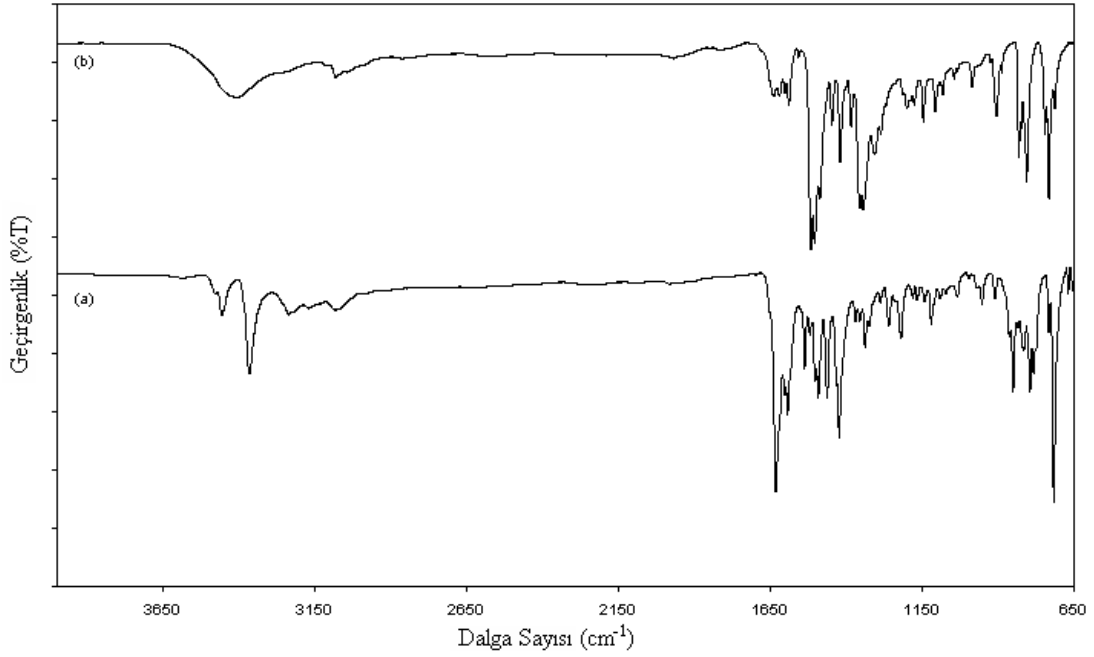
5-Nitro-1,10-fenantrolin: IR: 1517 ve 1345 cm^{-1} (NO_2), ^1H NMR, δH : 8.06(m, 2H, H3 ve H8), 8.88(dd, $J=8.4$ Hz, 1H, H7), 8.99(dd, $J=8.4$ Hz, 1H, H4), 9.14(s, 1H, H6), 9.35(dd, $J=4.0$ Hz, 1H, H9), 9.39(dd, $J=4.4$ Hz, 1H, H2), Elementel Analiz: ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$) (225 g/mol) (Hesaplanan: C, 64.0; H, 3.1; N, 18.7. Bulunan: C, 63.1; H, 3.7; N, 18.2))

5-Amino-1,10-fenantrolin: IR: 3326 ve 3229 cm^{-1} (NH_2), ^1H NMR, δH : 6.26(br, 2H, NH_2), 6.98(s, 1H, H6), 7.62(q, $J=4.4$ Hz, 1H, H8), 7.85(q, $J=4.0$ Hz, 1H, H3), 8.16(dd, $J=8.0$ Hz, 1H, H7), 8.79(m, 2H, H4 ve H2), 9.17(dd, $J=4.0$ Hz, 1H, H9), Elementel Analiz: ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$) (Hesaplanan: C, 73.8; H, 4.6; N, 21.5. Bulunan: C, 73.2; H, 4.8; N, 21.9))



Şekil 5.63. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro kalay (II) kompleksinin sentezi.

5-amino-1,10-fenantrolin ve bis(5-aminofenantrolin) dikloro kalay (II) kompleksine ait FTIR spektrumları Şekil 5.64'te verilmektedir.



Şekil 5.64. 5-Nitrofenantrolin (a) ve bis(5-aminofenantrolin) dikloro kalay (II) (b)' a ait FTIR spektrumları.

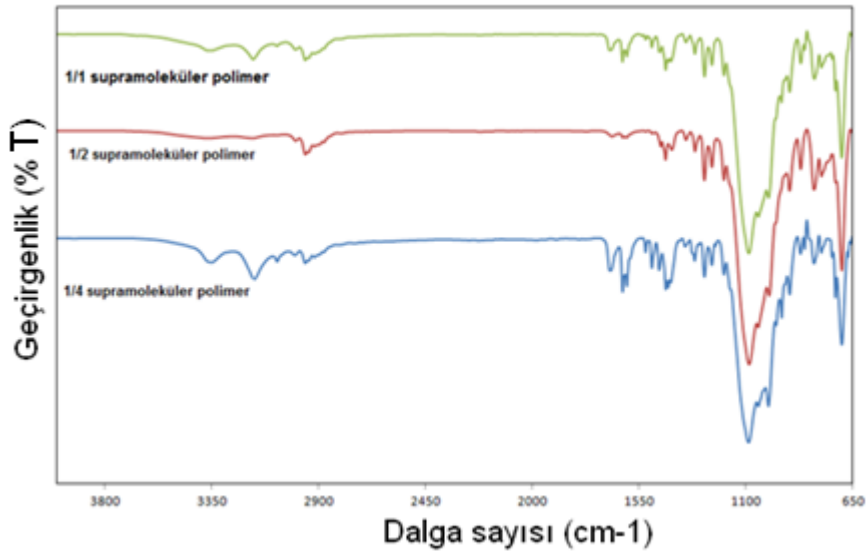
5.2.1.3. POSS-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi.

Yüksek fonksiyoneliteye sahip polihedral oligomerik silseskioksanlar ile kuvvetli bir ligant olan fenantrolinin etkileşiminden yararlanılarak ağ yapılı metalosupramoleküler polimerler elde edilmiştir. Öncelikle $\text{Sn}(\text{Ac})_2$ kullanılarak 5-aminofenantrolin $\text{Sn}(\text{II})$ kompleksi hazırlandı. Daha sonra hazırlanan bu kompleks ile kloro fonksiyonel POSS etkileştirilerek metalosupramoleküler yapılara geçildi.

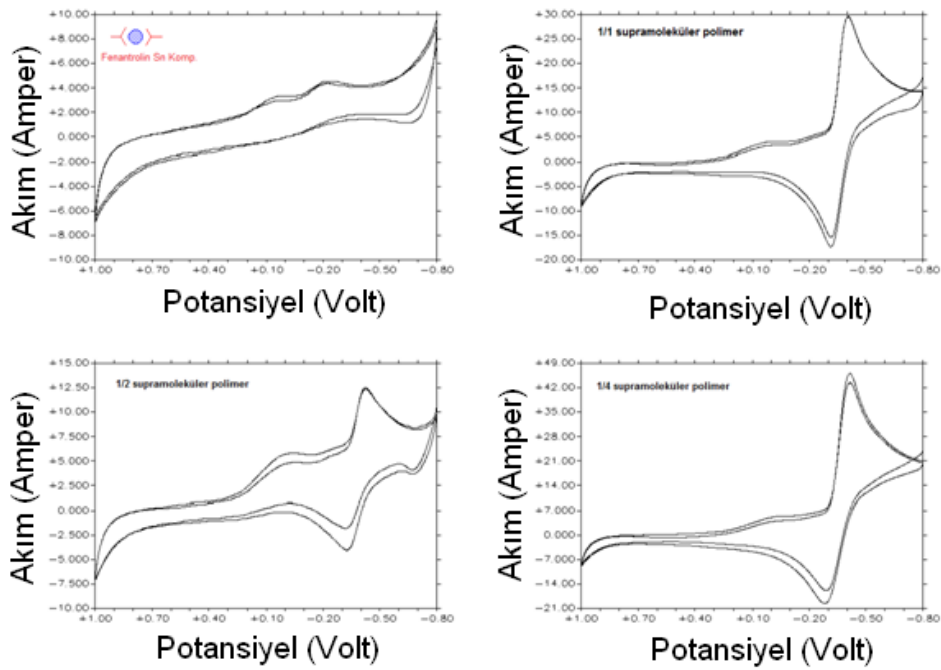
Hazırlanan supramoleküllerde yapısal çeşitlilik 5-aminofenantrolin $\text{Sn}(\text{II})$ kompleksi ve kloro fonksiyonel POSS stokiyometrisi değiştirilerek sağlandı. Böylece farklı oranlarda çapraz bağlanmış ağ yapılar hazırlandı Hazırlanan polimerler FTIR (şekil 5.65), NMR ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edilerek uyarı cevap özellikleri UV spektrofotometresi ve BAS ile CV analizleri yapılarak belirlendi.

Şekil 5.65'te etilendiamin bileşiğine ait spektrum incelendiği zaman POSS-FEN bileşiğinin spektrumu üzerinde fenantrolin gruplarına ait 2956 (C-H aromatik), 1542 (C=C), 1463 (C-H), 1375 (C-N) cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 2880, 2742 cm^{-1} 'de CH_2 gruplarının C-H alifatik gerilme titreşimleri bulunmaktadır. 3520-3325 cm^{-1} 'de NH gruplarının gerilme titreşimi ve 1510 cm^{-1} 'de

zayıf titreşimi görülmektedir. 1100-1000 cm^{-1} 'de POSS yapısından kayanaklanan Si-O-Si gerilme titreşimi görülmektedir.



Şekil 5.65. POSS-fenantrolin yapılarına ait FTIR spektrumları.

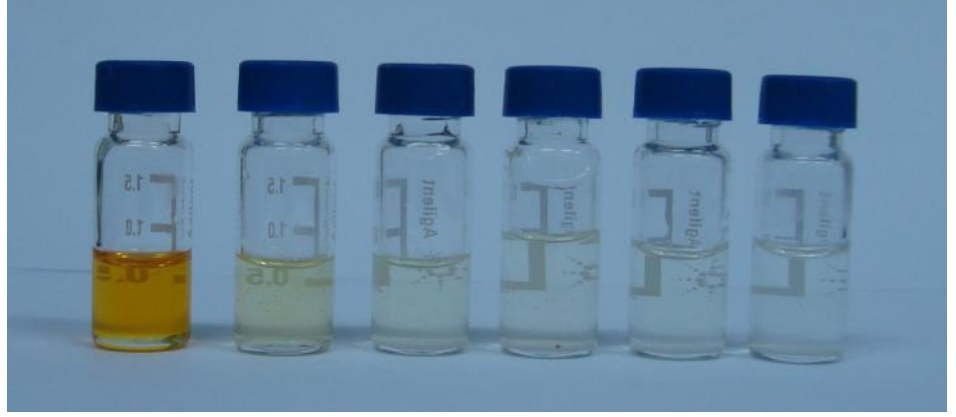


Şekil 5.66. Supramoleküler polimerlere ait elektrokimyasal uyarım CV sonuçları.

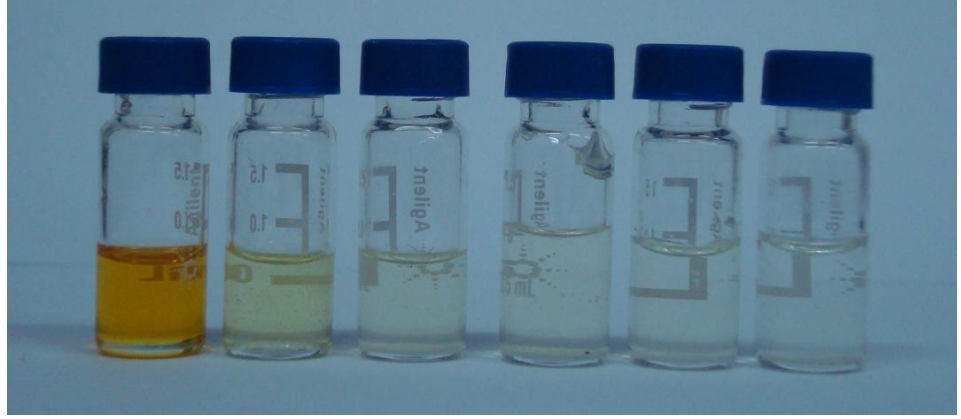
Tez kapsamında temel olarak hazırlanan POSS-fenantrolin kompleksinin supramoleküler yapısının uyarı cevap özellikleri iki farklı uyarı sayesinde belirlendi. Bunlardan birincisinde elektrokimyasal uyarım ikincisi ise kimyasal uyarımdır.

Elektrokimyasal uyarım işlemini BAS cihazı ile CV alınarak tespit edildi (Şekil 5.66).

1/1 SP



1/2SP

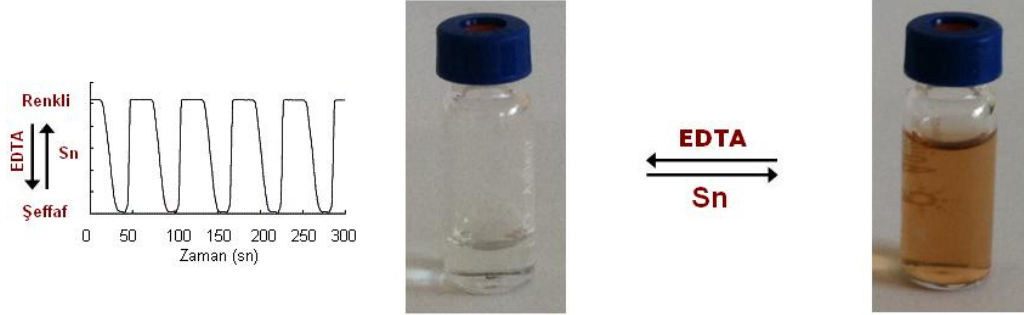


1/4SP



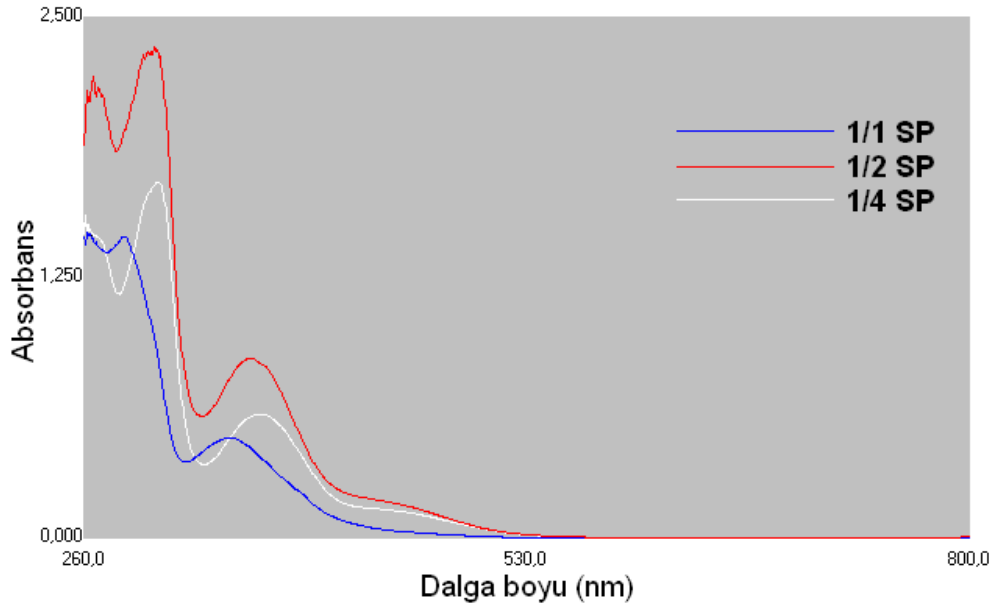
Şekil 5.67. Supramoleküler polimerlere ait kimyasal uyarım görüntüleri.

İkincil olarak supramoleküler yapıların daha güçlü bir ligant ile uyarı cevap özellikleri incelendi. Bu değişimlerin oldukça hızlı ve geri dönüşümlü olduğu tespit edildi. Bu değişimler sırasında elde edilen değişimlere ait fotoğraflar şekil 5.67’de görülmektedir.



Şekil 5.68. Supramoleküler polimerlere ait elektrokimyasal ve EDTA uyarım-zaman görüntüleri.

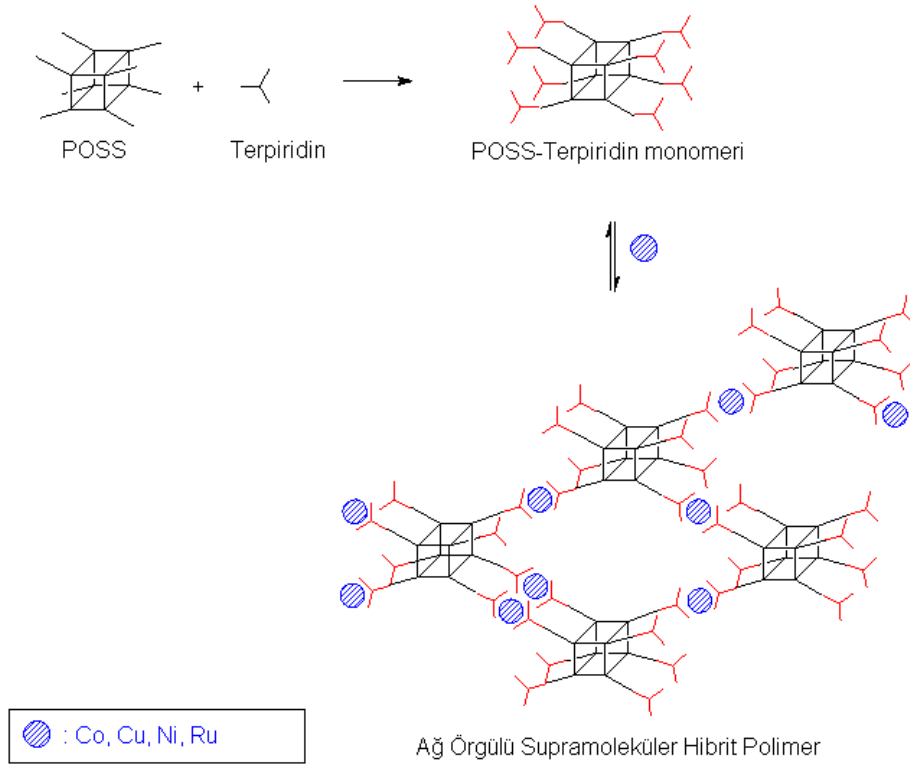
Supramoleküler polimerlere ait uyarım çalışmalarında polimerlerin uyarıcılara ~10 sn gibi kısa sürelerde tamamen cevap verdiği görülmüştür. Ayrıca kimyasal uyarım miktarına (konsantrasyonuna) bağlı olarak özellikle $\frac{1}{4}$ oranında hazırlanan supramoleküler polimerde farklı renk göstermektedir.



Şekil 5.69. POSS-fenantrolin temelli supramoleküler polimerlere ait UV spektrumları.

5.2.2. Polihedraloligomeriksilseskioksan-Terpiridin metal (II) polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenmesi

Projede temel olarak amaçlanan terpiridin taşıyan POSS bileşiklerinin farklı metaller ile ağ örgülü supramoleküler yapılarının hazırlanabilmesi için öncelikle amino fonksiyonel POSS yapısının hazırlanması gerçekleştirildi. Daha sonra Aminofonksiyonel POSS bileşiğine stokiyometrik olarak 4-kloroterpiridin bağlanarak okta fonksiyonel ligant monomer elde edildi. (Şekil 5.70).

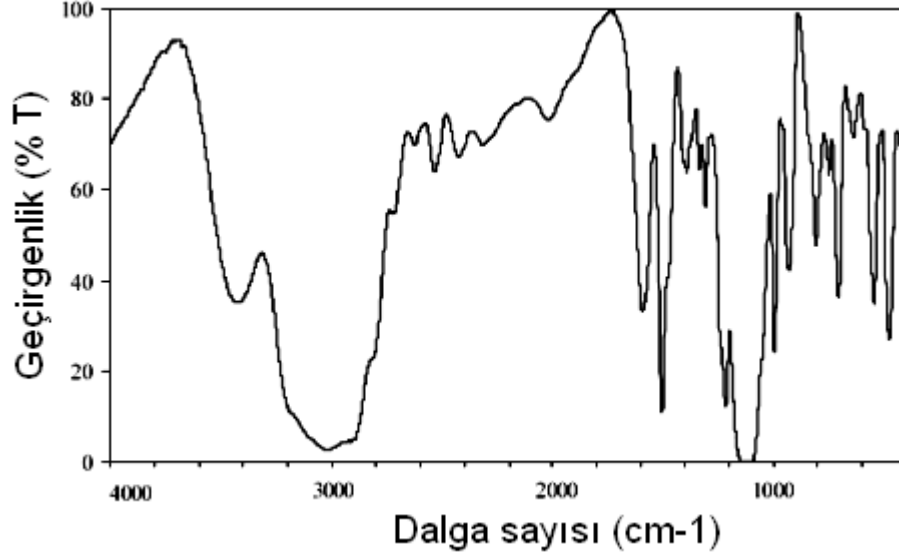


Şekil 5.70. Ağ örgülü supramoleküler polimerlerin sentezi.

5.2.2.1. Amino Fonksiyonel POSS (POSS-(NH₂)₈) karakterizasyonu

Sentezlenen amino fonksiyonel POSS'un yapısal tanımlanması için ¹³C ve ¹H-NMR'ları ile gerçekleştirildi. POSS-NH₂.8HCl: ¹H NMR (δ^a ppm) 8.28 (s, 24 H, NH₂); 2.70 (t, CH₂N, 16H); 1.61 (m, SiCH₂CH₂;16H); 0.61 (t, SiCH₂, 16H), ¹³C-NMR (δ^a ppm) 47.01 (s, CH₂N); 22.61 (s, SiCH₂CH₂) 9.44 (s, SiCH₂); Amino fonksiyonel POSS: ¹H NMR (δ^a ppm), 5.3 (s, NH₂); 2.70 (t, CH₂N, 16H); 2.42 (m, SiCH₂CH₂;16H); 0.74 (t, SiCH₂, 16H); ¹³C-NMR (δ^a ppm), 47.01 (s, CH₂N); 22.61(s, SiCH₂CH₂) 9.44 (s, SiCH₂).

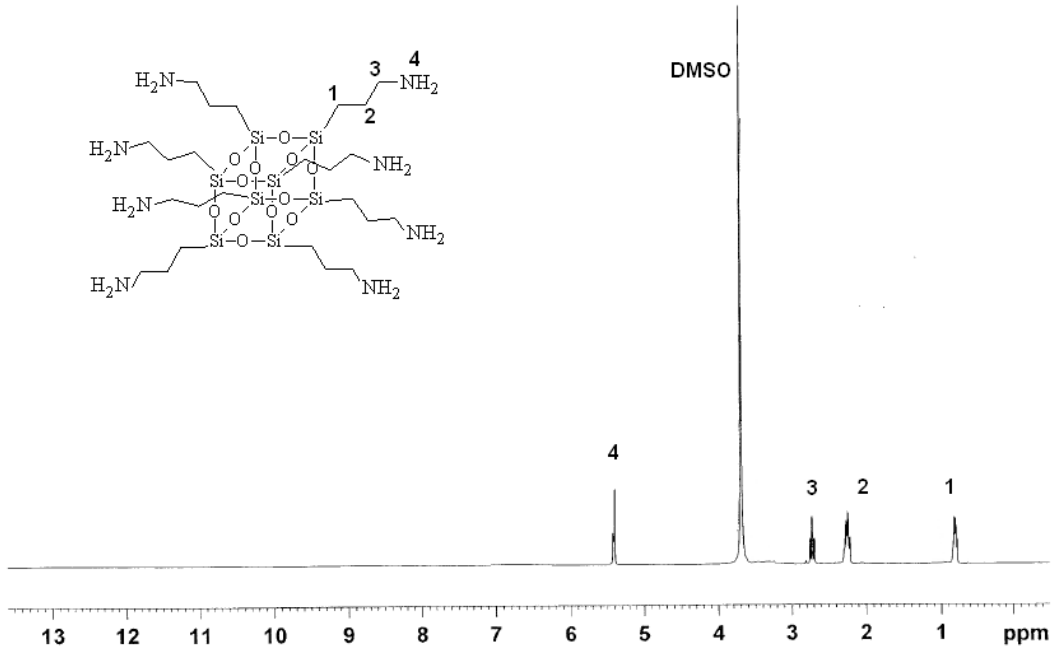
Amino fonksiyonel POSS'un erime noktası 207-208°C olarak bulunmuştur. Ayrıca uç grup analizi yapılarak elde edilen bileşiğin sahip olduğu amino grubu 1.0 g amino fonksiyonel POSS için % 15,2 olarak hesaplanmıştır.



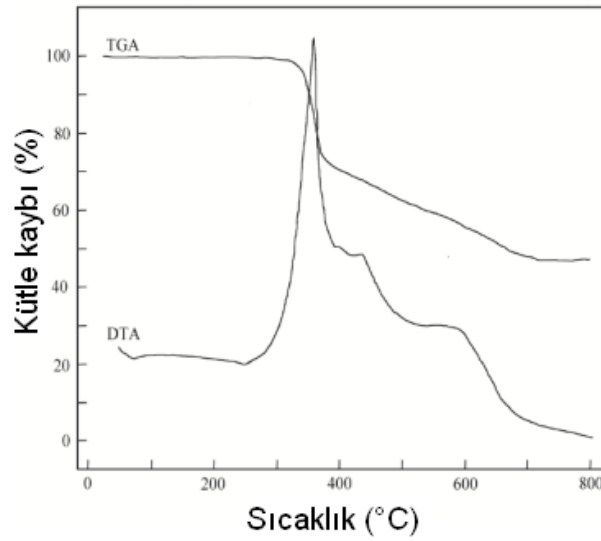
Şekil 5.71. Amino fonksiyonel POSS'un FTIR spektrumu.

Amino fonksiyonel POSS'un FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.71) 1174 cm^{-1} (asimetrik) (Si-O-Si), 1060 cm^{-1} de (Si-O-), 938 ve 785 cm^{-1} de (simetrik) (Si-O-Si), 620 ve 550 cm^{-1} (Si-O-Si) titreşimleri bulunmaktadır. Amino fonksiyonel POSS'un termal davranışları incelendiğinde 10°C/dak. ısıtma hızı ile çekilen TGA termogramından (Şekil 5.73) kütle kaybının 356°C'de başladığı görülmektedir. DTA termogramından 432 ve 564°C'deki ekzotermik pikler faz geçiş sıcaklıklarıdır.

POSS-TER bileşiğine FTIR ait spektrumu incelendiği zaman spektrum üzerinde terpiridin gruplarına ait 1622, 1583, 1560 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 2880, 2742 cm^{-1} 'de CH₂ gruplarının C-H alifatik gerilme titreşimleri bulunmaktadır. 3520-3325 cm^{-1} 'de NH gruplarının gerilme titreşimi ve 1510 cm^{-1} 'de bending titreşimi görülmektedir. 1100-1000 cm^{-1} 'de POSS yapısından kayanaklanan Si-O-Si gerilme titreşimi görülmektedir.



Şekil 5.72. Amino fonksiyonel POSS molekülünün ^1H -NMR spektrumu.

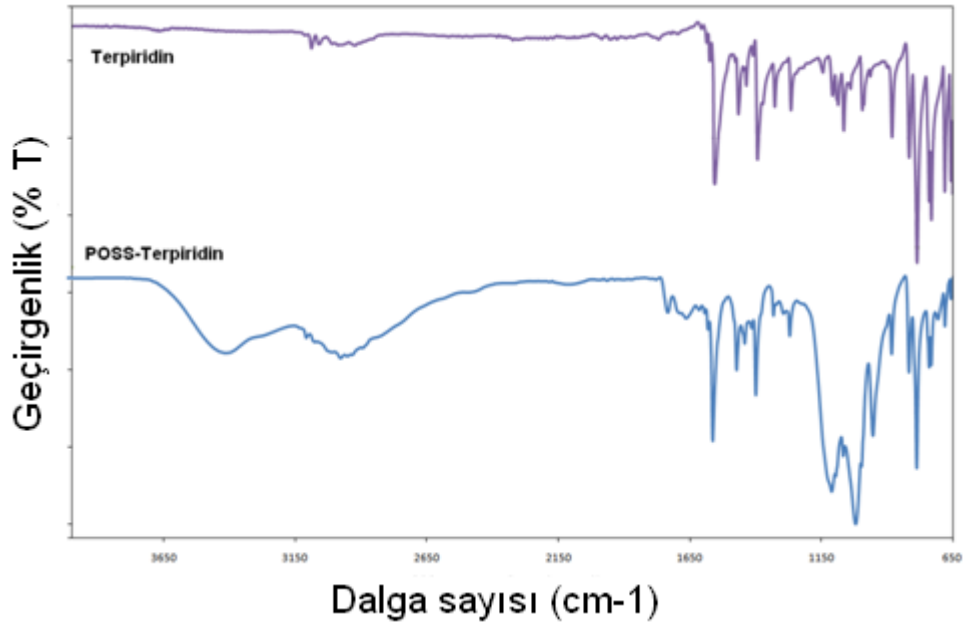


Şekil 5.73. Amino fonksiyonel POSS'un DTA ve TGA termogramları.

5.2.2.2. POSS-Terpiridin koordinasyon polimerlerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenesi

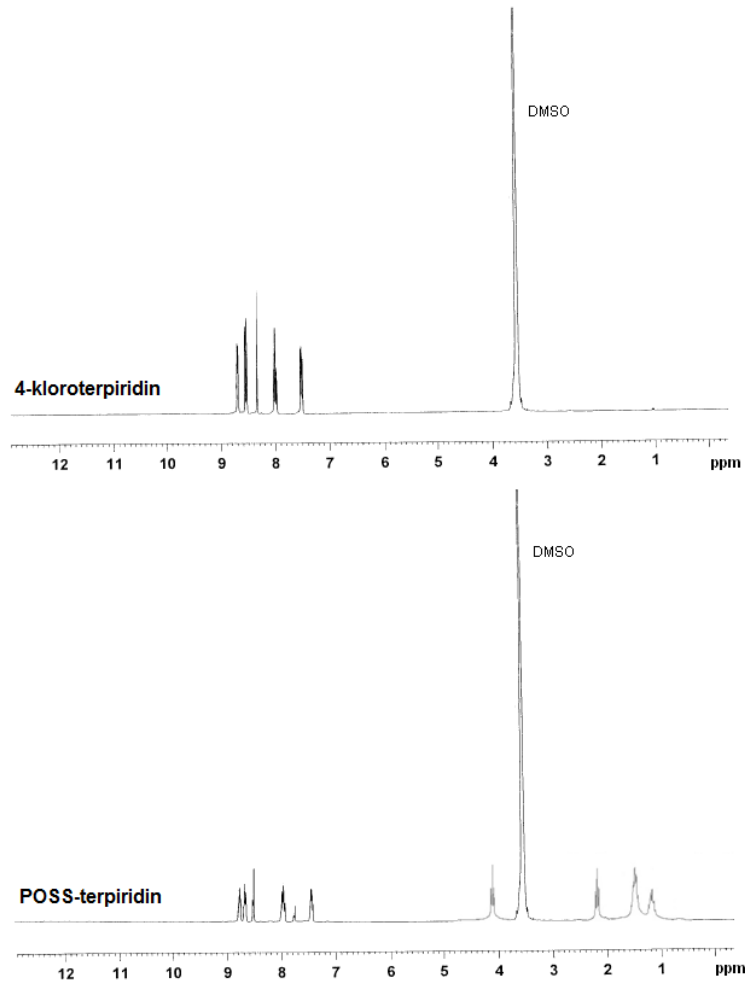
Elde edilen oktafonksiyonel ligant monomer izole edildikten sonra NMR, FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi. İlgili karakterizasyon işlemlerinden sonra okta(3(2,2':6',2''-terpiridin)propil)oktasilseskiokzan (2.06 mmol),

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.256 g; 1.03 mmol) ve NH_4PF_6 (0.336 g; 2.06 mmol) DMSO (40 mL) içinde 4 saat 75°C 'de ısıtıldı. Karışım soğutularak ürün elde edildi. Süzüldü ve eterle yıkandı. Bu işlemler bakır (II) asetat kullanılarak supramoleküler yapılar çeşitlendirildi. Bu koordinasyonlar sonucunda elde edilen yapılar saflaştırılarak NMR ve FTIR ile karakterize edildikten sonra supramoleküler özellikleri kimyasal (EDTA) ve elektrokimyasal uyarıcılar karşısında test edildi. Karakterizasyon sonuçlar şekil 5.76'da verilmiştir. Ayrıca elde edilen yapıların EDX spektrumları alınarak yapıda Si, C ve koordine olmuş olan metallerin varlığı saptandı.

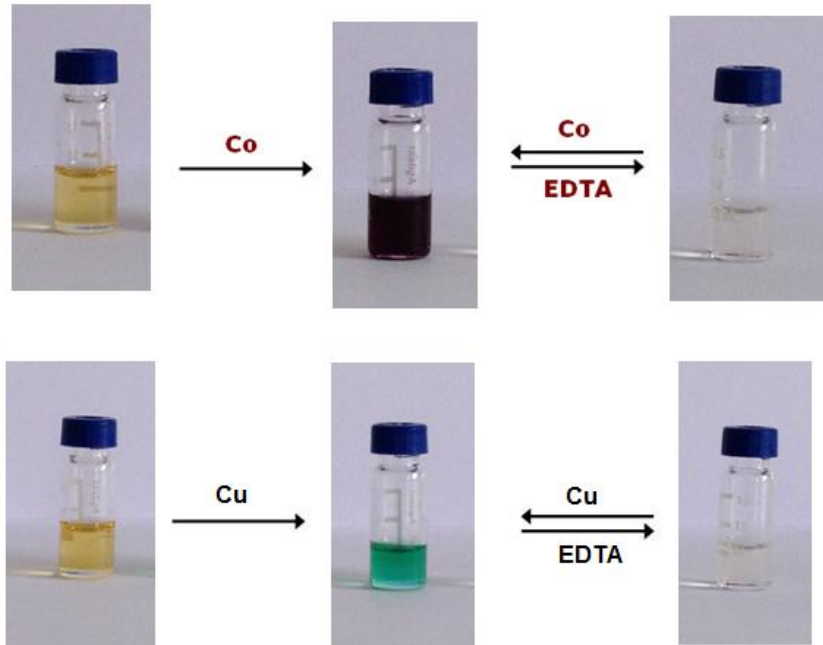


Şekil 5.74. Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan' bileşiğine ait FTIR spektrumları.

Şekil 5.75'de Okta(3-(2,2':6',2''-terpridin)propil)oktasilseskiokzan' bileşiğine ait NMR spektrumu incelendiği zaman hem POSS hem de terpridin gruplarına ait pikleri görmekteyiz. ^1H NMR (300 MHz, d^6 DMSO, 25°C): δ = 0.74 (t, SiCH_2 , 16H), 2.42 (m, SiCH_2CH_2 ; 16H), 2.70 (t, CH_2N , 16H), 4.27 (s, NH, 2H), 6.56 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H; H_{Ar}), 6.76 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H; H_{Ar}), 7.50 (m, $\text{H}_{5,5''}$, 4H), 8.05 (m, $\text{H}_{4,4''}$, 4H), 8.55 (s, $\text{H}_{3',5'}$, 4H), 8.72 (m, $\text{H}_{3,3''}$, 4H), 8.89 (m, $\text{H}_{6,6''}$, 4H).

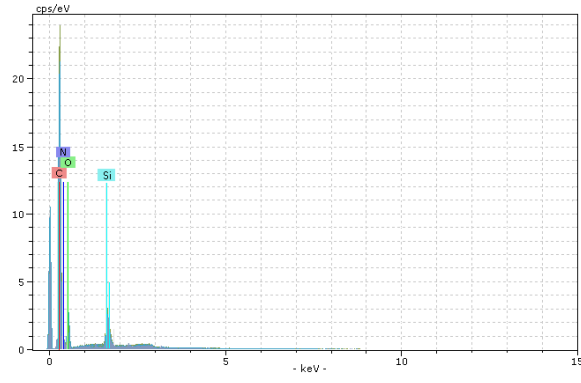


Şekil 5.75. Okta(3-(2,2':6',2''-terpiridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiğine ait NMR spektrumları.



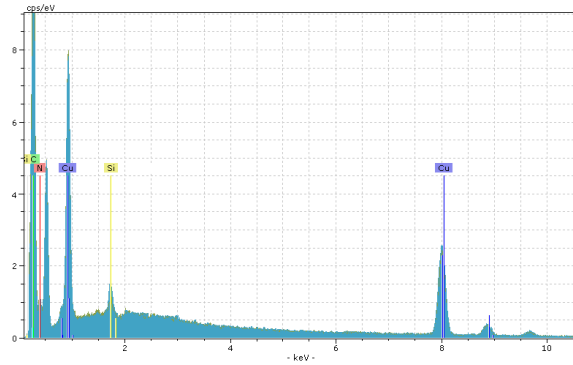
Şekil 5.76. Okta(3-(2,2':6',2''-terpiridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiği ve farklı geçiş metal komplekslerine ait supramoleküler dönüşümler.

POSS-terpiridin



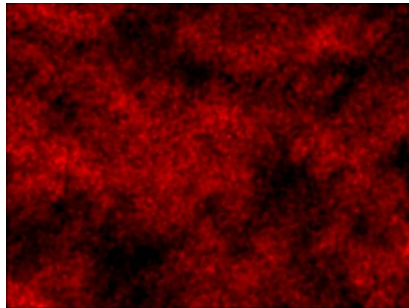
POSS-Terpiridin

Cu kompleksi

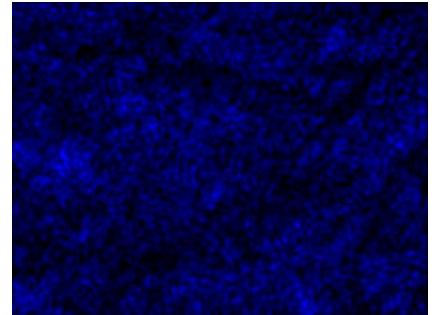


Şekil 5.77. Okta(3-(2,2':6',2''-terpiridin)propil)oktasilseskiokzan bileşiği ve Cu kompleksine ait EDX spektrumları.

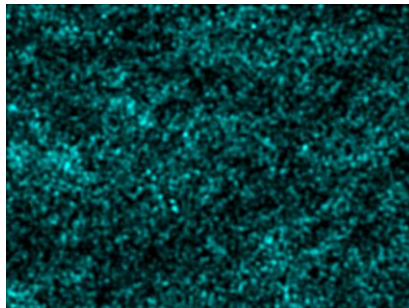
C



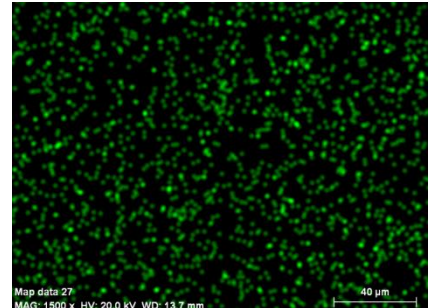
N



Si



Cu

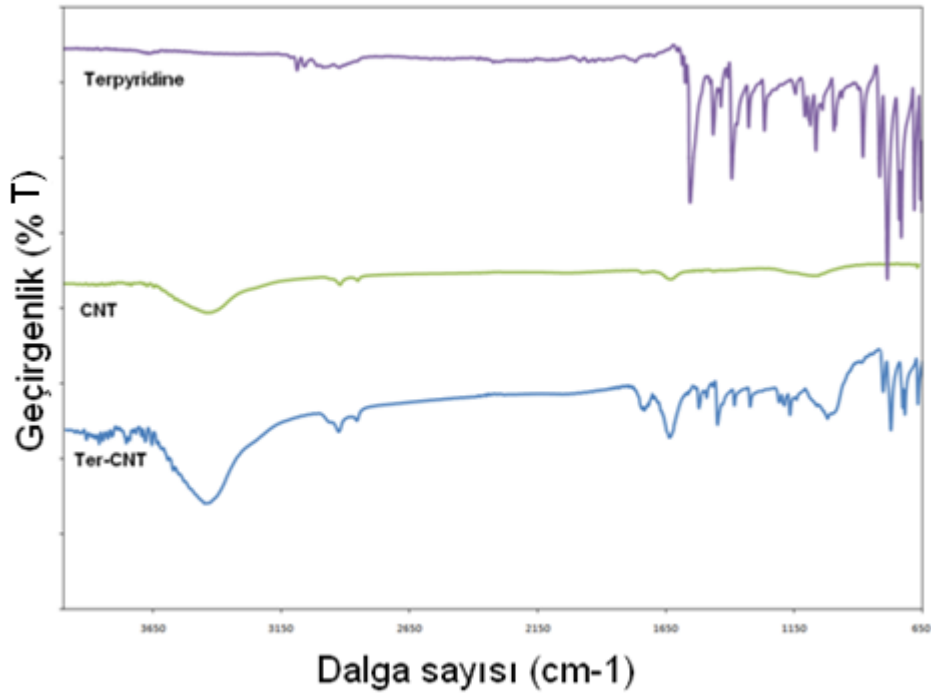


Şekil 5.78. Okta(3-(2,2':6',2''-terpiridin)propil)oktasilseskiokzan Cu kompleksine ait C, N, Si ve Cu EDX spektrumları.

5.2.3. Multiwall Karbon nanotüp-terpiridin koordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenesi

Çalışma kapsamında hazırlanan karbon nanotüp temelli kompozitler, FTIR ve X-Ray spektrofotometreleri ile karakterize edildikten sonra termal özellikleri DTA, TGA, DSC ile yüzey özellikleri SEM görüntülerinin detaylı incelenmesi ile belirlenmiştir.

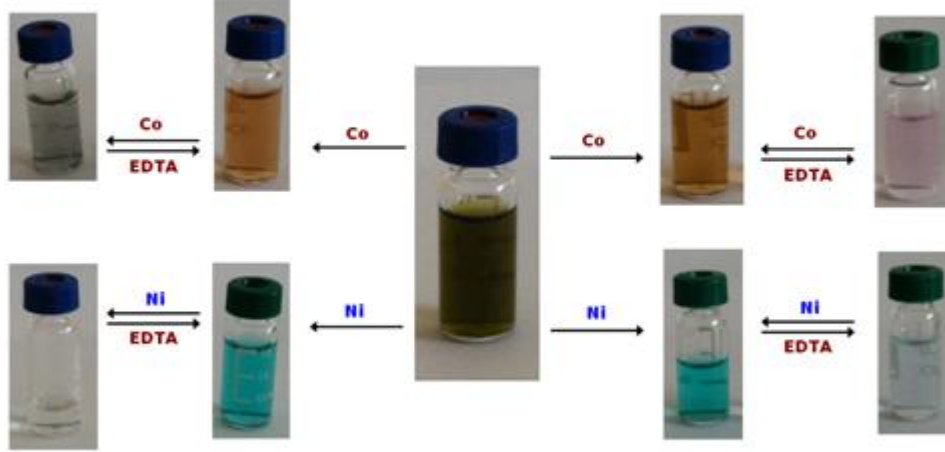
Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlere ait FTIR (Şekil 5.79) görüntüleri incelendiğinde terpiridine ait olan karakteristik pikler olan 1605, 725, 787, 1440 ve 1370 cm^{-1} 'de gelen tüm piklerin terpiridin temeli karbon nanotüp üzerinde de bulunduğu görülmektedir. Bu yapıya terpiridinin bağlandığını göstermektedir. Ayrıca yapılan TGA çalışmaları bunu doğrular nitelikte olup yapıya % 18 oranında terpiridin bağlandığı görülmüştür.



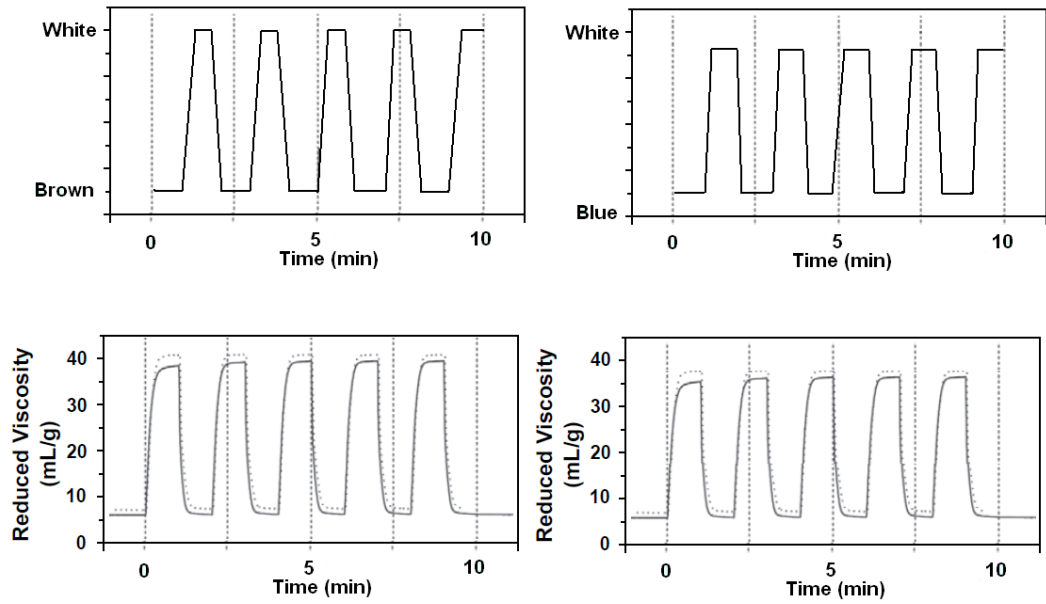
Şekil 5.79. Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin FTIR spektrumları.

Elde edilen karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlere ait uyarı cevap özellikleri çalışıldı. Elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu

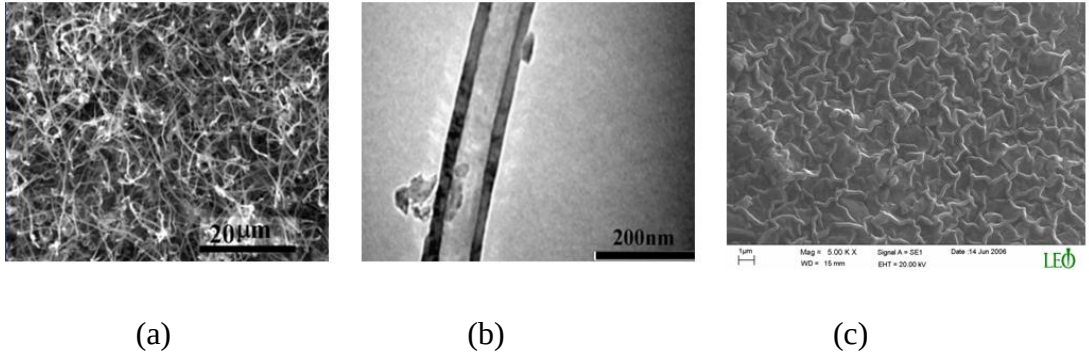
yanıt özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal incelemelerde BAS 100 kullanıldı ve siklik voltanogramlar ile supramoleküler polimerlere ait geridönüşüm özellikleri incelendi.(Şekil 5.80)



Şekil 5.80. Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri



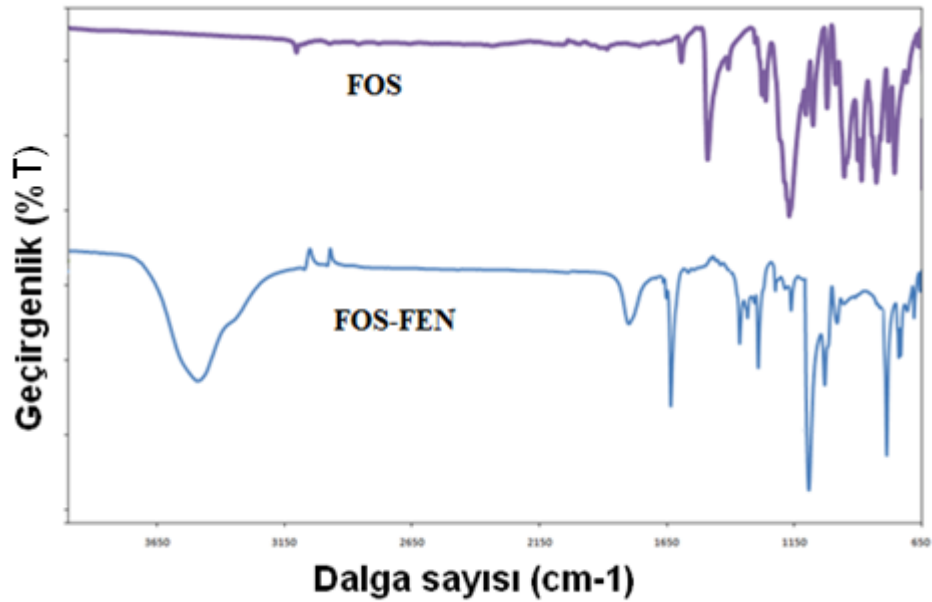
Şekil 5.81. Karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin viskozite ve renk dönüşümleri.



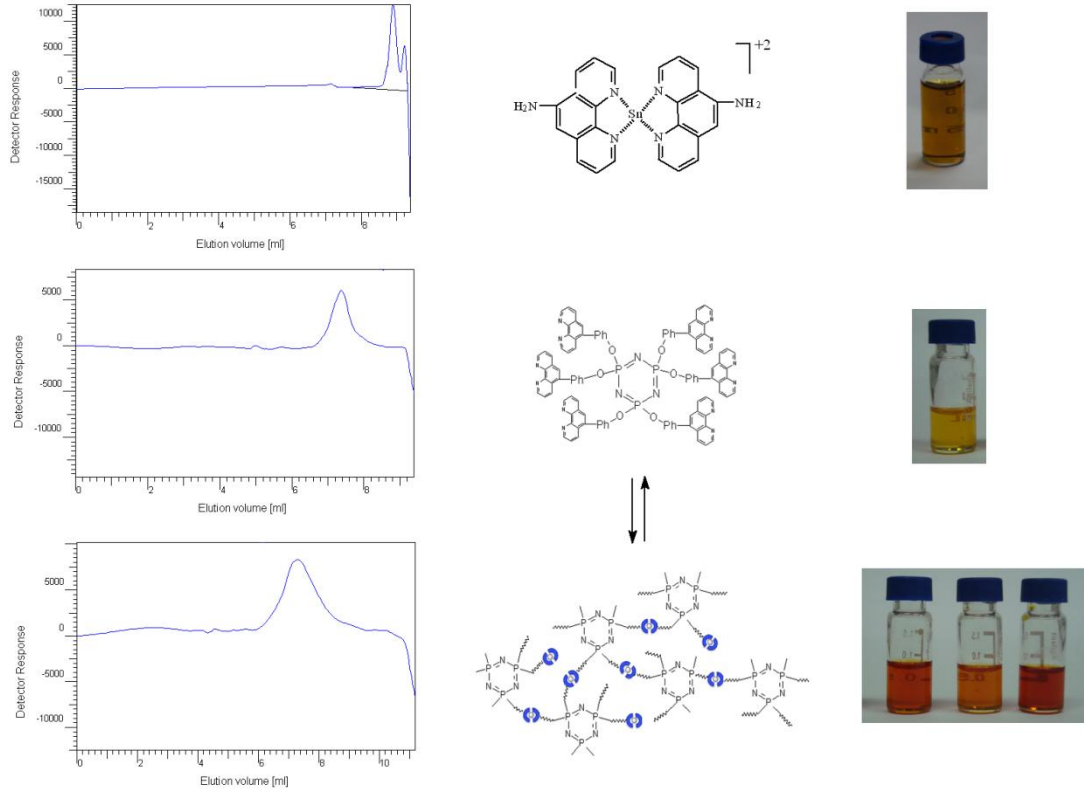
Şekil 5.82. (a) Karbon nanotüp, (b) amino fonksiyonel karbon nanotüp ve (c) karbon nanotüp temelli supramoleküler polimerlerin SEM görüntüleri.

5.2.4. Fosfazen-fenantrolin kalay(II) kordinasyon polimerinin karakterizasyonu ve uyarı-cevap özelliğinin incelenesi

Kuvvetli bir çift dişli ligant olan fenantrolin ile fosfazen ara üniteler içeren metalosupramoleküler polimerler hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerler FTIR ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edilerek, uyarı-cevap özellikleri UV spektrofotometresi, GPC ve BAS ile CV analizler yapılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.83. Fosfazen temelli supramoleküler polimerlerin FTIR spektrumları.



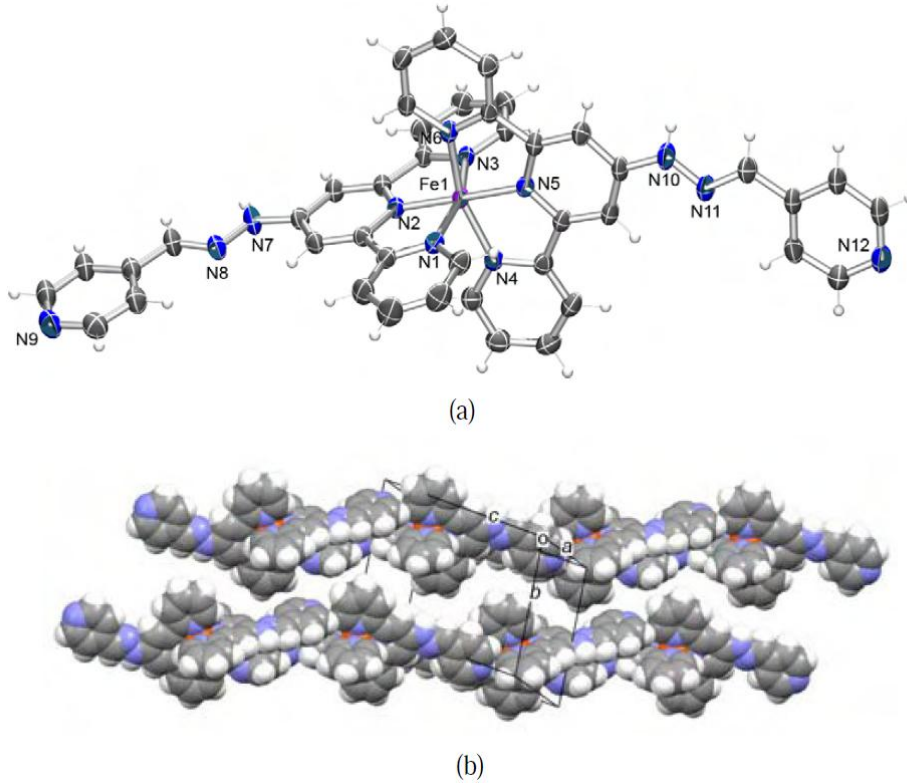
Şekil 5.84. Fosfazen temelli supramoleküler polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara karşı vermiş olduğu yanıt özellikleri ve GPC kromatogramları.

5.3. Sonuç ve Öneriler

Tez kapsamında iki adet fonksiyonel grup taşıyan, etilen glikol, polietilenglikol, hidrokinon, bisfenol A, etilendiamin, 1,4-fenilendiamin ve 4,4'-diaminodifenil eter gibi moleküllere terpirdin grupları bağlayarak, lineer yapıli metalosupramoleküler polimerler hazırlanmıştır. Ayrıca ikiden fazla fonksiyonel gruba sahip olan karbon nanotüp, fosfazen, amino ve kloro polihedraloligomerik silseskioksan kullanılarak ağ yapıli metalosupramoleküler polimerlerde başarı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu malzemeler özellikle Co ve Cu gibi terpiridin affinitesi yüksek geçiş metalleri ile geçiş metali-ligant etkileşimleri kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen iki grup malzeme incelendiğinde, elektrokimyasal ve kimyasal uyarılara cevap verebilen uyarı-cevap polimerlerinin akıllı malzemeler olarak hazırlandığı açıktır. Bu türden malzemelerde uyarı cevap

özellikleri uyarıcının miktarına ve etki süresine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin kimyasal uyarımlarda kullanılan EDTA miktarındaki artış ve geri dönüş işlemindeki kullanılan metal miktarındaki artış ile elde edilen sinyaller artmaktadır. Buna bağlı olarak uyarıcı ve uyarılan molekülün arasında doğrusal ve tersinir bir ilişki bulunduğu açıktır. Bu doğrusal ilişki kullanılarak pek çok akıllı makine hazırlanabilir.

Sentezi gerçekleştirilen malzemeleri uyarı cevap özellikleri açısından kıyaslayacak olursak, lineer yapıya sahip olan bileşiklerin daha hızlı etkileşim gösterdikleri uyarı-cevap süresinin kısa olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeni ağ yapılı olan supramoleküler polimerlerde uyarım (etki) sırasında hızlı artan viskozite, polimerin rahat düzenlenmesini ve ligant monomerlerin geçiş metaline ulaşmasını engellemektedir. Ayrıca ağ yapılı polimerler ise termal, mekanik ve kimyasal dayanım açısından daha kuvvetlidir. Yani ağ yapılı bileşikler özellikle artan fonksiyonel grup sayısına bağlı olarak daha yüksek termal, mekanik ve kimyasal dayanım göstermektedir.



Şekil 5.85. Lineer yapıya sahip ligant monomerleri ile hazırlanan metalosupramoleküler polimerlerin (a) yapısı ve (b) istiflenme biçimi.

Ayrıca bu tür ağ yapılı bileşiklerde belli bir ağ yapısının üstünde çözünürlük düşmektedir. Lineer moleküllerde ise polimerin oluşumu sırasında monomerden kaynaklanan lineer yapı polimerin temel yapısına yansımaktadır ve bu nedenle Şekil 5.85’de gösterildiği gibi lineer olarak istiflenmektedir. Bu istiflenme yapısı polimerin oluşum sürecindeki viskozite artışının yavaş olmasını ve polimerin molekül kütlesinin beklenenden daha büyük olmasını sağlamaktadır. Ağ yağılı polimerlerde, polimer oluşum süreci, daha uzun bir zaman ve viskozite artışının etkisini ortadan kaldırmak için daha fazla çözügen kullanımı gerektirmektedir. Daha ileri çalışmalarda özellikle ağ yapılı metalosupramoleküler polimerler için çözügen miktarı ve türü ayrıca çalışılabilir ve bu etkilerin uyarı-cevap özelliği üzerine etkisi belirlenebilir.

Metalosupramoleküler polimerler ile ilgili bir diğer önemli konu ise supramoleküler polimer oluşum sürecinde kullanılan geçiş metallerinin anyonlarının polimer oluşumu ve mekanizmasına etkisidir. Literatürde bu türden çalışmalar bulunmakla birlikte bu etki özellikle elde edilecek polimerin molekül kütlesi ve molekül kütle dağılımı açısından tam olarak belirlenmemiştir.

Terpiridin temelli metalosupramoleküler polimerler oldukça yeni bir konu olmasına rağmen, son yıllarda yoğun olarak çalışılan ve birçok uygulamada kontrol edilebilir uyarı-cevap özellikleri ile potansiyel olan malzemelerdir. Özellikle son yıllarda bu tür polimerler kullanılarak malzeme mühendisliği ve mikro kapsülleri de içine alan tıp alanında; akıllı filmler, sensörler, elektro-optik araçlar, mikro akışkanlar ve ilaç salınım sistemleri gibi üstün uygulama örnekleri ortaya konulmuştur. Bu alanda yeni malzeme tasarımları ile daha duyarlı sensörler, daha hızlı elektronik devreler ve daha etkili moleküler makineler hazırlanabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim 1995.
- [2] J.-M. Lehn, From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry, **Chem. Soc. Rev.**, 36 (2007) 151-160.
- [3] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Supramolecular Polymers*, **Chem. Rev.**, 101 (2001) 4071-4098.
- [4] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [5] I. Manners, *Synthetic Metal-containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [6] U. S. Schubert, G. R. Newkome and I. Manners, *Metal-containing and Metallo-supramolecular Polymers and Materials*, Vol. 928, ACS, Washington, DC 2006.
- [7] A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners, *Frontiers in Metal-containing Polymers*, Wiley, Hoboken, NJ 2007.
- [8] **D. J. Cram and J. M. Cram**, *Container Molecules and their Guests*. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1994.
- [9] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, 2000.
- [10] L. Brunsveld., B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma, *Supramolecular Polymers*, **Chem. Rev.**, 101(12) (2001) 4071–4098.
- [11] Ciferri, A., *Supramolecular Polymers*; Ed.; Marcel Dekker: New York, 2000.
- [12] J. D. Fox and S. J. Rowan, *Supramolecular Polymerizations and Main-Chain Supramolecular Polymers*, **Macromolecules**, 42 (18) (2009) 6823–6835.
- [13] M. Chiper, R. Hoogenboom and U.S. Schubert, *Toward Main Chain Metallo-Terpyridyl Supramolecular Polymers: "The Metal Does the Trick"*, **Macromol. Rapid Commun.**, 30(8) (2009) 565-578.
- [14] A.Ciferri, *Supramolecular Polymers*; Marcel Dekker Inc.: New York, 2000.
- [15] S. Rieth, C. Baddeley and J.D. Badjic, *Prospects in controlling morphology, dynamics and responsiveness of supramolecular polymers*, **Soft Matter**, 3(2) (2007) 137-154.
- [16] T. Seckin, I. Ozdemir, S. Koytepe and N. Gurbuz, *Preparation And Catalytic Properties Of A Ru(II) Coordinated Polyimide Supported By A Ligand Containing Terpyridine Units*, **J. of Inorg. and Organomet. Poly. and Mater.**, 19(2) (2009) 143-151.
- [17] L. Bouteiller, *Assembly via hydrogen bonds of low molar mass compounds into supramolecular polymers*, *Hydrogen Bonded Polymers Book Series: Adv. in Poly. Science*, 207 (2007) 79-112.

- [18] R. B. Martin, *Comparisons of Indefinite Self-Association Models*, **Chem. Rev.**, 96(8) (1996) 3043–3064.
- [19] A. O. Moughton and R. K. O'Reilly, *Using Metallo-Supramolecular Block Copolymers for the Synthesis of Higher Order Nanostructured Assemblies*, **Macromol. Rapid Commun.**, 31 (2010) 37–52.
- [20] J.-M. Lehn, *Supramolecular polymer chemistry—scope and perspectives*, **Poly. Inter.**, 51 (2002) 825–839.
- [21] S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, S. J. Rowan and A. Healable, *Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π – π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 132(34) (2010) 12051–12058.
- [22] G. Brinke, J. Ruokolainen and O. Ikkala, *Supramolecular materials based on hydrogen-bonded polymers*, *Hydrogen Bonded Polymers Book Series: Adv. in Poly. Science*, 207 (2007) 113–177.
- [23] J. R. Fredericks, A. D. Hamilton, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Lehn, J.-M., Ed.; Pergamon: New York, 1996.
- [24] S. Schmatloch, M. F. Gonzalez and U. S. Schubert, *Metallo-Supramolecular Diethylene Glycol:Water-Soluble Reversible Polymers*, **Macromol. Rapid Commun.**, 23 (2002) 957–961.
- [25] H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M.E.L. Wouters and U.S. Schubert, *High molecular weight supramolecular polymers containing both terpyridine metal complexes and ureidopyrimidinone quadruple hydrogen-bonding units in the main chain*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 2913–2921.
- [26] R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballester, M. Grune, F. Wurthner, *Fluorescent supramolecular polymers: Metal directed self-assembly of perylene bisimide building blocks*, **Macromolecules**, 38 (2005) 1315–1325.
- [27] G. R. Newkome, R. Guthrie and F. Cardullo, *Supramolecular Chemistry of Cascade Polymers Construction, Molecular Inclusion, and Inorganic Connectivity*, **Mac. Symp.**, 98 (1995) 467–474.
- [28] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, Q. R. An and T. Salditt, *Terpyridine metal complexes as building blocks for supramolecular assemblies and polymers: Thermal stabilities and thin film preparation*, **J. of Inc. Phen. and Macrocyc. Chem.**, 35 (1999) 35–43.
- [29] U.S. Schubert, S. Schmatloch, A. A. Precup, *Access to supramolecular polymers: Large scale synthesis of 4'-chloro-2,2': 6',2''-terpyridine and an application to poly(propylene oxide) telechelics*, **Design. Mon. and Poly.**, 5 (2002) 211–221.
- [30] H. Hofmeier, A. El-ghayoury, A.P.H.J. Schenning, U.S. Schubert, *New supramolecular polymers containing both terpyridine metal complexes and quadruple hydrogen bonding units*, **Chem. Commun.**, 3 (2004) 318–319.
- [31] M. E. Cates, *Reptation of living polymers: Dynamics of entangle polymers in the presence of reversible chain-scission reactions*, **Macromolecules**, 20 (1987) 2289–2296.

- [32] S. Schmatloch, U.S. Schubert, *Engineering with metallo-supramolecular polymers: Linear coordination polymers and Networks*, **Mac. Symp., 4th Int. Symp. on Polyconden.**, 199 (2003) 483-497.
- [33] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Mengers, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2 ed., Wiley-Interscience New York, 1985.
- [34] H.-J. Schneider and A. Yatsimirski, *Principles and Methods of Supramolecular Chemistry* John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2000.
- [35] J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2000.
- [36] V. M. Bhatnagar, *Clathrates of urea and thiourea*, **J. of Struc. Chem.**, 8(3) (1967) 513-529.
- [37] L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti and N. Zaccheroni, *Luminescent chemosensors for transition metal ions*, **Coord. Chem. Rev.**, 205 (2000) 59-83.
- [38] D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 2537-2574.
- [39] J. D. Watson and F. H. Crick, *Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid*, **Nature** 171 (1953) 737-738.
- [40] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier Science, Oxford, 1996.
- [41] C. Schäfer, B. Decker, M. Letzel, F. Novara, R. Eckel, R. Ros, D. Anselmetti and J. Mattay, *On the way to supramolecular photochemistry at the single-molecule level*, **Pure Appl. Chem.**, 8/12 (2006), 2247-2259.
- [42] D. M. Smilgies and D. R. Blasini, *Indexation scheme for oriented molecular thin films studied with grazing-incidence reciprocal-space mapping*, **J. of Appl. Crystallog.**, 40 (2007) 716-718.
- [43] C. Ott, J. M. Kranenburg, C. G. Sanchez, S. Hoeppener, D. Wouters and U. S. Schubert, *Supramolecular Assembly via Noncovalent Metal Coordination Chemistry: Synthesis, Characterization, and Elastic Properties*, **Macromolecules**, 42 (6) (2009) 2177-2183.
- [44] A. O. Moughtony, J. P. Patterson and R. K. O'Reilly, *Reversible morphological switching of nanostructures in solutions*, **Chem. Comm.**, 47 (2011) 355-357.
- [45] W. J. Schutte, M. S. Rehbach, J. H. Sluyters, *Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution*, **J. Phys. Chem.**, 97 (1993) 6069-6073.
- [46] I. Paraschiv, M. Giesbers, B. van Lagen, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter, *H-Bond-Stabilized Triphenylene-Based Columnar Discotic Liquid Crystals*, **Chem. Mater.**, 18 (2006) 968-974.

- [47] R. Hoogenboom, P.R. Andres, G. Kickelbick and U.S. Schubert, *Synthesis of an isocyanate-functionalized terpyridine as building block for metallo-supramolecular polymers*, **Synlett**, 10 (2004) 1779-1783.
- [48] S. Koytepe, S. Erdogan, T. Seckin, *Synthesis of Polyimide From 5,5 - Bis(Bromomethyl)-2,2 :6 ,2 -Terpyridine And Investigation of The Polymer Sorption Behavior Towards Some Metal Ions*, **J. of Hazar. Mater.** 162(2-3) (2009) 695-702.
- [49] Brammer L., *Developments in inorganic crystal engineering*, **Chem. Soc. Rev.**, 33 (2004) 476-489.
- [50] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Reticular Chemistry - Present and Future Prospects-Introduction*, **J. Solid State Chem.**, 178 (2005) v-vi.
- [51] P. K. Iyer, J. B. Beck, C. Weder and S. J. Rowan, *Synthesis and optical properties of metallo-supramolecular polymers*, **Chem. Comm.**, (2005) 319-321.
- [52] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, and Co., *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks*, **Acc. Chem. Res.** 34 (2001) 319-330.
- [53] H. Zeng, C. Liu, M. Kira and Y. Segawa, *Excimer like emission of a novel σ – π alternating polymer with ,2' bipyridyl in the backbones*, **J. of Physics B: Atomic, Mol. and Opt. Physics**, 32 (1999) L225–L230.
- [54] H. Z. DOĞAN, “*Fenanolin ve bipyridin türevlerinin sentezi ve metal kompleksleri*”, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Türkiye, 2006.
- [55] G. W. V. Cave and C. L. Raston , *Efficient synthesis of pyridines via a sequential solventless aldol condensation and Michael addition*, **J. Chem. Soc., Perkin Trans.** 1(2001) 3258-3264.
- [56] A. İkizler, *Heterohalkalı Bileşikler*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları, Trabzon, 1984.
- [57] R. Ün, *Halkalı Organik Bileşikler*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1976.
- [58] B. Altural, *Organik Kimyada Reaksiyon Mekanizmaları*, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, 1997.
- [59] F.A. Carey and R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., Part A: Structures and Mechanisms*, Plenum Pres, New York, 1993.
- [60] U.S. Schubert and C. Eschbaumer, *Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes: Towards Metallo-supramolecular Polymers*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 4 (2002) 2892-2926.
- [61] C. Kaes, A. Katz and M.W. Hosseini, *Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 3553-3590.
- [62] C. Janiak, S. Deblon, H.P. Wu, M.J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski and P. Mayer, *Modified Bipyridines: 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridine Metal*

- Complexes Assembled into Multidimensional Networks via Hydrogen Bonding and π - π Stacking Interactions*, **Eur. J. Inorg Chem.**, (1999) 1507-1521.
- [63] U. S. Schubert, O. Nuyken, G. Hochwimmer, *Polymers with metal binding units: bipyridine and terpyridine containing polyoxasolines*, **Pure and Appl. Chem. A**, 37 (2000) 645-658.
- [64] D. G. Kurth, *Metallo-supramolecular modules as a paradigm for materials science*, **Sci. Technol. Adv. Mater.**, 9 (2008) 14103-14128.
- [65] G. Chelucci and R. P. Thummel, *Chiral 2,2'-Bipyridines, 1,10-Phenanthrolines and 2,2':6',2''terpyridines: Syntheses and Applications in Asymmetric Homogeneous Catalysis*, **Chem. Rev.**, 102 (2002) 3129-3170.
- [66] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hienb and P. R. Andres, *4'-Functionalized 2,2':6',2'' terpyridines as building blocks for supramolecular Chemistry and nanoscience*, **Tetrahedron Lett.**, 42 (2001) 4705-4707.
- [67] B. G. G. Lohmeijer and U. S. Schubert, *Playing lego with macromolecules: Design, synthesis and self-organisation with metal complexes*, **J. of Poly. Sciences**, 41 (2003) 1413-1427.
- [68] R. Shunmugam, G. J. Gabriel, K. A. Aamer and G. N. Tew, *Metal-ligand containing polymers: Terpyridine as the supramolecular unit*, **Macromol. Rapid Commun.**, 31 (2010) 784-793.
- [69] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hienb and P. R. Andres, *4'-Functionalized 2,2':6',2''-terpyridines as building blocks for supramolecular chemistry and nanoscience*, **Tetrahedron Lett.**, 42 (2001) 4705-4707.
- [70] R. Dobrawa, P. Ballester and F. Würthner, *Metal-containing and Metallo-supramolecular Polymers and Materials*; ACS Symposium Series 928; Washington, DC; 2006.
- [71] S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, M. W. M. Fijten and U. S. Schubert, *A High-Throughput Approach towards Tailor-Made Water-Soluble Metallo-Supramolecular Polymers*, **Macromol. Rapid Commun.**, 25 (2004) 321-325.
- [72] J. B. Beck, J. M. Ineman, and S. J. Rowan, *Metal/Ligand-Induced Formation of Metallo-Supramolecular Polymers*, **Macromolecules**, 38 (12) (2005) 5060-5068.
- [73] U. S. Schubert, O. Hien, C. Eschbaumer, *Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards 2,2':6',2''-terpyridine-based oligomers*, **Macromol. Rapid Commun.**, 21 (2000) 1156-1161.
- [74] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitapevi, Ankara. 1993.
- [75] B. Arkles and I. K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 20, Wiley New York 1982.

- [76] M. Burnworth, S. J. Rowan, and C. Weder, *Structure–Property Relationships in Metallosupramolecular Poly(p-xylylene)s*, **Macromolecules**, 45(1) (2012) 126–132.
- [77] C. M. Ollagnier, D. Nolan, C. M. Fitchett and S. M. Draper, [Ru(3- pyridyl-40-terpy)2]2+ as a metallo-ligand – Adding to the complexity of supramolecular polymers, **Inorg. Chem. Commun.**, 10 (2007) 1045–1048.
- [78] K. A. Aamer and G. N. Tew, *Supramolecular Polymers Containing Terpyridine- Metal Complexes in the Side Chain*, **Macromolecules**, 40 (2007) 2737-2744.
- [79] F. S. Han, M. Higuchi and D. G. Kurth, *Metallo-Supramolecular Polymers Based on Functionalized Bis-terpyridines as Novel Electrochromic Materials*, **Adv. Mater.**, 19 (2007) 3928–3931.
- [80] L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin, J.-P. Bourgoin,, *Disulfide- and Thiol-Incorporating Copper Catenanes: Synthesis, Deposition onto Gold, and Surface Studies*, **Chem. Eur. J.**, 8 (2002) 2153-2162.
- [81] A. Wild, F. Schlutter, G. M. Pavlov, C. Friebe, G. Festag, A. Winter, M. D. Hager and V. Cimrova, *Ulrich S. Schubert, p-Conjugated Donor and Donor–Acceptor Metallo-Polymers*, **Macromol. Rapid Commun.**, 31 (2010) 868–874.
- [82] J. R. Kumpfer, J. Jin and S. J. Rowan, *Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers*, **J. Mater. Chem.**, 20 (2010) 145-151.
- [83] T. Gündüz, "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [84] B. Baysal, *Polimer Kimyası*. Orta Doğu Teknik Üniv. Basımevi, Ankara.1994.
- [85] H. R. Kricheldorf, O. Nuyken and G. swift, *Handbook of polymer synthesis*, Marcel Dekker, New York, 2005.
- [86] U.S. Schubert and C. Eschbaumer, *Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes: Towards Metallosupramolecular Polymers*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (2002) 2892-2926.
- [87] A. D. Ievins, A. O. Moughton and R. K. O'Reilly, *Synthesis of Hollow Responsive Functional Nanocages Using a Metal–Ligand Complexation Strategy*, **Macromolecules**, 14(10) (2008) 3571–3578.
- [88] J.W. Dodd, K.H. Tonge, B.R. Currell, *Thermal Methods*. John Willey and Sons, Great Britain. 1987.
- [89] M.I. Pope, M.D. Judd, *Differential Thermal Analysis*, Heyden-Son Ltd. Great Britain. 1980.
- [90] C.J. Keattch, D. Dollimore, *An Introduction To Thermogravimetriy*, 2nd Ed. Whitefriars Press Ltd. U.K. 1975.
- [91] S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, A. S. Alexeev, H. Hofmeier and U. S. Schubert, *Soluble High-Molecular-Mass Poly(ethylene oxide)s via Self-Organization*, **Macromolecules**, 36 (26) (2003) 9943–9949.

7. ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Siirt'te doğan Maruf Hurşit DEMİREL, ilk ve orta öğrenimini Siirt Özel Ufuk İlköğretim Okulunda tamamlamıştır. 2005 yılında Siirt Atatürk Anadolu Lisesini bitirmiştir. 2006 yerleştirildiği İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2010 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamlamıştır. Aynı yıl Yüksek Lisans eğitime başlayan Demirel, 2011 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak atanmıştır. Halen aynı üniversitede görevine devam etmektedir.