

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**IŞIK DUYARLI GRUPLAR İÇEREN BAZI VİNİL
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE IŞIĞA KARŞI
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Gülşah YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman:Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

IŞIK DUYARLI GRUPLAR İÇEREN BAZI VİNİL POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE IŞIĞA KARŞI DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gülşah YILMAZ
(091117109)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.12.2014

Tezin Savunulduğu Tarih : 12.12.2014

Tez Danışmanı :

Diğer Juri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ

Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN

ELAZIĞ-2014

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, destek ve hoşgörüsü ile her zaman yanımda olan ve çalışmaktan onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım ve tüm eğitimim süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye, Arş. Gör. Demet COŞKUN'a , Arş.Gör. Fatih BİRYAN'a ve Kimya Bölümünde bana emeği geçen tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarına FÜBAP-2028 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine ayrıca teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecim boyunca her zaman yanımda olan çok değerli dostlarım, Yrd. Doç. Dr. Feride BEZGİN ve Yrd. Doç. Dr. Güzin PIHTILI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Beni büyük fedakarlıklarla bugünlere getiren, yaşamımın her anında yanımda olan ve evlatları olmaktan gurur duyduğum, annem Yasemin BULUT ve babam Hasan GÜLTEN'e ayrıca kardeşlerim Ömer ve Süleyman'a en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Benden destek ve ilgilerini esirgemeyen hayat arkadaşım Muhammet'e ve dünyaya geldiği andan itibaren bir gülümsemesiyle bana dünyaları veren biricik kızım Alya'ya ne kadar teşekkür etsem azdır.

Gülşah YILMAZ

Elazığ – 2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi	1
1.2. Işık Duyarlı Polimerler	3
1.2.1. Kalkonlar Hakkında Genel Bilgiler	5
1.2.2. Azobenzen Hakkında Genel Bilgiler	6
1.3. Literatür Çalışmaları	8
1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	11
1.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	12
1.5.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi.....	13
1.5.1.1. Monomerler	13
1.5.1.2. ATRP Başlatıcıları.....	14
1.5.1.3. Katalizör/Ligant.....	15
1.5.1.4. Çözücü	16
1.5.1.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	16
1.5.1.6. Molekül Ağırlık Dağılımı	16
1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	17
1.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	18
1.8. Diazolama Reaksiyonu	19
1.9. Kenetlenme Reaksiyonu	20
2. MATERYAL METOD.....	23
2.1. Kullanılan Araç ve Cihazlar	23
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
2.3. Deneysel Kısım.....	24
2.3.1. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon Sentezi (A)	24

2.3.2.	(2E)-1-(1-benzofuran-2-yl)-3-(4-hidroksyphenyl)prop-2-en-1-on (Kalkon 1) Sentezi.....	25
2.3.3.	(E)-4-(3(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl-2-bromopropanoate'un (Kalkon 2) Sentezi	25
2.3.4.	(E)-4-(3-(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl methacrylate'in (Kalkon 3) Sentezi	25
2.3.5.	Diazolama Reaksiyonu	26
2.3.6.	Fenolle Kenetleme Reaksiyonu ile (E)-1-(4((4-hidroksyphenyl) diazenyl) phenyl) ethanone' un (Azo 1) Sentezi.....	26
2.3.7.	(E)-4-((4-acetylphenyl)diazenyl)phenyl-2-bromopropanoate'in (Azo 2) Sentezi	27
2.3.8.	(E)-4-((4-acetylphenyl) diazenyl)phenyl methacrylate'in (Azo 3) Sentezi..	27
2.3.9.	Kalkon 2 Uç Gruplu Polimerin ATRP Yöntemiyle Sentezi.....	28
2.3.10.	ATRP Yöntemiyle Metil Metakrilattan Homopolimer Sentezi.....	28
2.3.11.	ATRP Yöntemiyle Kalkon 3 Monomeri ve Metil Metakrilat Makrobaşılatıcısıyla Diblok Kopolimer (Kalkon Diblok Kopolimer) Sentezi.	29
2.3.12.	ATRP Yöntemiyle Azo Monomeri ve Metil Metakrilat Makrobaşılatıcısıyla Diblok (Azo Diblok KoPolimer) Kopolimer Sentezi	30
2.3.13.	Kalkon 2 Uç Gruplu Polimerin UV Işığına Karşı Davranışının İncelenmesi	30
2.3.14.	Kalkon Diblok Kopolimerinin UV Işığına Karşı Davranışının İncelenmesi	31
2.3.15.	Azo Diblok Kopolimerin UV Işığına Karşı Davranışının İncelenmesi.....	32
3.	BULGULAR.....	34
3.1.	(2E)-1-(1-benzofuran-2-yl)-3-(4-hidroksyphenyl)prop-2-en-1-on (Kalkon 1) ' un Karakterizasyonu	35
3.2.	(E)-4-(3(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl-2-bromopropanoate'un (Kalkon 2) Karakterizasyonu.....	36
3.3.	(E)-4-(3-(benzofuran -2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl methacrylate'in (Kalkon 3) Karakterizasyonu.....	38
3.4.	(E)-1-(4 ((4-hidroksyphenyl) diazenyl) phenyl) ethanone' un (Azo 1) Karakterizasyonu	40
3.5.	(E)-4-((4-acetylphenyl) diazenyl) phenyl-2-bromopropanoate' in (Azo 2) Karakterizasyonu	41

3.6.	(E)-4-((4-acetylphenyl) diazenyl)phenyl methacrylate' ın (Azo 3)	
	Karakterizasyonu	43
3.7.	PMMA'nın Karakterizasyonu	45
3.8.	Kalkon Uç Gruplu Polimerin Karakterizasyonu.....	47
3.9.	Kalkon Diblok Kopolimerin Karakterizasyonu.....	48
3.10.	Azo Diblok Kopolimerin Karakterizasyonu	55
3.11.	Kalkon Diblok Kopolimerin Dielektrik Ölçümü.....	60
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	63
	KAYNAKLAR.....	67
	ÖZGEÇMİŞ	77

ÖZET

Bu çalışmada, ışık duyarlı gruplar olarak α,β -doymamış karbonil (kalkonlar) ve azobenzen içeren bileşikler sentezlendi. Bu yapılardan da vinil polimerlerinin uç gruplarını ve yan dallarını oluşturacak şekilde ATRP yöntemiyle polimerler sentezlendi. Yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Sentezlenen bu polimerlerden bazılarının görünür ve ultraviyole ışığa karşı davranışları incelendi. IR spektrumunda kalkonlardaki $-\text{C}=\text{C}-$ bölgesinde azalma, ester karbonilinde de kayma gözlemlenmiştir. Azobenzen yapısında ışık etkisiyle cis - trans dönüşümü UV'deki absorbands değerindeki kaymayla gözlenmiştir. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü. Kopolimerlerin polidispersiteleri sırasıyla 1.05 ve 1.31 olarak bulundu. Sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak polimerlerin dielektrik davranışları incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi. Camsı geçiş sıcaklığında kopolimerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı ,artan frekansla azaldığı görüldü.Kopolimerin kapasitans değerlerinin artan frekansla önce arttığı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabitlendiği görüldü. Kopolimerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Dielektrik Özellikler; Kalkon, Azobenzen, Işık Duyarlı Polimer, Fotodimerleşme,

SUMMARY

SYNTHESIS OF SOME VINYL POLYMERS CONTAINING LIGHT-SENSITIVE GROUPS AND INVESTIGATION OF BEHAVIOR AGAINST THE LIGHT

In this study, compounds containing α , β - unsaturated carbonyl compounds (chalcones) and azo groups as the light sensitive groups were synthesized. The polymers were prepared by ATRP method manner to form the end groups and side branch of the vinyl polymer from above mentioned structures. The FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR techniques were used for characterization of the structures. Their behaviors against ultraviolet light for some of these polymers were examined. The decrease in intensity of the -C=C- band and the shift in the ester carbonyl band of chalcones in the IR spectrum were observed. The conversion of cis-trans in the azobenzene structure with light effect was observed by shift in UV absorbance value. The average molecular weights and polydispersities were measured by GPC technique. The polydispersities of the copolymers were found as 1.05 and 1.31, respectively. The dielectric behaviors of polymers were examined as a function of temperature and frequency. The results were associated with the structures. In region of glass transition temperature of the copolymer while the dielectric loss values increased rapidly with increasing temperature, they decreased with increasing frequency. The capacitance values of the copolymers increasing with frequency, after passing through first a maximum they decreased, and they were fixed at a high frequencies. The dielectric constant and dielectric loss values of the copolymer decreased first with increasing frequency, then they remained by unchanging.

Key words: Atom Transfer Radical Polymerization, Dielectric Properties, Chalcone, Azobenzene, Photodimerization, Light -Sensitive Polymers

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Örnek kromofor yapıları	3
Şekil 1.2. Kalkonun temel yapısı	5
Şekil 1.3. Azo aromatiklerin izomerizasyonu	7
Şekil 1.4. ATRP' nin mekanizması	12
Şekil 1.5. ATRP başlatıcıları.....	14
Şekil 1.6. Diazolama reaksiyon mekanizması.....	20
Şekil 1.7. Azo kenetleme reaksiyonu mekanizması.....	21
Şekil 2.1. A maddesinin sentez reaksiyonu.....	24
Şekil 2.2. Kalkon 1 maddesinin sentez reaksiyonu.....	25
Şekil 2.3. Kalkon 2 ve Kalkon 3 maddelerinin sentez reaksiyonu.....	26
Şekil 2.4 Azo 1, Azo 2, Azo 3 maddelerinin sentez reaksiyonu	27
Şekil 2.5 Kalkon uç gruplu polimerin yapısı.....	28
Şekil 2.6 Kalkon diblok kopolimerin yapısı.....	29
Şekil 2.7. Azo diblok kopolimerin yapısı.....	30
Şekil 2.8 Kalkon uç gruplu polimerin UV ışıkla etkileşiminden sonraki yapısı.....	31
Şekil 2.9. Kalkon diblok kopolimerin UV ışıkla etkileşiminden sonraki yapısı.....	32
Şekil 2.10. Azo diblok kopolimerin UV ışıkla etkileşiminden sonraki yapısı (Cis yapının oluşumu)	33
Şekil 3.1. Kalkon 1' in IR spektrumu	35
Şekil 3.2. Kalkon 2' nin IR spektrumu	36
Şekil 3.3. Kalkon 2' nin ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 3.4. Kalkon 3' ün IR spektrumu	38
Şekil 3.5. Kalkon 3' ün ¹ H-NMR spektrumu	39
Şekil 3.6. Azo 1' in IR spektrumu	40
Şekil 3.7. Azo 2' nin IR spektrumu	41
Şekil 3.8. Azo 2' nin ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 3.9. Azo 3' ün IR spektrumu	43
Şekil 3.10. Azo 3' ün ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 3.11. PMMA' ın IR spektrumu	45

Şekil 3.12. PMMA'ın GPC spektrumu.....	46
Şekil 3.13. Kalkon uç gruplu polimerin IR spektrumu	47
Şekil 3.14. Kalkon uç gruplu polimerin UV-vis ışığına karşı davranışının UV görüntüsü (a; İlk hal, b; 24 saat sonraki hali)	48
Şekil 3.15. Kalkon diblok kopolimerinin IR spektrumu	49
Şekil 3.16. Kalkon diblok kopolimer' in GPC spektrumu.....	50
Şekil 3.17. Kalkon diblok kopolimer' in ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.18. Kalkon diblok kopolimer' in ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 3.19. a)Kalkon diblok kopolimerin UV-vis ışığına karşı davranışının UV görüntüsü (a; İlk hal, b; 1 saat sonraki hali, c; 3 saat sonraki hali, d; 12 saat tutulduktan sonraki hali)	54
Şekil 3.20. a) Kalkon diblok kopolimerin UV-vis ışığına karşı davranışının IR görüntüsü (a; İlk hali, b; 6 saat sonraki hali, c; 24 saat sonraki hali)	54
Şekil 3.21. Azo diblok kopolimerinin IR spektrumu	55
Şekil 3.22. Azo diblok kopolimerin GPC spektrumu.....	56
Şekil 3.23. Azo diblok kopolimerin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.24. Azo diblok kopolimerin ¹³ C-NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.25. Azo diblok kopolimerin UV-vis ışığına karşı davranışının UV görüntüsü (a; İlk hali, b; 24 saat UV-vis ışığına tutulduktan sonraki hali ve c; 6 saat güneş ışığına tutulduktan sonraki hali)	60
Şekil 3.26. Kalkon diblok kopolimer' inin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafığı.....	60
Şekil 3.27. Kalkon diblok kopolimer' inin dielektrik sabitlerinin sıcaklık ile değişim grafığı.....	61
Şekil 3.28. Kalkon diblok kopolimer' inin dielektrik kaybının frekans ile değişim grafığı	61
Şekil 3.29. Kalkon diblok kopolimer' inin dielektrik kaybının sıcaklık ile değişim grafığı	62
Şekil 4.1. Kalkon diblok kopolimerin; a) ilk hali, b) UV-vis ışığı altında 6 saat tutulduktan sonra, c) UV-vis ışığı altında 24 saat tutulduktan sonraki halinin IR spektrumu	65

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Dalga boylarına göre tamamlayıcı ve gerçek renkler	3
Tablo 3.1. Kalkon 1' in IR spektrum sonuçları.....	35
Tablo 3.2. Kalkon 2' nin IR spektrum sonuçları.....	36
Tablo 3.3. Kalkon 2' nin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	37
Tablo 3.4. Kalkon 3' ün IR spektrum sonuçları.....	38
Tablo 3.5. Kalkon 3' ün ¹ H-NMR spektrum sonuçları	39
Tablo 3.6. Azo 1' in IR spektrum sonuçları.....	40
Tablo 3.7. Azo 2' nin IR spektrum sonuçları.....	41
Tablo 3.8. Azo 2' nin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	42
Tablo 3.9. Azo 3' ün IR spektrum sonuçları	43
Tablo 3.10. Azo 3' ün ¹ H-NMR spektrum sonuçları	44
Tablo 3.11. PMMA' in IR spektrum sonuçları	45
Tablo 3.12. PMMA' in GPC sonuçları	46
Tablo 3.13. Kalkon uç gruplu polimerin IR spektrum sonuçları	47
Tablo 3.14. Kalkon diblok kopolimerinin IR spektrum sonuçları.....	49
Tablo 3.15. Kalkon diblok kopolimer' in GPC sonuçları	50
Tablo 3.16. Kalkon diblok kopolimer' in ¹ H-NMR spektrum sonuçları	51
Tablo 3.17. Kalkon diblok kopolimer' in ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	53
Tablo 3.18. Azo diblok kopolimerinin IR spektrum sonuçları.....	56
Tablo 3.19. Azo diblok kopolimerin GPC sonuçları	56
Tablo 3.20. Azo diblok kopolimerin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	57
Tablo 3.21. Azo diblok kopolimerin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

E_a	: Aktivasyon enerjisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
IR	: İnfrared spektrumu
M_n	: Sayıca ortalama mol kütlesi
M_w	: Kütlece ortalama mol kütlesi
NMR	: Nükleer magnetik rezonans spektrumu
°C	: Santigrat derece sıcaklığı
R	: Alkil grubu
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
HI	: Heterojenlik indisi
°K	: Kelvin sıcaklığı

1.GİRİŞ

Kimyanın en önemli alanlarından biri polimer kimyasıdır. 1800’lü yıllarda organik kimya canlı varlıklardan elde edilen bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmış ve bu tanım 1900’lü yıllara kadar kullanılmıştır. Kimyagerler o zamanlarda rastgele yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlemişlerdir. 1850 yılından sonra bu konudaki araştırmalar gelişmiş ve birçok yeni polimer türü de sentezlenmeye başlanmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin birçoğunun canlı varlıklarla bir bağlantısının olduğu tespit edilmiş ve bu durum gelecekteki çalışmalara yön vermiştir. Bu alanın öncüsü 1953 yılında Nobel ödülünü alan ünlü Alman kimyager Herman Stauding’dir. 1926 yılında Staudinger selüloz ve proteinlerin bir makromolekül olduğunu ileri sürmüş ve polistireni sentezlemiştir [1]. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarları da endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [2]. Polimerlerin çıkış maddesine monomer denir. Polimer zincirindeki her bir monomer birimi “mer” olarak adlandırılır. Bir polimer zincirindeki mer sayısı en az iki en çok sonsuz olabilir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla polimerler oluşur. Polimerlerin molekül ağırlıkları binlerden milyonlara kadar değişebilmektedir. Hızla ilerleyen bilim sayesinde şimdiye kadar sentezlenmiş binlerce polimere hergün yenileri eklenmektedir. Günlük hayatımızda polimerik malzemeler çok fazla önem arz etmektedir. Yapılarında heteroatom bulunduran halkalı bileşikler ve türevlerinin günümüzde önemi çok büyüktür. Bunun sebebi gerek ziraat gerek tıp alanı olsun bir çok yerde kullanılabilmesidir. Bu yapılar biyolojik aktiviteye sahip polifonksiyonel bileşiklerdir.

1.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Işığı boşlukta dalgalar halinde yayılan bir enerji şekli olarak tanımlamamız mümkündür. Burada sözü edilen ışık magnetik alan bileşeni de olan ışıktır. Yani elektromanyetik olan ışıktır. Işık dalga boyu veya frekansla belirlenir. Elektromanyetik ışın foton denilen enerji paketleri halindedir. Yani taneciklidir. Elektromanyetik ışığın enerjisi frekans ve dalga sayısı ile doğru, dalga boyu ile de ters orantılıdır.

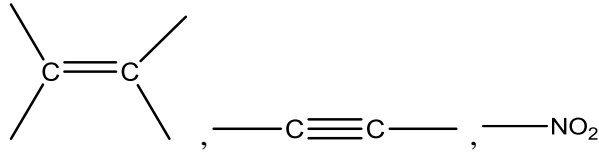
Organik analizlerde organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisinden oldukça fazla faydalanılır. Dalga boyları 100-800 nm arasında ışınların kullanıldığı spektroskopi UV-vis spektroskopisidir. 100-400 nm arası ultraviyole, 400-800 nm arası görünür bölgedir. Bu bölgeye düşen ışınların enerjisi 40-300 kkal/mol arasındadır. Bu büyüklükteki enerji molekülün temel hal orbitallerindeki elektronların uyarılmasına yani uyarılmış hal orbitallerine geçmesine neden olur. Bu olaya elektronik geçiş denir. Molekül orbitalleri σ , π ve n orbitalleridir. σ , π orbitallerinin bağ yapmayan şekilleri de vardır. Bunlara anti bağ orbitalleri denir [3]. Bunlar yüksek enerjili orbitallerdir. Molekül orbitallerden n orbitalleri bağ yapmayan elektron çifti taşıyan moleküllerde görülür [3]. Molekül orbitallerinin enerji düzeyleri σ , π , n , π^* ve σ^* sırasıyla artar. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri yüksek enerjili geçişlerdir. Bu geçişlere karşı gelen dalga boyları genellikle 200 nm'nin altındadır ve genel olarak kullanılan UV cihazları tarafından kaydedilmezler. Ancak havasız ortamlarda çalışan spektrofotometreler tarafından kaydedilir. Bu durumda düşük enerjili geçişler olan $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri karakteristiktir. Bunlardan ilk ikisinin ihtimali düşük olduğundan enerjileri oldukça azdır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin ihtimali daha yüksek olduğundan şiddetleri daha fazladır. Çoğu zaman izole çift bağdaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin dalga boyu 200 nm'nin altına düşer. Ancak bir çift bağ başka bir çift bağla konjuge durumdaysa absorpsiyon 200 nm'nin üzerinde olur. Konjuge çift bağ sayısı arttıkça $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi düşer dalga boyu artar. Konjuge çift bağ durumunda rezonansla π elektronları daha oynak hale gelmektedir. Her enerji seviyesinde çok sayıda alt enerji seviyesi bulunduğu için UV ve görünür bölge spektrumları yayvan pikler halindedir. Böyle yayvan piklerin maksimumlarına karşı gelen dalga boyları verilir.

Görünür bölgede absorpsiyon yapan bileşikler renkli görünürler. Soğurulan dalga boyuna denk gelen renk değil de bunun tamamlayıcısı renk görülür. Tablo 1.1' de dalga boylarına göre renk ve tamamlayıcı renk verilmiştir.

Tablo 1.1. Dalga boylarına göre tamamlayıcı ve gerçek renkler

Dalga boyu (nm)	Renk	Tamamlayıcı renk
400-424	Mor	Yeşil-Sarı
424-491	Mavi	Sarı
491-570	Yeşil	Kırmızı
570-585	Sarı	Mavi
585-647	Portakal	Yeşil-Mavi
647-700	Kırmızı	Mavi

Herhangi bir molekülde , belli bir dalga boyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruba kromofor denir [3]. Kromoforlar renkli maddelerde renkliliğe sebep olan gruplardır. Bunlara örnekler Şekil 1.1’ de verilmiştir.



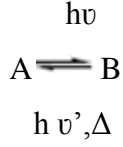
Şekil 1.1. Örnek kromofor yapıları

Işığı absorplamadığı halde kromofor grupların absorpladığı ışığın dalga boyunu daha büyük değerlere kaydıran gruplar da oksokrom gruplar denir[3]. Oksokrom gruplar kromofor yanında bulundukları zaman renge katkıda bulunurlar. Oksokrom gruplarda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi yoktur. Ancak $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi vardır. Juglon (Ceviz kabuğunda) , Lavson (Hint kınasında) , Karminik Asit (Kırmızı böcekte) gibi naftokinonlar ve antrakinonlar doğada bulunan çeşitli renk maddeleridir.

1.2. Işık Duyarlı Polimerler

Işık duyarlı polimerler ışık duyarlı fonksiyonel grup içeren polimerlerdir [4]. Işık duyarlı polimerler ışığa karşı konformasyonel değişme gösterirler. Böyle polimerler ışık enerjisini konformasyonda bir değişikliğe aktarabilen kromoforların bağlanmasıyla

oluşturulabilirler. Kromofor, izomerizasyon sırasında polimer zincirindeki bir konformasyonel değişmeye sebep olacak yeterlilikte bir özellik değişimi göstermelidir. Pek çok molekülün foto ışınlama altında termal veya fotokimyasal olarak başlangıç haline dönebilen diğer izomerlere dönüştürülebildiği bilinir:



Bu izomerizasyonlar fotoizomerizasyon olarak adlandırılır. İzomerizasyon olayı sırasında çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler kromoforlarda değişir. Böyle değişiklikleri oluşturmak için polimer zincirinin konformasyonel değişimini sağlayacak aşağıdaki karakteristik bir etkinin ortaya çıkması gerekir:

- (1) Geometrik yapıda bir değişme
- (2) Dipol momentinde bir değişme
- (3) Yüklerin ortaya çıkışı

Işık duyarlı fonksiyonel gruplara kalkonlar gibi α,β -doymamış karbonil yapıları [5], shift bazları gibi azometin grubu [6], substitue kumarin grubu [7], azo grubu, spirobenzopiran grubu, triaril metan [8] grubu gibi gruplar örnek olarak verilebilir. Bu gruplardan kalkonlar $\pi+\pi$ katılmasıyla foto çapraz bağlanma oluştururken, substitue kumarinler fluoresans özellik gösterirler. Azometin grubu da çapraz bağlanmaya sebep olur. Diğer üç grup ise ışığın türüne (dalga boyuna) bağlı olarak tersinir davranış gösterirler.

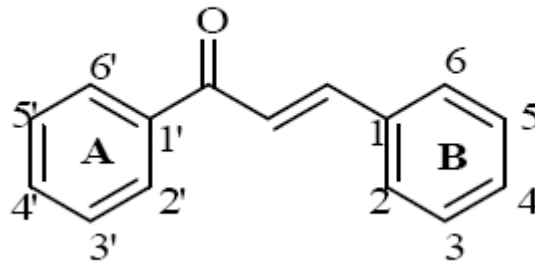
Işığa duyarlı polimer malzemelerin ışın kaynağının türüne göre uğradığı kimyasal tepkimelere ve organik çözücülerde çözünebilen ve çözülmeyen hale gelmesi dikkate alınarak negatif ve pozitif ışığa duyarlı malzemelere ayrılmaktadır. Işın etkisiyle çapraz bağlanabilen ince polimerik film ve kaplamalar, genellikle negatif ışığa duyarlı malzemelerdir. Çeşitli ışınların etkisiyle parçalanabilen ince film ve kaplamaların ise pozitif ışığa duyarlı malzeme oldukları bilinmektedir. Işın etkisi ile makromoleküllerde oluşabilen tepkimeler genelde çapraz bağlanma ve parçalanma tepkimeleri olarak bilinmektedir. Bu tepkimelerin başlamasında makromoleküllerin yapısı ve ışımaya duyarlı fonksiyonlu grupların polimer zincirinde dağılım şekli önemli rol oynamaktadır. Işığın etkisiyle polimer parçalanma, çapraz bağlanma gibi çevrilmelere uğramaktadır. Bu tepkimelerin hız oranları, kullanılan ışının yoğunluğu ve fonksiyonlu kromofor grupların türüne; C=O, C=C, NO₂, SO₂, R-Si, R-Sn vb. gruplara bağlı olarak değişebilmektedir.

Fenil grupları içeren polimerler ışığa daha dayanıklı iken, C=C içerenler fotokimyasal olarak çok kolaylıkla çapraz bağlanabilmektedirler [9-15].

Son yıllarda ışık duyarlı polimerlerin entegre devrelerde, baskı işlerinde, sıvı kristal ekranlarda, enerji takas malzemelerinde, foto kaydedicilerde, ileri mikro elektronikte, farmokolojide, lineer olmayan optik malzemelerde, kaplamada, boyacılıkta, kompakt disklerde, katot ışını tüpü gibi malzemelerde endüstriyel olarak kullanılması bu konudaki çalışmaları yoğunlaştırmıştır [16,17]. Mikro elektronik uygulamalarda submikron ölçülerde integral devreler kullanılmaktadır. Bu devrelerde kullanılan ışığa duyarlı polimer malzemelerin (rezistlerin) kalitesi, bu ölçüler küçüldükçe daha da önemli hale gelmektedir. Her geçen gün hızla ilerleyen teknolojiye paralel olarak ışık duyarlı polimerler üzerindeki çalışmalarda artmaktadır.

1.2.1.Kalkonlar Hakkında Genel Bilgiler

Bitkiler diğer canlılar tarafından sentezlenemeyen birçok bileşiği biyosentetik olarak sentezlemektedirler. İlaçların temeli de bilindiği gibi bitkisel kökenli olduğundan sentezlenen bu bileşikler ilaç yapımında etken maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Ancak bitkilerde bu etken maddelerin oldukça kısıtlı olmasından dolayı bu maddelerin türevlerinin sentetik olarak üretilme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Örneğin, Taksol, *Taxus brevifolia* Nutt.' ın (Taxaceae) kabuklarından elde edilen ve kuvvetli antikanser etkisi olan bir bileşiktir. 1 kg kuru ağaç kabuğundan 50-150 mg saf taksol elde edilmektedir [18]. Bitkilerin sentezledikleri bileşiklerin büyük kısmını oluşturan ve pek çok biyolojik aktiviteye sahip oldukları bilinen flavonoid ailesinin üyesi olan kalkonlar da geniş farmakolojik özelliklerinden dolayı son dönemlerde ilgi odağı haline gelmişlerdir [19,20]. Kalkon kelimesi 1,3-diarilprop-2-en-1-on karbon iskeleti bulunduran yapılardır.



Şekil 1.2. Kalkonun temel yapısı

Kalkon yapısındaki iki halkadan keton grubuna komsu olanı A simgesi ile gösterilir ve karbonlar numaralandırılırken üssü (') numaralar verilir. Diğer aromatik halka ise B ile simgelenir ve normal numaralandırma yapılır (Şekil 1.2.).

Kalkonlar ve türevleri fotokimyasal ve fotofiziksel davranışlarından dolayı organik ve tıpta oldukça önemli bir yere sahiptir. Yapılan çalışmalarda kalkonların; antibakteriyel [21], antisitma [22], antihelminitik, antiülser, antiviral [23], antiprotozoal, antiinflamatuvar [24], antitüberkuloz [25], antiinvasiv ve antifungal [26], antioksidant, antimalarial, antileishmanyal [27], antioksidan [28], iltihap kurutucu [29,30], ağrı kesici, ateş düşürücü [31], mikrop öldürücü [32], sitotoksik ve anti-HIV [33-35], antikanser [36-38], antitümör [39-43] özellikleri ortaya çıkmıştır. Kalkonlar aynı zamanda güneş kremlerinde, böcek ilaçlarında, ilaçlarda tatlandırıcı olarak da kullanılmaktadır [44].

Kalkonlar biyolojik aktivitelerinin yanı sıra floresans özelliklerinden dolayı da oldukça ilgi görmüştür [24]. Tıbbi tedavide kullanıldıkları kadar polimerlerde UV-absorbsiyon filtreleri olarak farklı türdeki optik materyallerde, yiyecek endüstrisinde, holografik kayıt teknolojileri gibi birçok uygulama alanında da kullanılırlar. Çift bağlara yada konjuge çift bağlara sahip moleküller ısı yada ışığın etkisiyle perisiklik reaksiyonlar verirler. Perisiklik reaksiyonlar da eski bağlar kopup yenileri oluşur ve bu olay eş zamanlı ve tek basamakta gerçekleşir. Kalkonlarda bu reaksiyonları yapıları gereği gerçekleştirmektedirler. Perisiklik reaksiyonlar da π bağlarının katılımıyla halkalı bir yapının ortaya çıkması ve tam tersi olarak da halkalı bir yapının ortaya çıkmasıdır [45].

1.2.2. Azobenzen Hakkında Genel Bilgiler

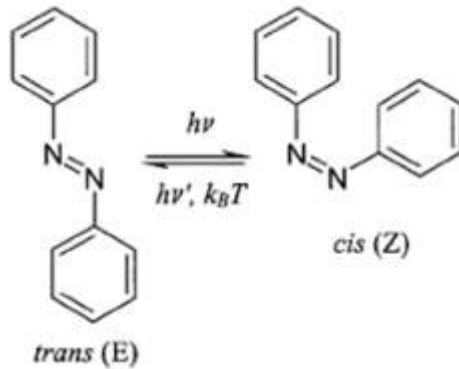
Endüstride kullanılan boyar maddelerin büyük bir çoğunluğu azo grubu boyar maddelerdir. Kükürt ve küpe boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyar maddelerin yapısında bulunan azo grubu sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür. Azo grubu yani $-N=N-$ içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris yada tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar [46]. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilmektedir. Günümüzde boyar maddeler sadece bir malzemenin boyanması amacıyla kullanılmazlar. Fonksiyonel boyalar, optik anahtarlar,

fotodiyotlar, fotovoltatik aygıtlar ve boya lazerleri olarak kullanılmakta ve fotodinamik tedavi, reprografi gibi birçok alanda da kendisine yer edinmişlerdir [47,48].

Birçok azo bileşiğinin temel molekülü olan azobenzen, birbirine -N=N- çift bağı ile bağlı iki fenil halkasından oluşur. Azobenzen ya da kısaca azo terimi azobenzen yapısıyla beraber fenil halkasında bir fonksiyonel grup içeren oldukça fazla sayıda molekül yerine kullanılır.

Azobenzen yapıları ışığı güçlü bir şekilde soğurma özelliğine sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde tekstil, basım ve matbaa, kimyasal ve ilaç endüstrisi olmak üzere birçok alanda renklendirici ve boya olarak kullanılmaktadırlar [88]. Azobenzen boyalar çok önemli fotoduyarlı maddelerdir. Bu yüzden elektrografi, lazerle yazdırma, hologram, organik p-n hetero eklemlili güneş pillerinin üretimi gibi birçok alanda kullanılırlar [49-55].

Azobenzenin en belirgin karakteristik özelliği tamamen tersinir fotoizomerizasyonudur. Azobenzenlerin ışık ile uyarılmaları hızlı ve etkin olarak molekülün yapısında değişikliğe sebep olur. Azobenzenin fotoizomerizasyon özelliği tüm optiksel yüzeylerin topoğrafya şablonun foto anahtarla olarak kullanılma yada kromoforların şekillendirilmesinde kullanılmasını sağlar. Azobenzenler kararlı olan trans ve yarı kararlı olan cis olmak üzere iki izomere sahiptirler. Azobenzenler foton soğurarak bu iki izomer arasında dönüşüm gösterirler. Birçoğu trans→cis izomerizasyonu yapar ve molekül sonradan tekrar termal olarak kararlı olduğu trans durumuna geçer. Azo bağı, azo aromatik bileşiklerin cis veya trans konumda bulunmalarına izin verir. Kromofor, maksimum soğurmanın gerçekleştiği dalga boyuna yakın bir ışıkla uyarıldığında, cis ve trans izomerler arasında oldukça hızlı bir tersinir dönüşüm gerçekleşir. Bu durum Şekil 1.3' de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Azo aromatiklerin izomerizasyonu

Azo benzen ve türevlerinin izomerizasyon mekanizması ile ilgili çalışmalar ilk defa 1955 yılında Wyman tarafından yapılmış, günümüze kadar da bir çok çalışma gerçekleşmiştir [56-65]. Azo aromatik bileşiklerden azo polimerler sentezlenebilmekte ve azo aromatik moleküller polimerik bileşikler kapsamında yer aldıklarında fotoizomerizasyonlarına bağlı oldukları makromoleküllerin fiziksel özelliklerini ve yapısını değiştirebilir [66]. Azo katkılı polimerler kolay üretimleri, düşük maliyetleri, emniyetli işlenebilmeleri, nispi ısı ve foto kararlılıklarından dolayı oldukça ilgi görmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı azobenzen ve türevleri son yıllarda optik anahtarlama, foto-depolama ve optik sensörler gibi alanlara uygulanabilen ışık duyarlı polimerlerin elde edilmesinde oldukça fazla kullanılmıştır [67,68].

1.3. Literatür Çalışmaları

P.M. Sivakumar ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada; Yüksek yoğunluklu polietilen, düşük yoğunlukta polietilen, polipropilen ve poliüretan ile kaplanmış bakteriler belirlenip, yüzeydeki kalkonun varlığı IR, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskobu ile belirlemişlerdir. Kaplı yüzeylerde bakterinin bağlanmasının oldukça az olduğunu kaydetmiş, bakterinin bağlanması poliüretan yüzeyinde en yüksek, yüksek yoğunluklu polietilen yüzeyinde en düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Yani kalkonların bakteri membranına zarar verdiğini ve antibakteriyel olduklarını görmüşlerdir [69].

K. Singha ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada; M-aminoacetanilide türevlerine dayalı çift bileşenler ve thiazolyl diazonium tuzlarından hazırlanan yeni disperse boyalar sentezlenmiştir. Sentezlenen bu boyaların kromosfor grup üzerindeki farklı substituentlere bağlı olarak farklı çözücülerdeki absorpsiyonlarının 495 ile 591 nm arasında değiştiği görülmüştür [70].

P. Selvam ve S.Nanjundan'ın 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada; Serbest radikal polimerizasyon guruplarına ve ışıqla çaprazbağlanabilen fonksiyonel gurplara sahip yeni monomerler ve bunlardan da trietil amin varlığında akrilokloridle birlikte amino kalkonlar sentezlemişlerdir. Polimerlerin yapıları UV, IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve polimerlerin birçok polar aprotik çözücülerde ve klorlu çözücülerde çözündüğünü, ancak alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda ve alkollerde çözünmediğini görmüşlerdir [71].

R. Divyesh ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; On yeni monoazo quinazolinone temelli reaktif boya sentezlemiştir. Sentezlenen boyar maddelerin yapısı elementel analiz ve spektroskopik metodlarla karakterize edilmiştir. Ayrıca bu boyar maddelerin antimikrobiyal aktivileri, kolorimetrik verileri, çözücü etkileri ve sertlik özellikleri araştırılmıştır [72].

D.H.Choi ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada; Metakrilik asit ile diepoksit bileşiğinin reaksiyonu ile ana zincirinde bir kalkon hidroksi grubu içeren yeni bir ışığa duyarlı oligomer sentezlemiştir. Yeni sentezlenmiş kalkon oligomerinin ışığa duyarlılığı UV ışınlarına maruz bırakılarak UV-vis emme ve infrared spektroskopisi kullanılarak yapılmış, UV ışını altında fotodimerleşme davranışı incelenmiştir [73].

D. Hyun Song ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada; Stilben bazlı azo boyalar sentezlendi ve bu boyalar kullanılarak poli (vinil alkol) polarize filmler hazırlandı. Sentezlenen boyaların spektral özelliklerinin, ikili halkadaki molekül içi hidrojen bağı ve amino grupları tarafından etkilendiği görüldü. Film üzerindeki boya moleküllerinin adsorpsiyonun temelde hidrojen bağı etkileşiminden kaynaklandığı görüldü. Daha sonra boya çözeltisine sodyum sülfat eklenerek boya anyonları arasındaki itme azaltıldı ve böylece filmler üzerinde polarizasyon derecesi artırıldı. Bu sayede polarize olan filmlerin optik özellikleri geliştirildi [74].

B.Hoo.Lee ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada; Spiropyran boyasıyla kalkon içeren polimerlerin fotokromik renk giderimi oranı kalkon birimleri arasında $[2p + 2 p]$ foto- siklokatalizma sayesinde başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Kinetik ölçüm spiropyran türlerinin renkli merocyanine kromofor fotostabilitesini kanıtlamak için yapılmış, kalkon grubunu içeren kalkon-epoksi polimer sisteminin en etkili UV ışınlama sonra sterik engelden kaynaklanan bozunma davranışını geciktirirliği kanıtlanmıştır [75].

A. S. Abd-El-Aziz ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada; Bir seri kırmızı-mor bölgede saçılma yapan thienyl-2-azo ve thienyl-5-azo boyalar Gewald's metodolojisi kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen boyaların yapısı IR, NMR ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi. Bu boyar maddelerin bir seri polar çözücüdeki UV-vis çalışması boyar maddelerin λ_{max} 'larında çok farklılık olduğu görüldü. Bu bileşiklere farklı substituentlerin bağlanmasının yanı sıra çözücü polaritesinin etkisinin görünür bölgede absorpsiyonun 461 ile 555 nm arasında değişmesiyle sonuçlandı [76].

Zhicheng Xu ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada; 4-dimetil amino-2,5-dihidroksikalkon (DMADHC) olarak adlandırılan bileşiğin moleküllerarası yük transfer (ICT) proplarının spektral ve fotofiziksel özellikleri kararlı durum absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi kullanarak farklı çözücülerde incelenmiştir [77].

A.Rehab ve arkadaşlarının 1988 yılında yaptıkları bir çalışmada; Kalkon yan grup içeren hekzametilen homo- ve kopolimerlerin foto-reaktivitesi araştırmışlardır. Hazırlanan polimerlerin çapraz bağlanma oranları omurga yapıları, kopolimerizasyon, farklı çözücülerde, farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda çözümlerinde farklı koşullar altında incelenmiştir. Hazırlanan monomer ve polimerlerin yapıları farklı spektroskopik yöntemleri ve temel analitik metodlar tarafından doğrulanmıştır. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir [78].

A. Rehab ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları bir çalışmada; Polimer ana zinciri ve fotoduyarlı grup arası hexamethylene grubu ile birleştirilen kalkon uçlu homo ve ko-ışıkduyarlı polimerlerin fotoreaktivitesi çalışıldı. Hazırlanan polimerlerin çapraz bağlanma oranları zincir yapısı, kopolimerizasyon, farklı çözücü, farklı konstrasyon ve farklı sıcaklık gibi farklı şartlar altındaki durumlarda araştırıldı. Hazırlanan monomer ve polimerlerin yapıları farklı spektroskopik metodlar ve elementel mikroanaliz yöntemleri ile karakterize edildi. Polimerlerin molekül ağırlığı GPC ile, termal kararlılıkları ise azot atmosferi altında termal analiz yöntemleri ile belirlendi [6].

S.Hoon Kima ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada; Kalkon grup içeren yeni spiroxazine polimer hazırlanmış ve fotokromik davranışını araştırılmıştır. Bu polimer fotoçaprazbağlanması nedeniyle renksizleşmesinde etkili yavaşlama gösterdiği kaydedilmiştir [79].

Susana, A.Z. ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları bir çalışmada; Uygun aldehit ve asetofenon türevlerinin NaOH varlığında Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile yeni kalkon türevlerini sentezlemişler ve bunların antifungal özelliklerini incelemişlerdir [80].

Mishra, N. ve arkadaşları, 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada; substitue metil ketonlar ile substitue aldehitlerin Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile kalgon türevlerini sentezlemişlerdir ve sıtma parazitiye karşı etkisini araştırmışlardır [81].

Kotesware, R. ve arkadaşları 1991 yılında yaptıkları bir çalışmada; Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile etanolde % 60 KOH çözeltisi varlığında uygun asetofenon ve benzaldehit türevlerinin reaksiyonu sonucunda hidroksi ya da metoksi grubu taşıyan

kalkon türevlerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu kalkonların tümörlü insan hücrelerine karşı etkisini araştırmışlardır [82].

1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Sentetik polimerlerin elde edilmesinde serbest radikal polimerizasyonu oldukça elverişli bir yöntem olmuştur [83]. Çünkü çok sayıda monomer radikalik yolla polimerleşebilir. Hemen hemen bütün olefinik monomerler radikalik yolla homopolimer ve kopolimer oluşturabilmektedir. Ayrıca radikal polimerizasyon sulu süspansiyonda, saf monomer içinde, emülsiyonda, dispersiyonda ve başka ortamlarda yapılabilir. Ancak başlama, çoğalma ve sonlanma polimerizasyon boyunca mümkün olduğundan bu tür polimerlerde molekül ağırlığı ve polidispersitenin kontrolü zordur. Bu nedenle son zamanlarda kontrolü polimerizasyon üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır [89,90].

Kontrollü radikal polimerizasyonu, kontrollü yaşayan polimerizasyon olarak da adlandırılır [91]. Kontrollü /yaşayan polimerizasyon teknikleri genel olarak zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonlarının olmadığı polimerizasyon proseslerinde kullanılmaktadır [84,85,92]. Kontrollü radikal polimerizasyonu ilk olarak 1969 da Borsig ve arkadaşları tarafından çalışıldı. Metil metakrilat monomeri üzerine diaril ve triaril ester grupları kullanarak polimerizasyonun olmasını sağladılar ve polimerizasyon sırasında blok kopolimer oluşumunun yapısını ve molekül ağırlığındaki artış değişimini incelediler [93].

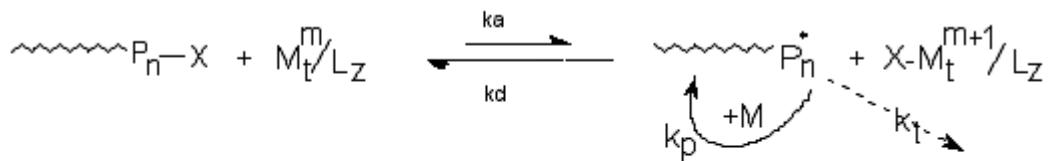
Yapılan birçok araştırmalar sonucunda anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu teknikleri yaşayan polimerizasyon türleri olarak tanımlanmıştır. Kontrollü /yaşayan polimerizasyon (CRP) metotlarının geliştirilmesi için uzun zamandır çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların bu kadar önemli olmasının sebebi, radikal proseslerin fonksiyonel gruplar, karışımlar ve endüstriyel metotla üretilen polimerler için daha uygun olmasıdır [86]. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda yeni birkaç CRP metodu tamamlandı [87,88]. Bütün bu metotların temelinde yavaş büyüyen serbest radikallerle cansız türler arasındaki dinamik denge vardır. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda (ATRP) ve Dejeneratif Transferde (DT) cansız türler alkil halojenürler, Tersinir Zincir Transfer Polimerizasyonunda (RAFT) tiyoesterler, Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonda (NMP) aminlerdir.

1.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılında Matyjaszewski ve Sawamoto tarafından yapılan çalışmalardan itibaren yoğunlaşmıştır [15]. Matyjaszewski ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara göre geliştirilen CRP metodlarından biri de bir alkil halojenür (RX), Bakır(I) halojenür (CuX), 2,2'-bipiridin ve türevlerinin varlığında gerçekleştirilen atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metodudur [99,100].

Günümüzde Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun oldukça ilgi görmesinin sebebi başlıca katalizörlerine kolaylıkla ulaşılabilmesi ve ticari olarak mevcut ve hazırlanması basit başlatıcıların kullanılmasıdır [95,97]. ATRP de başlatıcı olarak bir katalizörle birlikte aktif olan halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Katalizör olarak ise yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği kompleksler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt'dir. Cu, Fe ucuzluğundan dolayı daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl, ve FeCl₂ bileşikleri kullanılmaktadır. Kontrollü molkeül ağırlığına dağılımına ve düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezlenmesi ATRP'nin başlıca avantajlarıdır. Ayrıca ATRP ile heterojenliğin ve uç grup fonksiyonelliği de kontrol edilebilmektedir.

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun (ATRP nin) mekanizması Şekil 1.4' de verilmiştir.



Atom transfer radikal polimerizasyon(ATRP)(M=monomer)
(M_t=metal, m=metalın yükü, L=ligant, z=ligantın sayısı)
k_a: aktivasyon basamağı hız sabiti , k_d: deaktivasyon basamağı hız sabiti

Şekil 1.4. ATRP' nin mekanizması

Atom transfer radikal polimerizasyonunda M_t^m/Ligant sistemleri katalizör, RX gibi bir alkil halojenür ise başlatıcı olarak kullanılır. Burada kullanılan geçiş metali radikalik yolla yükseltgenme özelliğine sahip bir geçiş metalidir. Burada M_t^m/L şeklindeki kompleks RX başlatıcısından homolitik olarak ayrılan X[•] radikalini transfer eder ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu sağlanarak M_t^{m+1}/L şekline dönüşür [94,95].

Böylece oluşan $R^\bullet$ radikal başlatıcısı ortama ilave edilen monomere katılır ve böylece $R-M^\bullet$ radikali oluşur. Bu radikale birkaç monomer birimi bağlandıktan sonra kompleksteki geçiş metali indirgenir ve $X^\bullet$ halojen atomunun $R-M^\bullet$ radikaline geri transferi sağlanır. Reaksiyonun bu kısmına deaktivasyon basamağı denir. Deactive olmuş türler katalizöre $X^\bullet$ radikalini vererek aktive olmuş türler ($^{*}P_n$) haline tekrar dönüşür. Reaksiyonun bu kısmına da aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır [18]. Aktive olmuş türler tekrar birkaç monomer birimi kattıktan sonra deactive olabilirler. Ortamda bulunan $X^\bullet$ halojen radikalinin kompleks ile büyüyen polimer zinciri arasındaki transferi ortamda bulunan monomer tükenene kadar devam eder. Başarılı bir ATRP de başlama basamağı ve deaktivasyon oldukça hızlı, sonlanma ise oldukça azdır. Buradaki zincirlerin büyümesi yaklaşık eş zamanlı olur [96, 97].

1.5.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi

1.5.1.1. Monomerler

ATRP yöntemi ile yapılan polimerizasyonlarda kullanılan monomerlerin çeşitliliği oldukça fazladır. Stiren, akrilonitril, metilakrilat, dienler, metilakrilamit gibi çok sayıda monomer ATRP de kullanılan monomerlere örnek olarak verilebilir [101-104]. Ayrıca halka açılması polimerizasyonu da ATRP’de başarılı olarak kullanılmaktadır [105]. α - Olefinlerin, vinil asetatların ve vinil klorürlerin ATRP ile polimerleşmesi oldukça zordur.

Her monomerin kendine ait bir radikal büyüme dengesi olduğundan dolayı polimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerleyebilmesi için, radikallerin konsantrasyonun ve radikal deaktivasyon dengesinin iyi ayarlanması gerekir [106]. Orantısız veya birleşme ile radikal sonlanmalarının haricindeki herhangi bir yan reaksiyon ve reaksiyonlarının yokluğundaki denge sabiti, polimerizasyonun denge sabitini vermektedir ($K_{denge} = k_{act}/k_{deact}$). Eğer denge sabiti çok büyük olursa yüksek radikal konsantrasyonlarından dolayı sonlanmaların oranının artmasına neden olacaktır. Bu durum, deaktivasyon özelliğinin ve geçiş metalinin oksidasyonunun artmasıyla sonuçlanacaktır. Çünkü denge deaktif türlere doğru kayacak ve bu özelliğinden dolayı da daha yavaş gerçekleşen bir polimerizasyonla sonuçlanabilecektir. Bu durumun aksine eğer denge sabiti çok küçük

olursa, ATRP ya gerçekleşmez ya da çok yavaş gerçekleşir. Her bir monomer kendisine özgü bir radikal büyüme dengesine sahiptir. ATRP bir katalitik sistem olduğundan dolayı, dengeğin toplam pozisyonu, sadece monomer radikallerine ve aktif olmayan türlere değildir. Aynı zamanda ilave edilen geçiş metal katalizörünün reaktivitesine ve miktarına da bağlıdır.

1.5.1.2. ATRP Başlatıcıları

ATRP’de başlatıcının temel görevi büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama hızlı, transfer ve sonlanma reaksiyonları az ise büyüyen zincirlerin sayısı sabit ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna eşittir.

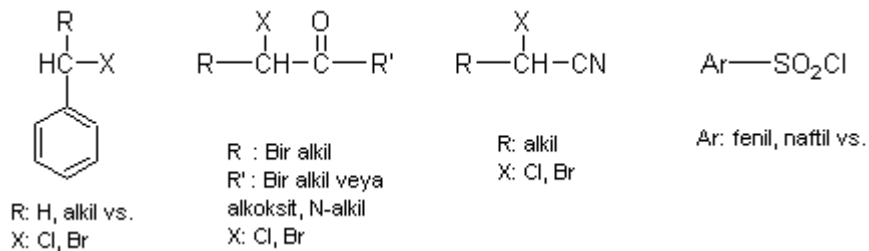
Polimerin teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP), bir yaşayan polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Polimerizasyon derecesi de aşağıdaki formülle hesaplanabilir [107].

$$DP = [M]_0/[Başlatıcı]_0 \times \text{Dönüşüm}$$

Burada $[M]_0$ monomerin başlangıç konsantrasyonudur.

ATRP’de RX gibi bir alkil halojenür başlatıcı olarak kullanılır [108]. İyi tanımlanmış bir polimerde molekül ağırlığı dağılımının birbirine yakın olması alkil halojenürdeki halojen atomunun büyüyen zincirler ile geçiş metali arasındaki hızlı ve seçici transferine bağlıdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun brom ya da klor olması durumunda molekül ağırlığı kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. Flor kullanılmamaktadır. Bunun sebebi C-F bağının kuvvetli olmasından dolayı homolitik olarak ayrılması zordur. Tiyosiyanat, tiyosemikarbamatlardaki pösedo halojenler, akrilat ve stirenin polimerizasyonunda başarıyla kullanılmışlardır [109,110].

ATRP başlatıcılarını halojenlenmiş alkanlar (CCl_4 ve $CHCl_3$ gibi), α -halokarbonil bileşikler, α -halonitriller benzilik, halojenürler ve sülfonil klorürler olarak gruplandırmak mümkündür [111]. Bunların genel yapıları Şekil 1.5’ te verilmiştir.



Şekil 1.5. ATRP başlatıcıları

ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğu için bu polimerler birer makrobaşılatıcı olarak da kullanılabilirler. Böylece makrobaşılatıcılar yeni blok/graft kopolimerler oluşturmak için ATRP’de zincir uzatmada başarıyla kullanılmışlardır [112].

1.5.1.3. Katalizör/Ligant

Katalizörler belki de ATRP’nin en önemli bileşenleridir. Çünkü atom transfer dengesinin pozisyonunu ve deaktif türler ile aktif türler arasındaki dinamik dengenin yönünü belirlerler.

Hızlı ve kantitatif başlatıcı temin etmek, alkil halojenür ve geçiş metali arasında ölü türlerin oluşması yönünde dengeyi kurarak polimerizasyon boyunca radikallerin sonlanmasını minimuma indirmek, deaktivasyondan daha yavaş hale geçen ölü polimer zincirlerinin polimerizasyon hızlarının orta büyüklükte olmasını sağlamak, β -konumundaki hidrojenin ve redüksiyon/oksidasyon radikallerinin yan reaksiyonlarını engellemek, halojen transferi ile aktif radikallerin deaktivasyonunu sağlayarak bütün polimer zincirlerinin yaklaşık aynı büyüklükte olmasını ve polidispersitenin dar olmasını sağlamak bir geçiş metal katalizörünün temel görevleridir. Geçiş metali katalizörünün bu görevlerini yerine getirebilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

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

Atom transfer radikal polimerizasyonunda Bakır (Cu), Demir (Fe), Rutenyum (Ru), .Nikel (Ni), Kobalt (Co), Renyum (Re), Rodyum (Rh), Paladyum (Pd) gibi en az iki oksidasyon basamağına sahip metaller geçiş metalleri olarak kullanılmaktadırlar.

Bakır esaslı ATRP de ligand olarak çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) oldukça yaygın kullanılmaktadır. Böyle bir katalizör kullanıldığında polimerlerin heterojenlik indisinin oldukça küçük olduğu görülmüştür ($M_w/M_n < 1.1$). Bipiridin’in yanı sıra piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin

(PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir.

Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır.

1.5.1.4.Çözücü

ATRP’de elde edilen polimer kendi monomerinde çözünmüyorsa çözücü gereklidir. Benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbon dioksit, vb. gibi çok sayıdaki değişik çözücüler, farklı monomerler için kullanılmaktadır. Atom transfer radikal polimerizasyonunda çözücü seçiminde dikkat edilecek bazı noktalar vardır. Bunlar; Katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücünden etkilenmemelidir. Yani kullanılan çözücü; ligand katalizör sistemini çözmemelidir. Ayrıca çözücünün zincir transfer sabiti küçük olmalıdır.

1.5.1.5.Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle polimerizasyon hızı artar. Bunun sebebi radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyümesidir. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [115,116]. Katalizörün çözünürlüğü sıcaklıkla artmaktadır. Ancak sıcaklığın artmasıyla katalizörün bozunmasında olabilir [117]. Bu sebepten dolayı sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.5.1.6. Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. Kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.0’e çok yakındır. ATRP’de heterojenlik indisi (M_w/M_n) aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

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

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi, $[D]$ = Deaktivatörün derişimi, k_p = Çoğalma hız sabiti,

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti, p = Monomer dönüşümünü göstermektedir [118].

İyi kontrollü bir ATRP ile sentezlenmiş bir polimerin ortalama molekül ağırlığı, harcanan başlatıcının ve monomerin birbirine oranlanmasından teorik olarak bulunabilir. $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$, burada DP_n , polimerizasyon derecesidir. Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması durumunda, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir. Ya da deaktivatörün konsantrasyonu arttırılarak yavaş polimerizasyon hızında da polidispersiti düşmektedir [122]. Molekül ağırlığı 1000'den 150.000'e olan iyi tanımlı polimerler sentezlenmiştir. Eğer çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler hedeflenirse, sonlanma ve diğer yan reaksiyonlar ATRP'de baskın rol oynamaktadır [119].

1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman o materyal enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır.

Dielektrik sabiti (permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bu özelliklerinden dolayı kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzeme, polarizasyon olayının derecesini, ϵ (dielektrik sabiti) göstermektedir.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitin ve dielektrik kayıpların, sıcaklığa ve frekansa bağlı değişimleri

incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [120].

1.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimer moleküllerini büyüklüklerine göre ayırmak amacıyla kullanılan bir fraksiyonlama tekniğidir. Değişik gözenek büyüklüklerine sahip, mekanik olarak kararlı ve bir tür eleme özelliğine sahip, iyonik olmayan yüksek çapraz bağlı polistiren, gözenekli silika, gözenekli alümina, dekstran jelleri, lignin jelleri gibi kolon dolgu maddeleri kullanılır. Polimer çözeltisindeki büyük moleküller dolgudaki küçük gözeneklere giremezler ve jel tanecikleri arasındaki kanallardan kolonu çabucak terkederler. Yani alıkonma hacimleri (süreleri) küçük olur. Polimer moleküllerinin büyüklüğü azaldıkça jelde girecekleri gözenek sayısı artacağı için kolonda kalma süreleri artar. Bu düşünceye göre kolonu en son terk eden moleküller en küçük moleküllerdir. Alıkonma hacmi V_a ,

$$V_a = V_o + K \times V_s$$

bağıntısıyla verilebilir. Burada V_o jel taneciklerinin arasındaki boşluk hacmi, K ise dağılma katsayısıdır. Hiçbir gözeneğe girmeden kanallardan akarak çıkan çok büyük moleküllerde $V_a = V_o$ 'dır. . Dağılma katsayısı ,

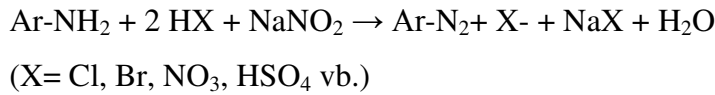
$$K = V_{si} / V_s$$

şeklinde olup, V_{si} belli bir molekül büyüklüğüne sahip i bileşenin geçmesine izin veren jel taneceğinin gözenek hacmi, V_s ise durucu fazın yani toplam gözeneğin hacmidir. Çok büyük moleküller için $K=0$ ve bütün gözeneklerden geçme özelliğine sahip çok küçük moleküller için de $K=1$ olur. $V_a \leq V_o$ olduğunda (yani molekül büyüklüğü n^4 den büyük olan) ve $V_a \geq V_o + V_s$ olduğunda (yani molekül büyüklüğü n^1 den küçük) GPC tekniği kullanılamaz.

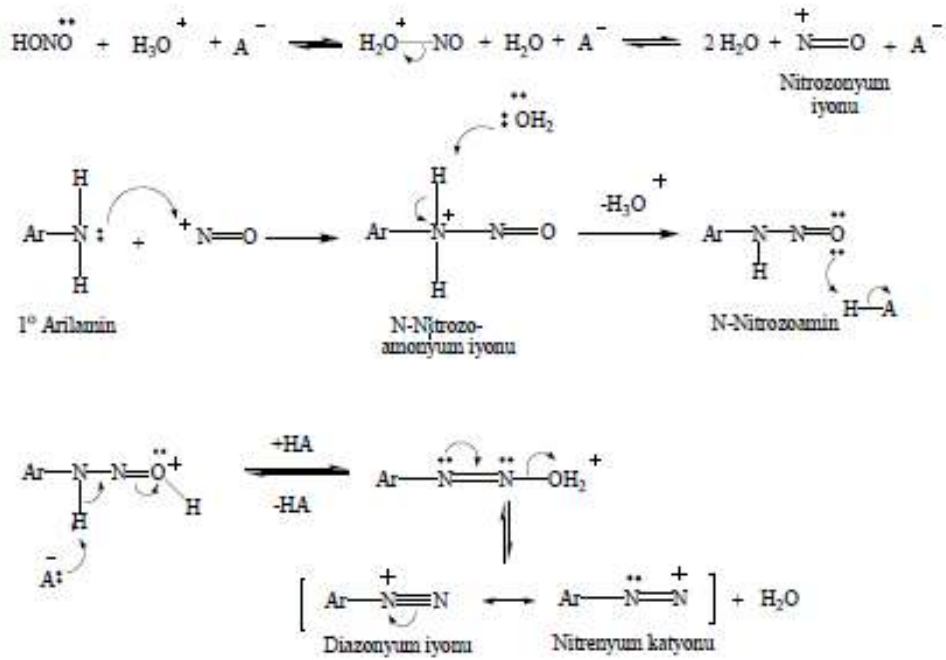
1.8. Diazolama Reaksiyonu

Aromatik aminlerin önemli bir reaksiyonu, asitli ortamda ve soğukta nitroz asitle diazonyum tuzlarına dönüşmeleridir. Diazonyum tuzları, birçok aromatik bileşiğin sentezinde önemli ara ürünlerdir. Diazonyum tuzları kararsız bir yapıya sahiptirler. Alifatik diazonyum tuzları çok daha kararsız oldukları için düşük sıcaklıklarda bile hemen bozunurlar. Aromatik diazonyum tuzları da çok kararlı olmamakla birlikte, alifatik diazonyum tuzlarına göre daha kararlıdır [121].

Bir aromatik birincil aminin diazolanması, pratik olarak bütün azo boyalarının üretildiği iki reaksiyon adımının ilkidir. Diazolama reaksiyonu sulu ortamlarda yapılan bir reaksiyondur. Aromatik aminler suda çözünmediğinden, sulu asitte çözülerek tuzlarına dönüştürülür ve soğukta doymuş NaNO₂ çözeltisiyle etkileştirilerek diazonyum tuzlarına dönüştürülürler. Reaksiyonun genel denklemi aşağıda verilmiştir;



Bu reaksiyonda amin iki eşdeğer asitte çözünmelidir. Bunlardan birincisi aromatik aminlerin tuz oluşturması, diğeri nitritten nitroz asit oluşturması içindir. Ancak uygulamada, yan reaksiyonları önlemek için asidin biraz aşırısı, örneğin 2.5 katı alınır. Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır [122]. Birincil aminin diazolanması bir dizi basamakta gerçekleşir. Amino gruplarının nitrozasyonu diazolamada temel basamaktır. Nitroz asit, güçlü bir asit etkisiyle nitrozonyum iyonlarına (NO⁺)'ya dönüşür. Bu iyonlar aminin azot atomuyla reaksiyona girer ve bir ara ürün olarak kararsız N-nitrozoamonyum iyonunu verir. Bu ara ürün de bir proton kaybeder ve N-nitrozoamine dönüşür. Sonra, N-nitrozoamin, keto-enol tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur. Reaksiyon mekanizması Şekil 1.6' da gösterilmiştir:

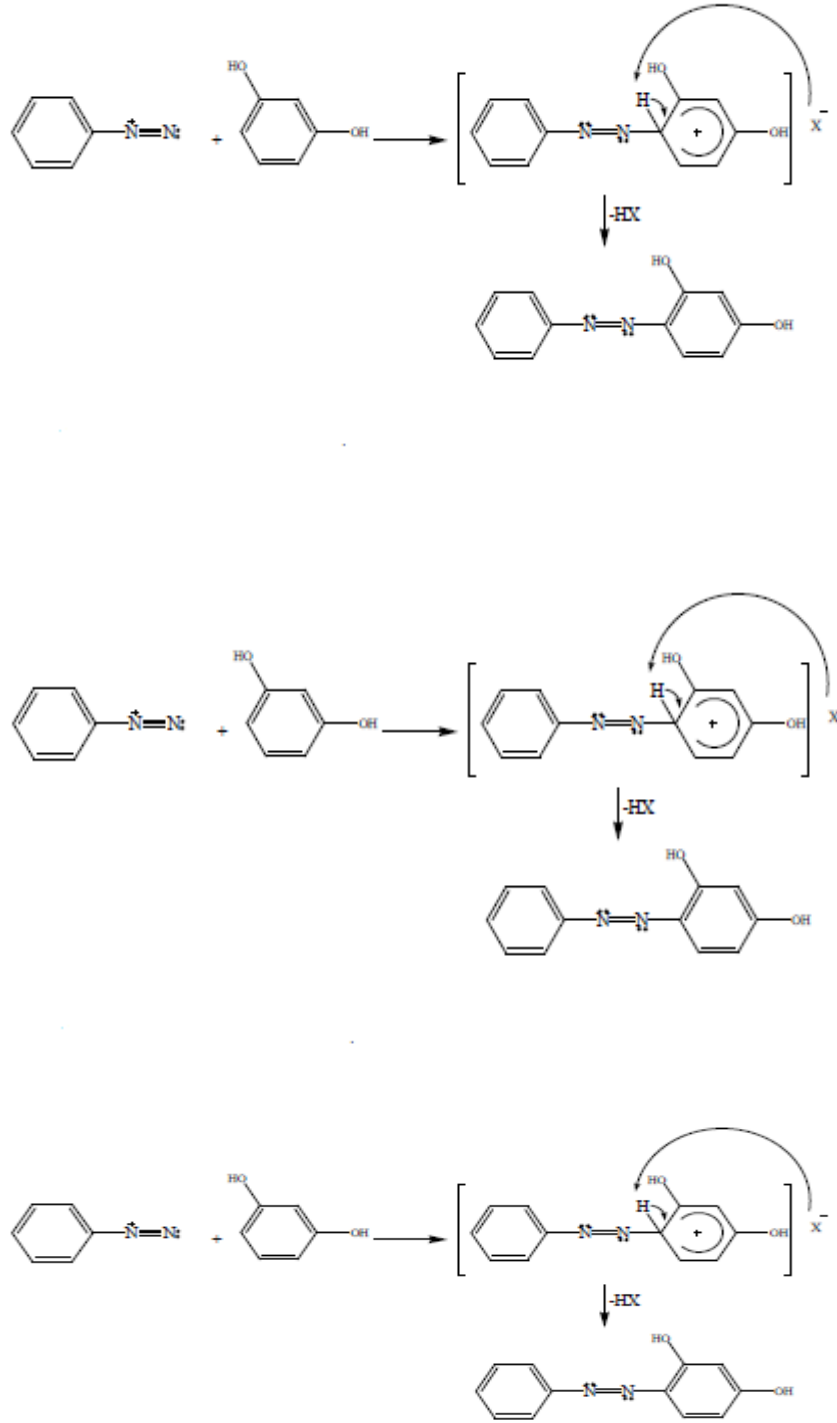


Şekil 1.6. Diazolama reaksiyon mekanizması

1.9. Kenetlenme Reaksiyonu

Diazonyum katyonu elektrofildir. $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ gibi elektron salıcı grupların bağlı olduğu bir aromatik halka elektronca zenginleşeceğinden, nükleofilik gücü artar ve buna diazonyum tuzu bağlanabilir. Yapıda proton ayrılmasıyla azo bileşikleri meydana gelir. Buna kenetleme reaksiyonu denir. Reaksiyon nötr veya zayıf asitli ortamda meydana gelir [122].

Genel bir azo kenetlenme reaksiyonu Şekil 1.7' de gösterilmiştir:



Şekil 1.7.Azo kenetleme reaksiyonu mekanizması

Yapılan bir çalışmada, azo sentezinin herhangi bir elektron verici ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ gibi) grup taşımayan azo kenetlenme bileşeni ile gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir [24]. Elektrofilin yani diazonyum katyonunun kenetleme gücü, halkaya bağlanmış olan $-\text{NO}_2$,

$-\text{SO}_3$, $-\text{COOH}$ gibi pozitifleştirici gruplarla artar. Kenetlenen bileşenin kenetlenebilme yeteneği ise üzerine bağlanmış olan $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ gibi aromatik halkayı aktifleştirici grupların bağlanmasıyla artar.

2. MATERYAL METOD

2.1.Kullanılan Araç ve Cihazlar

1. Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
2. Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon veya motor yağı) ve termostat
3. Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
4. Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 ve Nüve Ev 018 model vakumlu etüv
5. IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
6. ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
7. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
8. Adsorpsiyon çalışması için Isolde marka Cleo performans 40W-R UV lambası
9. Cam malzeme olarak; polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, damlalık, süzgeç kağıdı, ayırma hunisi, reaksiyon balonu
10. Molekül çizimleri ve adlandırmalar için Chem Sketch çizim programı
11. Dielektrik özelliği için Quandtech 7600 Precision LCR meter Empedans Analizör Cihazı

2.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

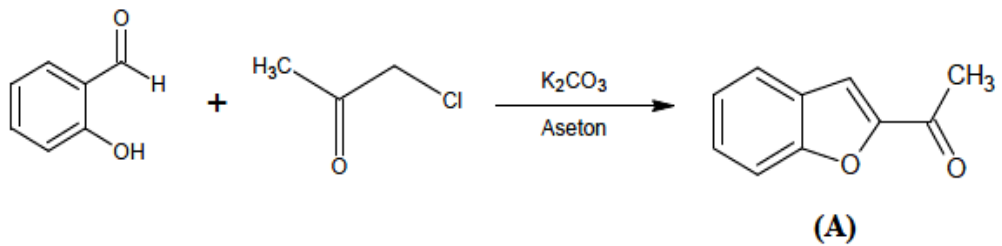
- **Kurutucular:** Susuz magnezyum sülfat, difosforpentaoksit
- **İnert gaz:** Argon gazı
- **Çöktürücüler:** Etil alkol , n-hekzan, dietil eter
- **Reaktifler:** Salisil aldehit, metakriloilklorür, klorasetilklorür,potasyum karbonat, monokloraseton, α -bromopropiyonil bromür, 4-Hidroksibenzaldehit, trietilamin, sodyumnitrit, fenol,sodyum hidroksit, sodyum karbonat

- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, tetrahidrofuran, monoklor aseton, diklormetan, N,N dimetil formamid, aseton, difenil eter, hidroklorik asit ve NMR spektrumları için döteryumlanmış kloroform (CDCl₃) ve dimetil sülfoksit(D₆-DMSO)
- **Katalist sistem:** 2,2'- bipiridin, CuBr , N,N,N',N',N'' penta metil dietilen triamin
- **Başlatıcı:** Bromasetonitril
- **Monomerler:** Metilmetakrilat (monomer Merck olup %5'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı).

2.3. Deneyisel Kısım

2.3.1. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon Sentezi (A)

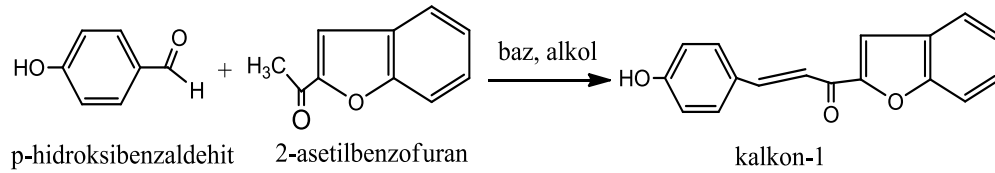
3 Ağzılı reaksiyon balonuna 500 mL aseton ve 96.70 g (700 mmol) K₂CO₃ konularak karıştırıldı. Daha sonra 61 g (500 mmol) salisil aldehit damla damla ilave edildi. Bu karışım 30 °C de 2 saat karıştırıldıktan sonra 0-5 °C de damla damla 46.30 g (500 mmol) monoklor aseton ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı ve geri soğutucu takılarak 5 saat kaynatıldı. Daha sonra karışım soğutulup 500 mL suya döküldü ve çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı. Ham ürün etanolde kristallendirildi. Sentez reaksiyonu Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. A maddesinin sentez reaksiyonu

2.3.2. (2E)-1-(1-benzofuran-2-yl)-3-(4-hidroksyphenyl)prop-2-en-1-on (Kalkon 1) Sentezi

3 Ağızlı 100 mL'lik reaksiyon balonuna (A) maddesinden 4 g (25 mmol) ve 4-hidroksi benzaldehyitten 3.05 g (25 mmol) ilave edildi. Bu karışıma 10 mL kuru 1,4-dioksan ilave edilerek oda sıcaklığında bir süre karıştırıldı. Elde edilen karışıma 1.77 g (1.56 mL, 12.50 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 250 mL suda çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek kurutuldu ve eterle yıkandı. Sentez reaksiyonu Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kalkon 1 maddesinin sentez reaksiyonu

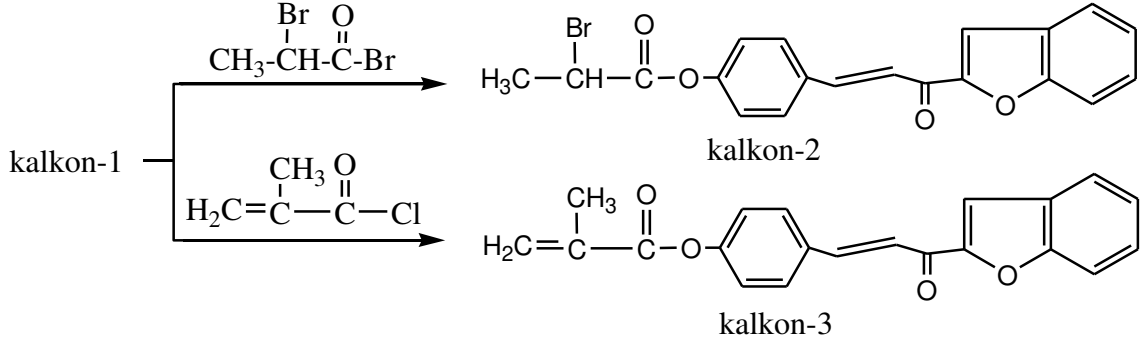
2.3.3. (E)-4-(3(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl-2-bromopropanoate' un (Kalkon 2) Sentezi

3 Ağızlı 100 mL'lik reaksiyon balonuna Kalkon 1'den 1.94 g (7.30 mmol) ve 20 mL CH_2Cl_2 eklendi. Oda sıcaklığında çözüldükten sonra damla damla 1.01 mL $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (7.30 mmol) eklendi. B maddesinin % 6 fazlası olacak şekilde α -bromopropiyonil bromür (0.82 mL) damla damla eklendi ve 23 saat sonra 1 damla daha α -bromopropiyonil bromür eklendi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan tuz süzüldü ve çözücüyle yıkandı. Süzüntü vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı suyla yıkandı ve 1:1 alkol su karışımında kristallendirildi. Sentez reaksiyonu Şekil 2.3' de gösterilmiştir.

2.3.4. (E)-4-(3-(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl methacrylate'ın (Kalkon 3) Sentezi

3 Ağızlı 100 mL'lik reaksiyon balonuna Kalkon 1'den 2.62 g (9.90 mmol) alındı ve üstüne 25 mL CH_2Cl_2 eklendi. Oda sıcaklığında çözüldürüldükten sonra çözeltinin üstüne damla damla 1.38 mL (9.9 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eklendi. Sonra Kalkon 1'in %5 fazlası olacak

şekilde 1 mL metakriloil klorür damla damla ilave edildi. 24 saat sonra çözelti ayırma hunisine alınarak suyla iyice yıkandı. Ürünün bulunduğu çözeltideki çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve kalıntı asetonda kristallendirildi. Sentez reaksiyonu Şekil 2.3’ de gösterilmiştir



Şekil 2.3. Kalkon 2 ve Kalkon 3 maddelerinin sentez reaksiyonu

2.3.5. Diazolama Reaksiyonu

3 Ağızlı 100 mL’lik reaksiyon balonuna 2.97 g (22 mmol) P-amino asetofenon bırakıldı ve 9 mL % 35’lik HCl (66 mmol) damla damla ilave edildi. P-amino asetofenonun çözünmesi için biraz ısıtılarak karıştırıldı. Çözelti buz banyosuna alındı ve içerisine 10 g buz ve 15 mL su eklendi. 1.60 g (22 mmol) sodyum nitrit 2 mL suda çözülür ve soğutulduktan sonra çözeltiye damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti 15 dakika buz banyosunda karıştırıldı. Sentez reaksiyonu Şekil 2.4’ de gösterilmiştir.

2.3.6. Fenolle Kenetleme Reaksiyonu ile (E)-1-(4((4-hydroxyphenyl) diazenyl) phenyl) ethanone’un (Azo 1) Sentezi

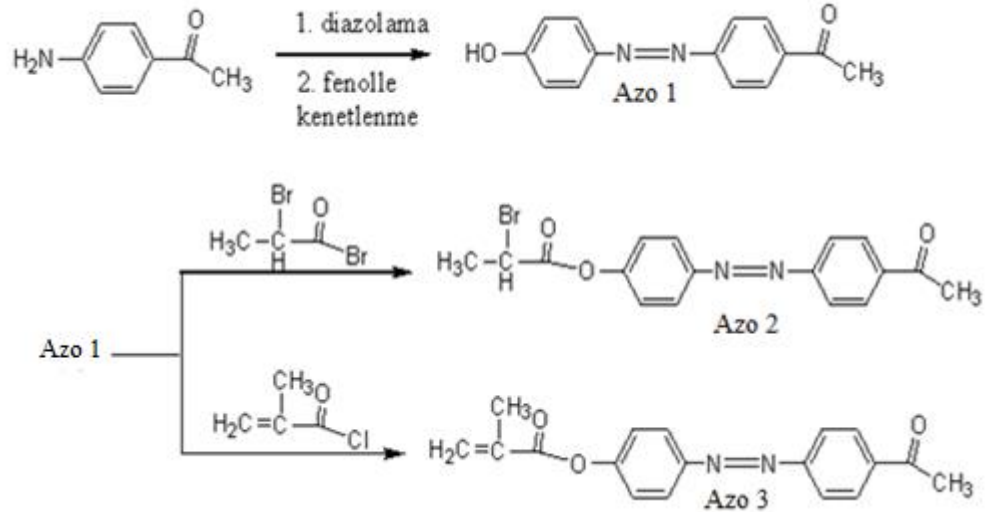
2.63 mL (30 mmol) fenol, 0.16 g NaOH, 0.80 g Na₂CO₃ ve 60 mL su bir beher içerisinde karıştırıldı. Diazonyum tuzu karışımı karıştırılarak buz banyosunda damla damla ilave edildi. Soğutulmuş 0-5⁰ C de 2 saat karıştırıldı. Sonra süzülür ve ürün suyla yıkanır kurutuldu. Sentez reaksiyonu Şekil 2.4’ de gösterilmiştir.

2.3.7. (E)-4-((4-acetylphenyl)diazenyl)phenyl-2-bromopropionate' ın (Azo 2) Sentezi

3 Ağzılı 250 mL'lik reaksiyon balonuna kenetleme reaksiyonu sonucunda elde edilen Azo 1'den 3.10 g (14.60 mmol), 78 mL kuru THF, 2.02 mL (14.6 mmol) $N(C_2H_5)_3$ ve %6 fazla olacak şekilde α -bromopropiyonil bromürden 1.19 mL eklendi. Çözelti 23 saat karıştıktan sonra 1 damla daha α -bromopropiyonil bromür eklendi. Çözelti 1 saat karıştıktan sonra süzülüp suyla yıkandı ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentez reaksiyonu Şekil 2.4' de gösterilmiştir.

2.3.8. (E)-4-((4-acetylphenyl) diazenyl)phenyl methacrylate' ın (Azo 3) Sentezi

3 Ağzılı 250 mL'lik reaksiyon balonuna kenetleme reaksiyonu sonucunda elde edilen Azo 1'den 4.20 g (19.90 mmol), 100 mL kuru THF, 2.75 mL (19.90 mmol) $N(C_2H_5)_3$ ve %6 fazla olacak şekilde metakriloil klorürden 2.04 mL eklendi. Çözelti 24 saat karıştıktan sonra süzüldü ve asetonda kristallendirildi. Sentez reaksiyonu Şekil 2.4' de gösterilmiştir.

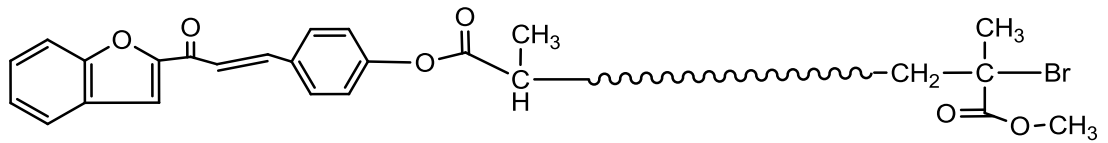


Şekil 2.4 Azo1, Azo 2, Azo 3 maddelerinin sentez reaksiyonu

2.3.9. Kalkon 2 Uç Gruplu Polimerin ATRP Yöntemiyle Sentezi

Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne 0.20 mmol CuBr 0.40 mmol N,N,N',N''N''' penta metil dietilen triamin ligantından sırasıyla konulduktan sonra argon gazından geçirildi. Başlatıcı olarak 0.2 mmol Kalkon 2 konuldu ve üzerine 20 mmol MMA konuldu, karışım tekrar argon gazından yaklaşık 10 dakika geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı.

60 saat süren polimerizasyon sonunda, polimer diklorometanda çözülüp, etil alkol içinde damla damla çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez çözüp-çöktürme işlemi tekrarlandı. Süzülen polimer önce oda sıcaklığında açıkta kurutuldu, sonra vakum altında 40°C'de 36 saat kurutuldu. Polimer ¹H-NMR tekniği ile karakterize edildi. Polimerin yapısı Şekil 2.5' de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kalkon uç gruplu polimerin yapısı

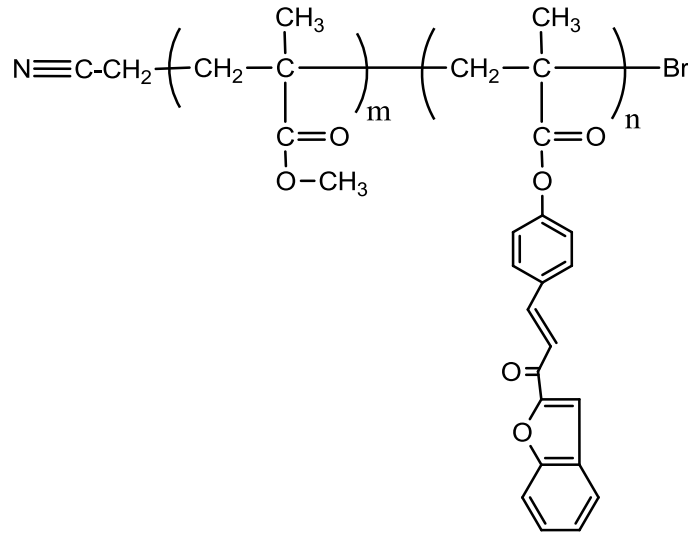
2.3.10. ATRP Yöntemiyle Metil Metakrilattan Homopolimer Sentezi

Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne 0.40 mmol CuBr 1.20 mmol Dipiridin ligantından sırasıyla konulduktan sonra argon gazından geçirildi. Başlatıcı olarak 0.4 mmol bromasetonitril konuldu ve üzerine 20 mmol MMA konuldu, karışım argon gazından yaklaşık 10 dakika geçirildi ve 20 mmol difenil eter çözücüsü eklendi. Tüpün ağzı kapatılıp 100 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. 48 saat süren polimerizasyon sonunda, polimer diklorometanda çözülüp, heksanda içinde damla damla çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez çözüp-çöktürme işlemi tekrarlandı. Süzülen polimer önce oda sıcaklığında açıkta kurutuldu, sonra vakum altında 40 °C'de 36 saat kurutuldu. Elde edilen bu makrobaşlatıcı Kalkon 3 ve Azo 3 monomerlerinden ATRP

yöntemiyle diblok polimer sentezinde kullanılmıştır. Polimer IR ve GPC tekniği ile karakterize edildi.

2.3.11. ATRP Yöntemiyle Kalkon 3 Monomeri ve Metil Metakrilat Makrobaşlatıcısıyla Diblok Kopolimer (Kalkon Diblok Kopolimer) Sentezi

Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne 1.35 mmol Kalkon 3 monomeri 0.03 mmol CuBr 0.09 mmol Dipiridin ligantından sırasıyla konulduktan sonra argon gazından geçirildi. Komplekste renklenme gözlemlendikten sonra tüpe 0.03 mmol metilmetakrilatlı makrobaşlatıcı ve 1.35 mmol difenil eter çözücüsü konuldu karışım tekrar argon gazından yaklaşık 10 dakika geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 100 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. 72 saat süren polimerizasyon sonunda, kopolimer diklorometanda çözülüp, heksanda içinde damla damla çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez çözüp-çöktürme işlemi tekrarlandı. Süzülen kopolimer önce oda sıcaklığında açıkta kurutuldu, sonra vakum altında 40 °C'de 36 saat kurutuldu. Kopolimer GPC, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Polimerin yapısı Şekil 2.6' da gösterilmiştir.

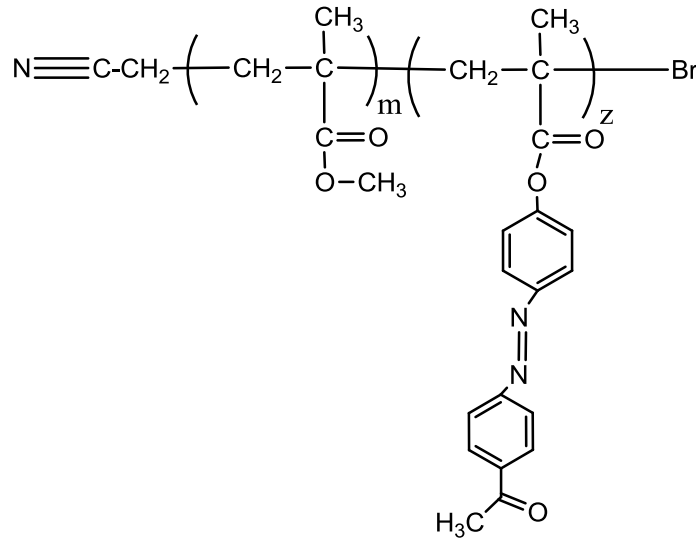


Şekil 2.6 Kalkon diblok kopolimerin yapısı

2.3.12. ATRP Yöntemiyle Azo Monomeri ve Metil Metakrilat Makrobaşılatıcısıyla Diblok (Azo Diblok KoPolimer) Kopolimer Sentezi

Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne 2.59 mmol Azo 3 monomeri 0.05 mmol CuBr 0.02 mmol dipiridin ligantından sırasıyla konulduktan sonra argon gazından geçirildi. Komplekste renklenme gözlemlendikten sonra tüpe 0.03 mmol metilmetakrilatlı makrobaşılatıcı ve 2.59 mmol difenil eter çözücüsü konuldu karışım argon gazından yaklaşık 10 dakika geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 100 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. 72 saat süren polimerizasyon sonunda, polimer diklorometanda çözülüp, heksanda içinde damla damla çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez çözüp-çöktürme işlemi tekrarlandı. Süzülen kopolimer önce oda sıcaklığında açıkta kurutuldu, sonra vakum altında 40 °C'de 36 saat kurutuldu.

Kopolimer GPC, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerin yapısı Şekil 2.7' de gösterilmiştir

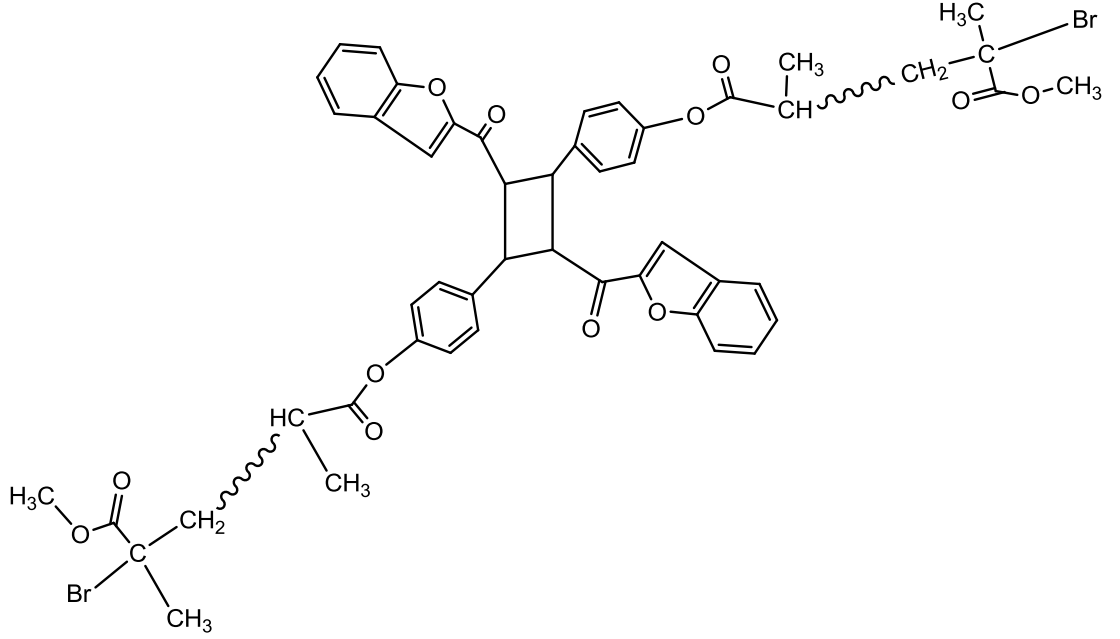


Şekil 2.7. Azo diblok kopolimerin yapısı

2.3.13. Kalkon 2 Uç Gruplu Polimerin UV Işığın Karşı Davranışının İncelenmesi

Kolkon 2 uç gruplu polimerden 0.05 g alınıp, diklor metanda çözüldü. Bu çözeltiden oldukça ince bir film hazırlandı ve UV-vis lambasının altında toplam 24 saat

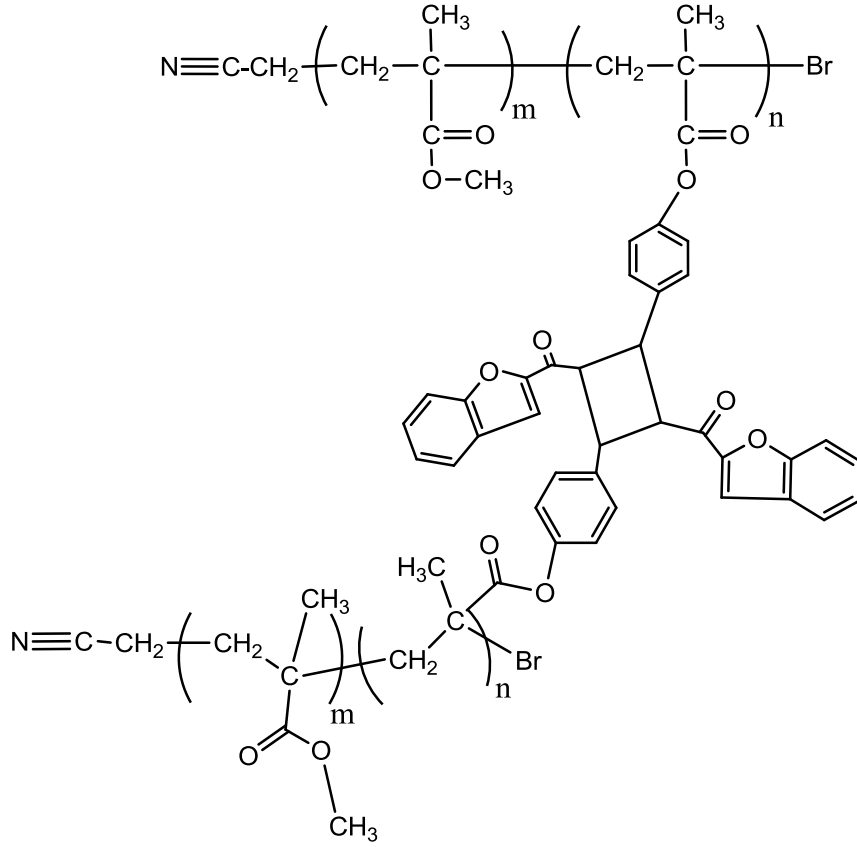
tutuldu. Işığa karşı davranışı UV ile incelendi. Polimerin ışıkla etkileşimden sonraki yapısı Şekil 2.8’ de gösterilmiştir



Şekil 2.8 Kalkon uç gruplu polimerin UV ışıkla etkileşiminden sonraki yapısı

2.3.14. Kalkon Diblok Kopolimerinin UV Işığın Karşı Davranışının İncelenmesi

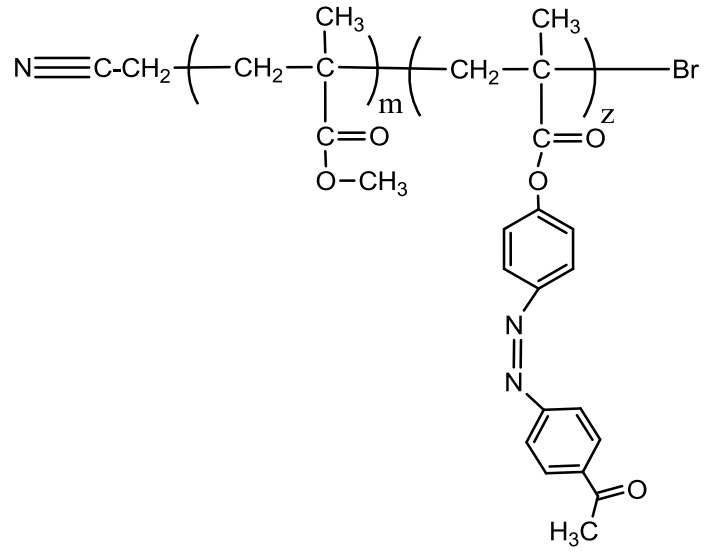
0.02 g kalkon diblok kopolimer 25 mL N-N Dimetil Formamid içerisinde çözüldü ve toplam 24 saat UV-vis lambası altında tutuldu. 1., 3., 12. ve 24. saatteki ışığa karşı davranışı UV ile araştırıldı. Ayrıca polimerin 1., 6. ve 24. saatteki ışığa karşı davranışı IR’ de incelendi. Kopolimerin ışıkla etkileşimden sonraki yapısı Şekil 2.9’ da gösterilmiştir



Şekil 2.9. Kalkon diblok kopolimerin UV ışıqla etkileşiminden sonraki yapısı

2.3.15. Azo Diblok Kopolimerin UV Işığın Karşı Davranışının İncelenmesi

0.02 g azo diblok kopolimer 40 mL N-N Dimetil Formamid içerisinde çözüldü ve toplam 24 saat UV-vis lambası altında tutuldu ve sonra tekrar 4 saat güneş ışığına maruz bırakıldı. Işığa karşı davranışı UV de incelendi. Polimerin ışıqla etkileşimden sonraki yapısı Şekil 2.10' da gösterilmiştir



Şekil 2.10. Azo diblok kopolimerin UV ışıkla etkileşiminden sonraki yapısı (Cis yapının oluşumu)

3. BULGULAR

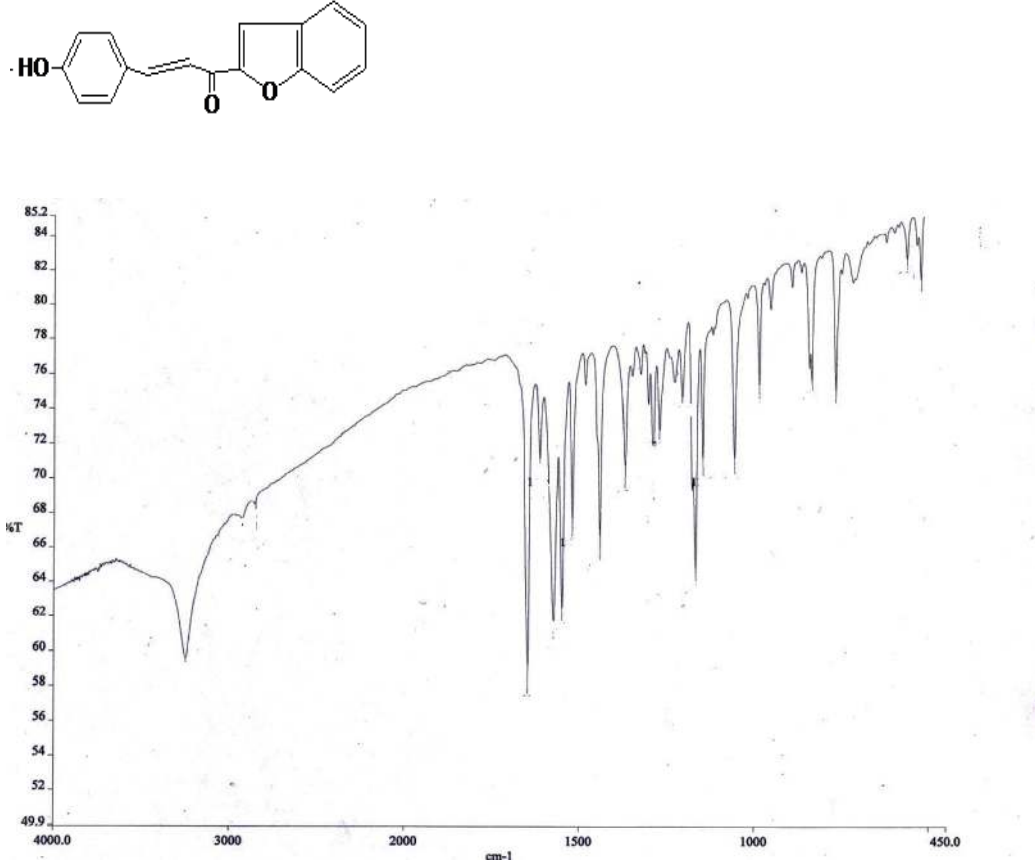
Çalışmada sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu; IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analiz yöntemleri ile yapıldı. Ayrıca GPC ve dielektrik ölçümleri yapıldı. Polimerlerin IR spektrumları NaCl penceresi üzerine CH_2Cl_2 ile film oluşturularak, katı numunelerin IR spektrumları ise KBr disk ile alındı. ^1H NMR spektrumlarında çözücü olarak, $\text{DMSO}-d_6$ ve CDCl_3 kullanıldı. Polimerlerin yapıları gösterilerek, spektrumların değerlendirilmesi tablolar halinde verildi.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile 25°C 'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1mL/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı.

Sentezlenen kalkondiblok kopolimerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için 0,1 g tartılan toz halindeki kopolimer, 4 ton basınç altında disk haline getirilerek disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans (C_p) ve dielektrik kayıp faktörü (D_f), parametrelerinin ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden gerekli formüller yardımı ile **dielektrik sabiti** (ϵ'), **dielektrik kayıp** (ϵ''), **iletkenlik** (σ) ve $\ln\sigma$ değerlerinden aktivasyon enerjileri hesaplandı.

3.1. (2E)-1-(1-benzofuran-2-yl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-on (Kalkon 1) 'un Karakterizasyonu

Kalkon 1 bileşiminin IR spektrumu; Şekil 3.1 ve değerlendirmesi Tablo 3.1' de verildi.



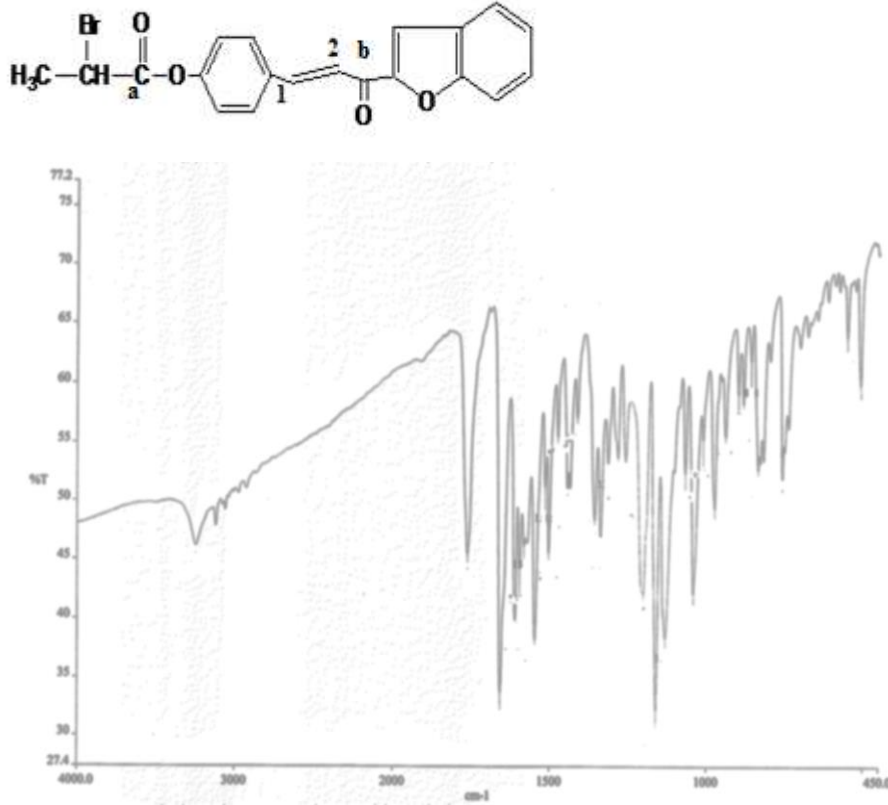
Şekil 3.1. Kalkon 1' in IR spektrumu

Tablo 3.1. Kalkon 1'in IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3247	-OH gerilmesi
3015	Aromatik C-H gerilmeleri
1644	-C=O gerilmesi
1609	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1571	Olefinik C=C gerilmesi
1200	Esterdeki C-O-C asimetrik gerilmesi
1164	Esterdeki C-O-C simetrik gerilmesi

3.2. (E)-4-(3(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl-2-bromopropanoate' un (Kalkon 2) Karakterizasyonu

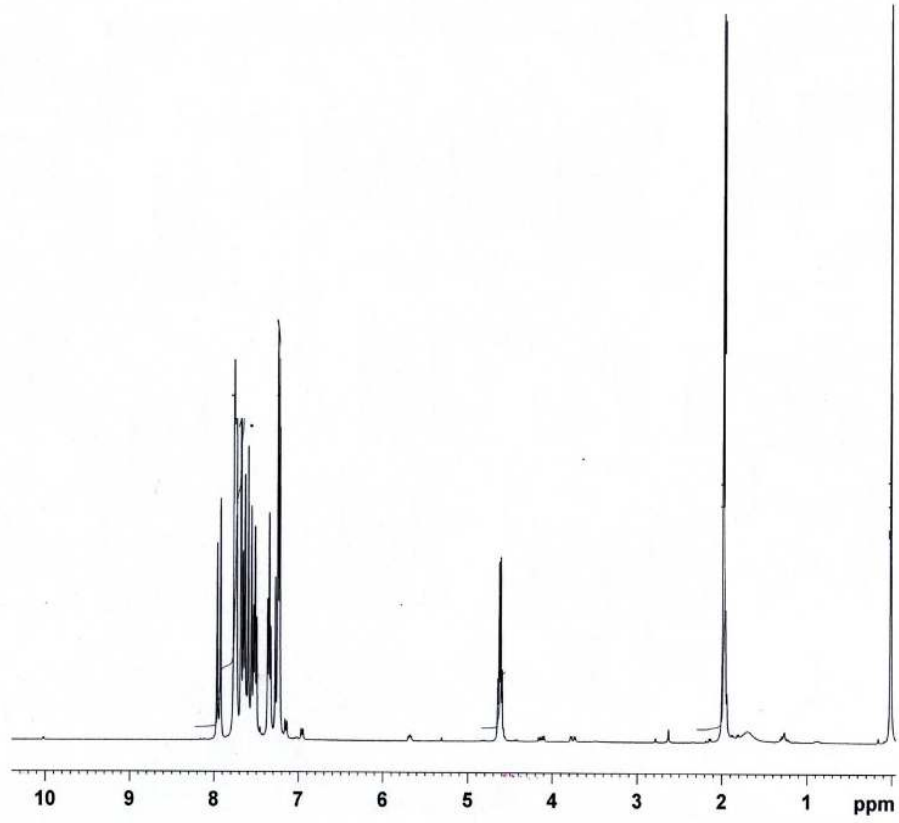
Kalkon 2 bileşiminin IR spektrumu; Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2' de; ¹H-NMR spektrumu; Şekil 3. 3 ve değerlendirmesi Tablo 3.3' de verildi.



Şekil 3.2. Kalkon 2' nin IR spektrumu

Tablo 3.2. Kalkon 2'nin IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3080	Aromatik C-H gerilmeleri
2900	Olefinik C-H gerilmeleri
1762	a nolu -C=O gerilmesi
1657	b nolu -C=O gerilmesi
1547	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1203	Esterdeki C-O-C asimetrik gerilmesi
1163	Esterdeki C-O-C simetrik gerilmesi
658	C-Br gerilmesi



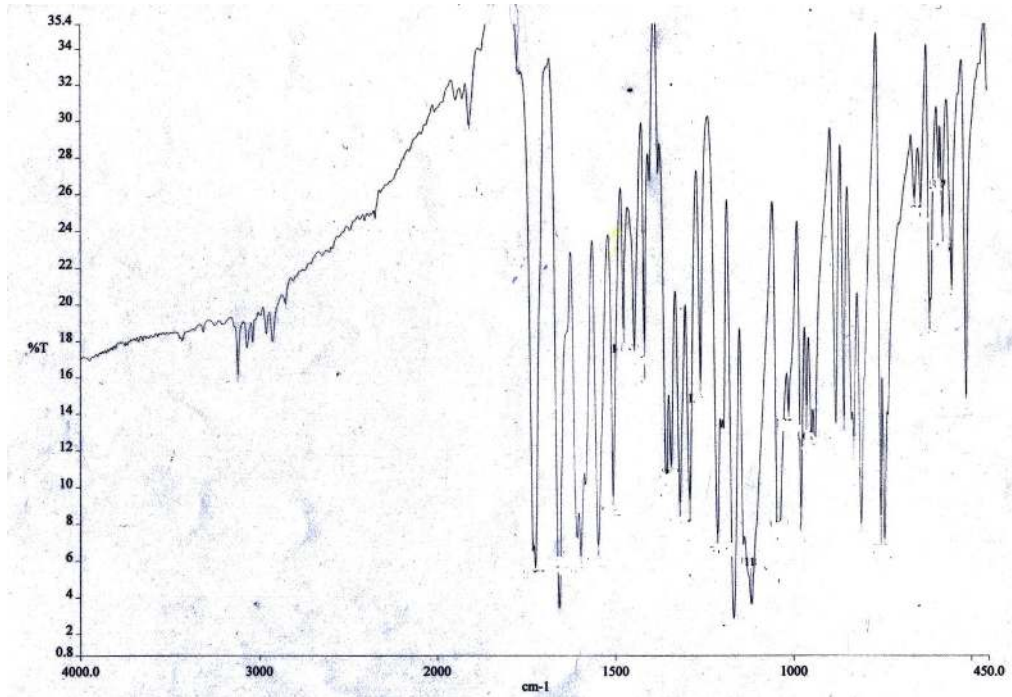
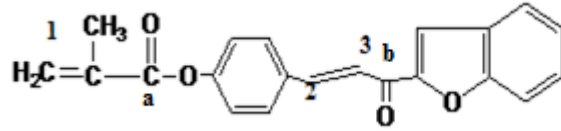
Şekil 3.3. Kalkon 2'nin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.3. Kalkon 2'nin ^1H -NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.96 - 7.24	Aromatik halka protonları
7.49	2 nolu C'a bağlı proton
7.22	1 nolu C'a bağlı proton
4.63	Br a bağlı -CH protonu
1.98	- CH ₃ protonları

3.3. (E)-4-(3-(benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenyl methacrylate' ın (Kalkon 3) Karakterizasyonu

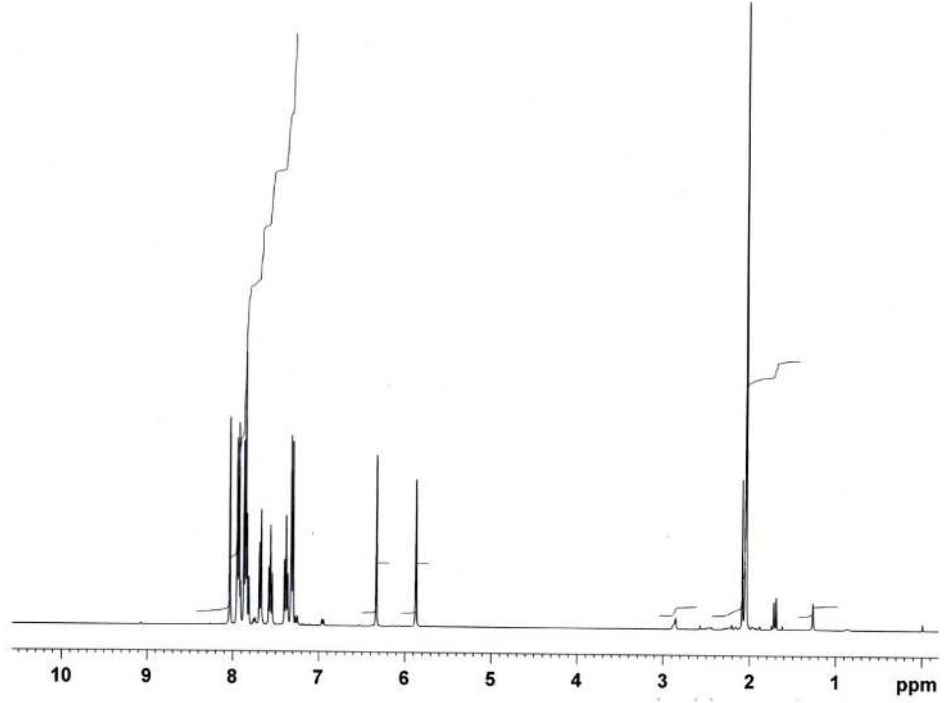
Kalkon 3 bileşiminin IR spektrumu; Şekil 3.4 ve değerlendirmesi Tablo 3.4' de; ¹H-NMR spektrumu; Şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5' de verildi.



Şekil 3.4. Kalkon 3'ün IR spektrumu

Tablo 3.4. Kalkon 3'ün IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3118	Aromatik C-H gerilmeleri
2927	Olefinik C-H gerilmeleri
1725	a nolu -C=O gerilmesi
1658	b nolu -C=O gerilmesi
1547	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1212	Esterdeki C-O-C asimetrik gerilmesi
1167	Esterdeki C-O-C simetrik gerilmesi



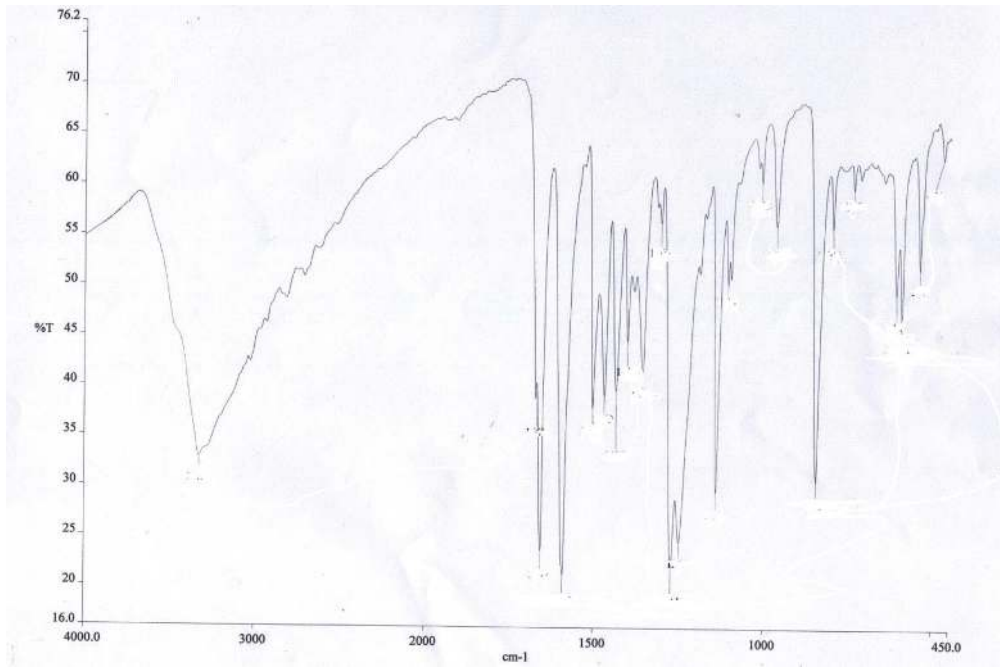
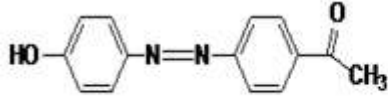
Şekil 3.5. Kalkon 3'ün ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.5. Kalkon 3'ün ^1H -NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.94 - 7.20	Aromatik halka protonları
7.91	2 nolu C'a bağlı proton
7.74	3 nolu C'a bağlı proton
6.37 ; 5.79	1 nolu C'a bağlı protonlar
2.07	- CH_3 protonları

3.4. (E)-1-(4((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)ethanone'un (Azo 1) Karakterizasyonu

Azo 1 bileşiğinin IR spektrumu; Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.6' da verildi.



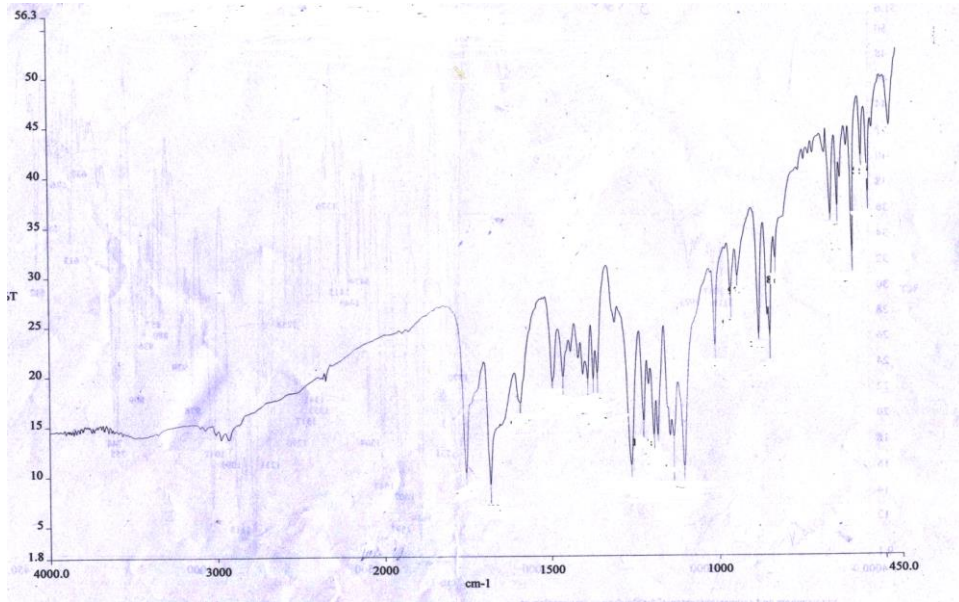
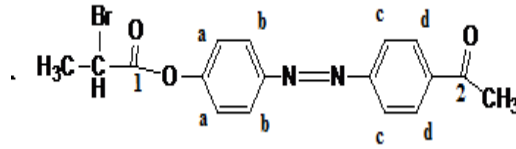
Şekil 3.6. Azo 1'in IR spektrumu

Tablo 3.6. Azo 1'in IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3325	O-H gerilmesi
3006	Aromatik C-H gerilmeleri
2892	Olefinik C-H gerilmeleri
1657	-C=O gerilme titreşimi
1590	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1469	N=N asimetrik gerilmesi
1272	C-N bağ gerilmesi

3.5. (E)-4-((4-acetylphenyl)diazenyl)phenyl-2-bromopropanoate'ın (Azo 2) Karakterizasyonu

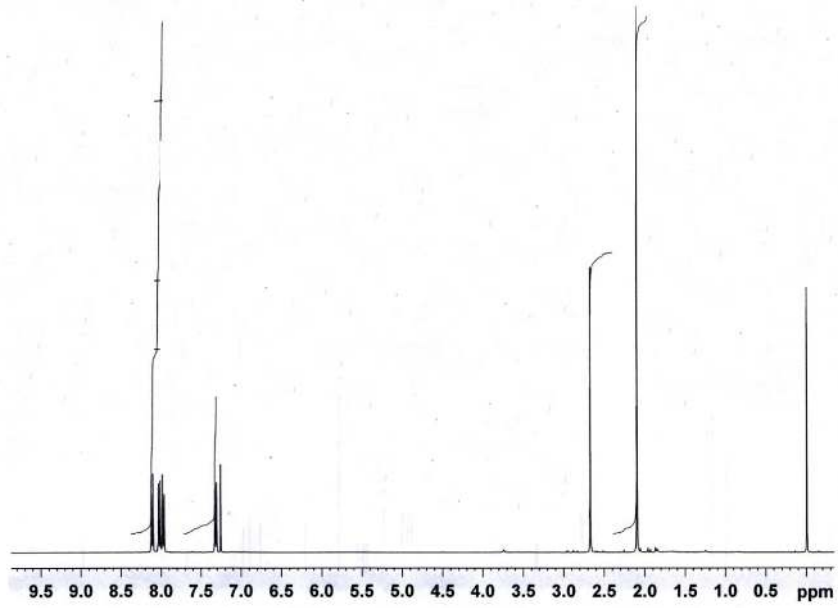
Azo 2 bileşiğinin IR spektrumu; Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7' de; ¹H-NMR spektrumu; Şekil 3.8 ve değerlendirmesi Tablo 3.8' de verildi.



Şekil 3.7. Azo 2'nin IR spektrumu

Tablo 3.7. Azo 2'nin IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3050	Aromatik C-H gerilmeleri
2888	Olefinik C-H gerilmeleri
1755	1 nolu -C=O gerilmesi
1682	2 nolu -C=O gerilmesi
1590	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1461	N=N asimetrik gerilmesi
761	C-Br gerilmesi



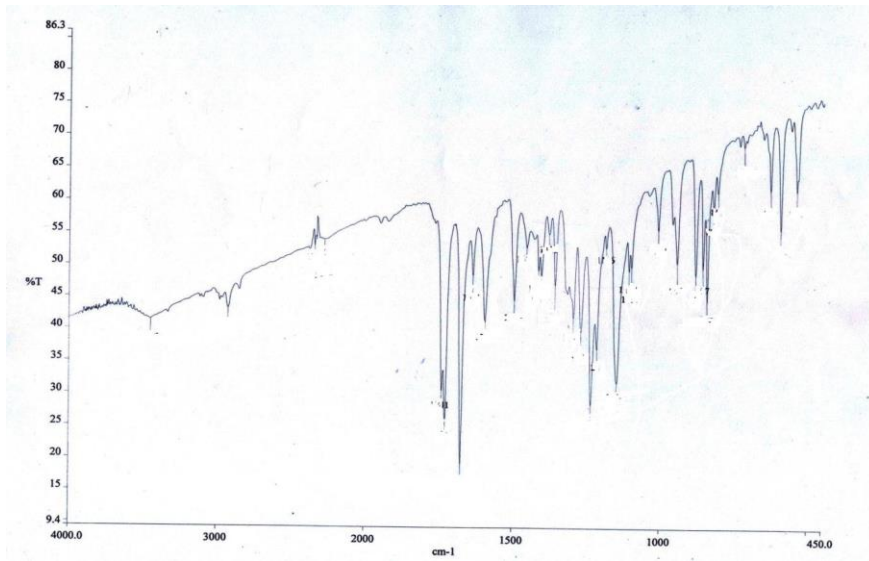
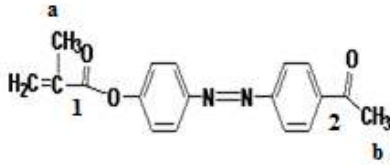
Şekil 3.8. Azo 2'nin ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.8. Azo 2'nin ¹H-NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
8.12 - 7.25	Aromatik halka protonları
8.51	d nolu C'a komşu protonlar
8.03 ; 7.96	b ve c nolu C'a komşu protonlar
7.32	a nolu C'a komşu protonlar

3.6. (E)-4-((4-acetylphenyl) diazenyl)phenyl methacrylate'ın (Azo 3) Karakterizasyonu

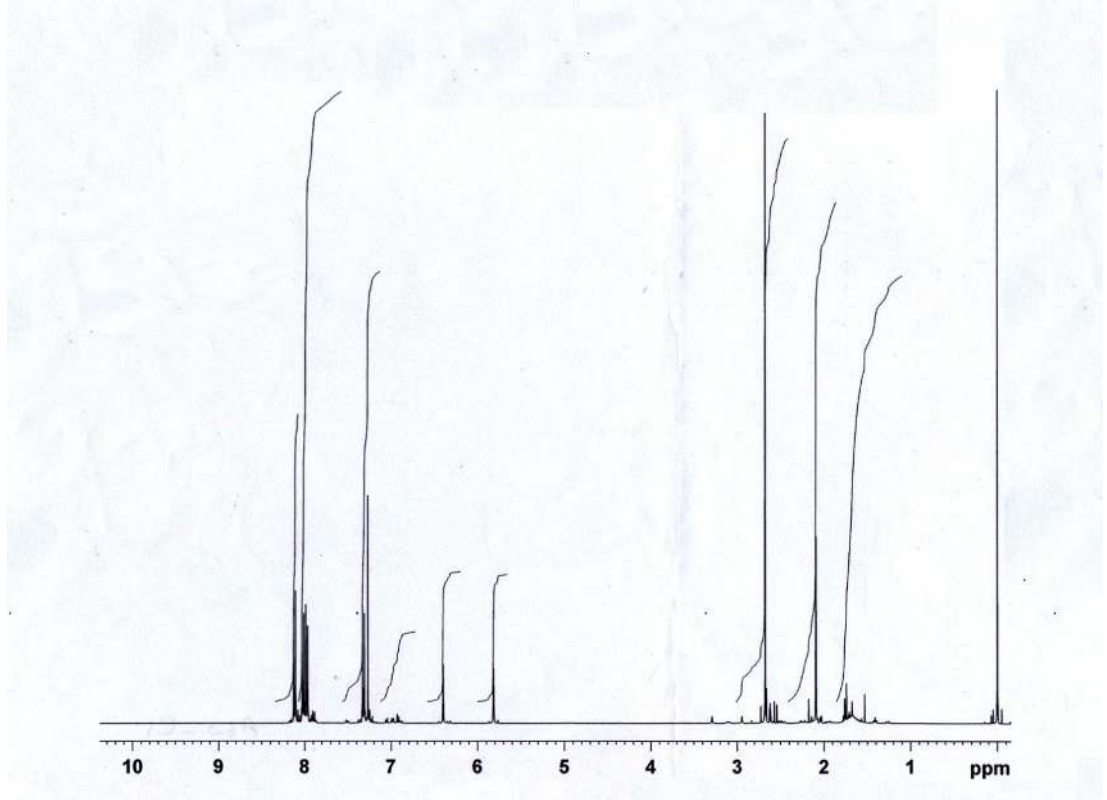
Azo 3 bileşiğinin IR spektrumu; Şekil 3.9 ve değerlendirmesi Tablo 3.9' da; ¹H-NMR spektrumu; Şekil 3.10 ve değerlendirmesi Tablo 3.10' da verildi.



Şekil 3.9. Azo 3'ün IR spektrumu

Tablo 3.9. Azo 3'ün IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3108	Aromatik C-H gerilmeleri
2927	Olefinik C-H gerilmeleri
1768	1 nolu -C=O çift bağ gerilmesi
1676	2 nolu -C=O çift bağ gerilmesi
1637	Olefinik C=C çift bağ gerilmesi
1598	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1455	N=N asimetrik gerilmesi
1359 ; 1259	C-N bağ gerilmesi
1216	Esterdeki -C-O-C- asimetrik gerilmesi
1186	Esterdeki -C-O-C- simetrik gerilmesi



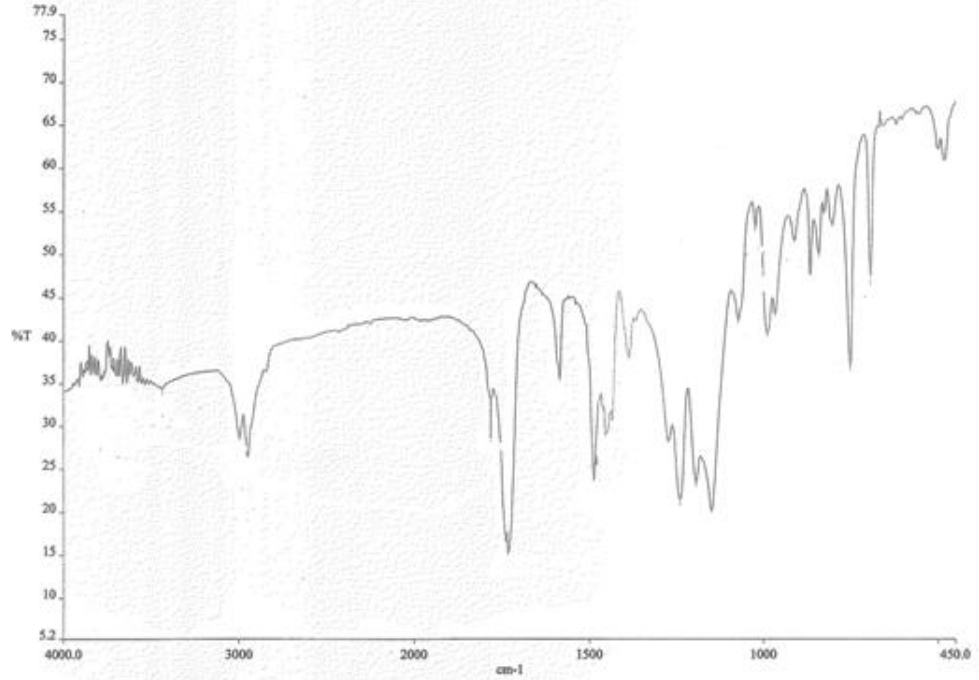
Şekil 3.10. Azo 3'ün ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.10. Azo 3'ün ^1H -NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
8.12 - 7.27	Aromatik halka protonları
6.40 ; 5.81	-CH ₂ deki protonlar
2.67	b nolu -C=O' e komşu CH ₃ protonları
2.09	a nolu -C=O' e komşu CH ₃ protonları

3.7. PMMA'nın Karakterizasyonu

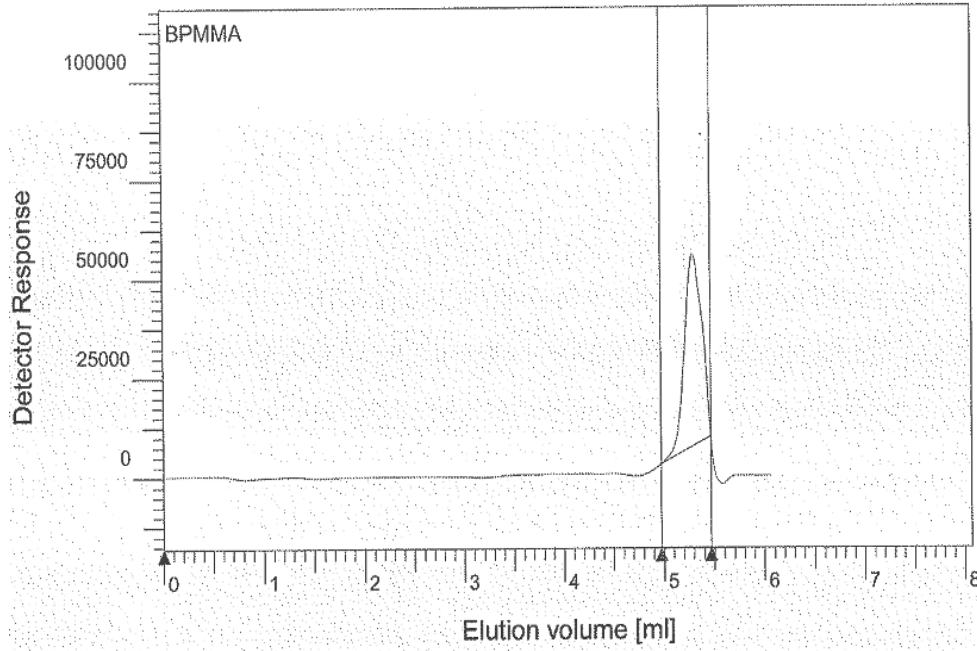
PMMA ' ın IR spektrumu; Şekil 3.11 ve değerlendirmesi Tablo 3.11' de; GPC spektrumu; Şekil 3.12 ve değerlendirmesi Tablo 3.12' de verildi.



Şekil 3.11. PMMA' ın IR spektrumu

Tablo 3.11. PMMA' ın IR spektrum sonuçları

3068 - 3040	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2995 ; 2951	Olefinik C-H gerilme titreşimi
1730	MMA birimindeki –OC=O metakrilat ester karbonili
1619 ; 1599	Aromatik C=C çift bağ gerilme titreşimi
1448 ; 1387	Olefinik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1239	C-O-C asimetrik gerilmesi
1148	C-O-C simetrik gerilmesi



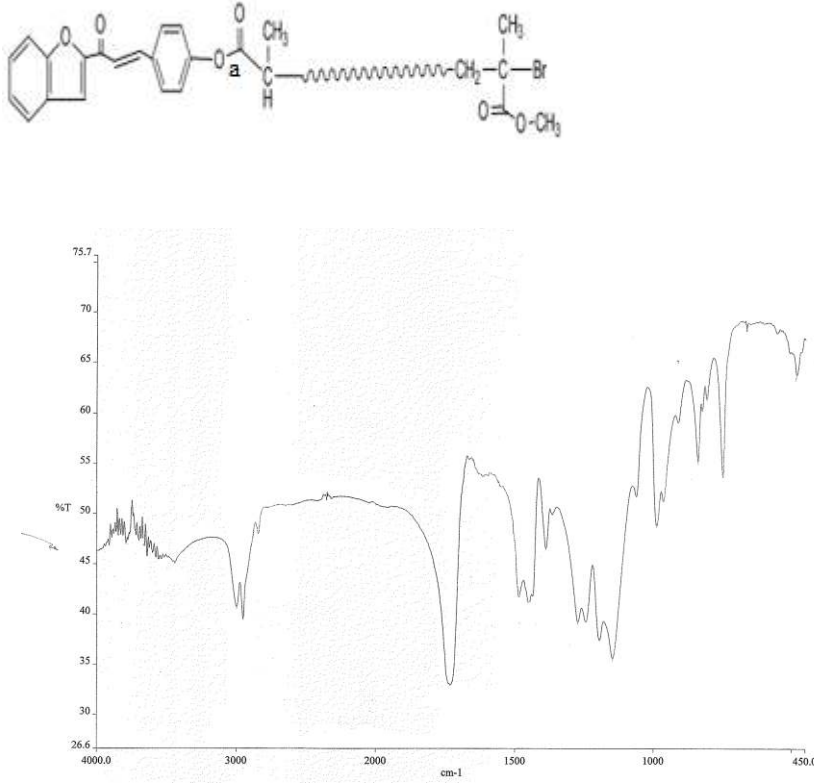
Şekil 3.12. PMMA' ın GPC spektrumu

Tablo 3.12. PMMA' ın GPC sonuçları

Polimer	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
PMMA	2791	3202	3734	3202	1.15

3.8. Kalkon Uç Gruplu Polimerin Karakterizasyonu

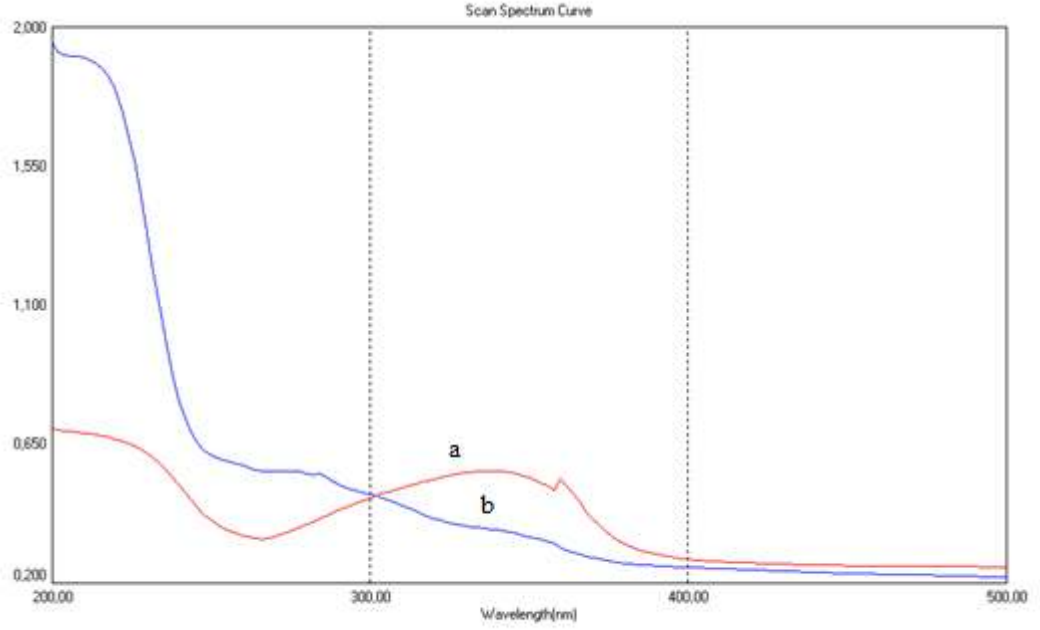
Kalkon uç gruplu polimerin ilk halinin IR spektrumu; Şekil 3.13 ve değerlendirmesi Tablo 3.13’ de; UV-vis ışığına tutulmadan önceki ve 24 saat UV-Vis ışığına tutulduktan sonraki UV görüntüsü Şekil 3.14’ de verildi.



Şekil 3.13. Kalkon uç gruplu polimerin IR spektrumu

Tablo 3.13. Kalkon uç gruplu polimerin IR spektrum sonuçları

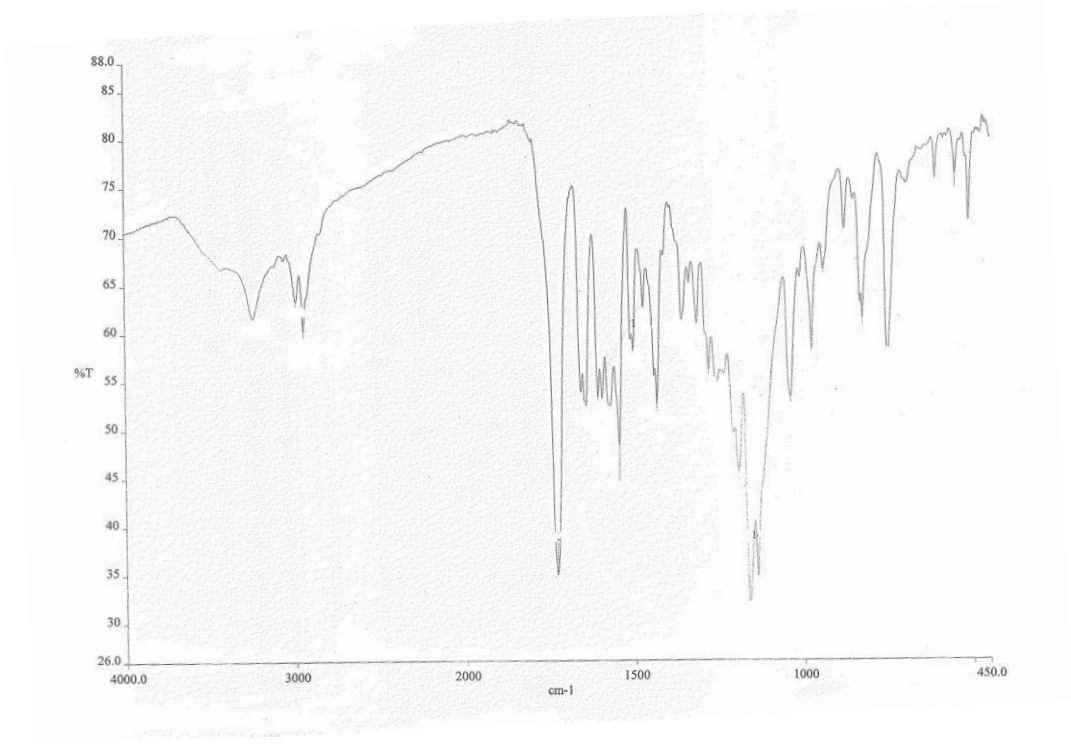
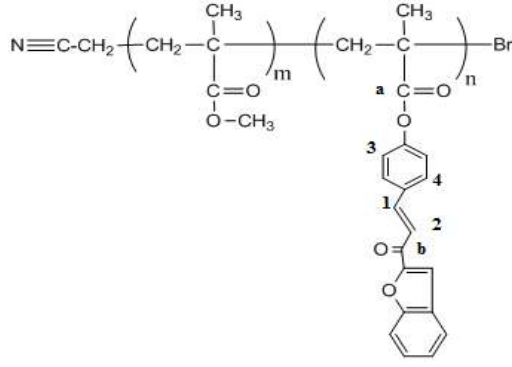
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3010	Aromatik C-H gerilmeleri
2952	Olefinik C-H gerilmeleri
1783	a nolu esterdeki -C=O gerilme titreşimi
1447	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1272	Esterdeki C-O-C asimetrik titreşimi
1163	Esterdeki C-O-C simetrik titreşimi
841	C-Br gerilmesi



Şekil 3.14. Kalkon uç gruplu polimerin UV-vis ışığına karşı davranışının UV görüntüsü (a; İlk hal, b; 24 saat sonraki hali)

3.9. Kalkon Diblok Kopolimerin Karakterizasyonu

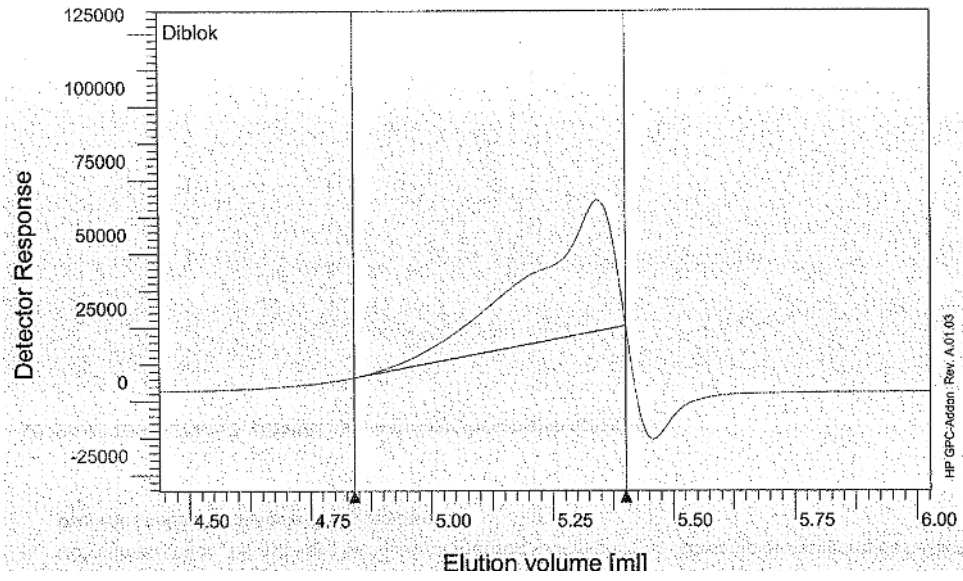
Kalkon diblok kopolimerinin IR spektrumu; Şekil 3.15 ve değerlendirmesi Tablo 3.14' de; GPC ölçümü; Şekil 3.16 ve değerlendirmesi Tablo 3.15' de; ^1H -NMR spektrumu; Şekil 3.17 ve değerlendirmesi Tablo 3.16' da; ^{13}C -NMR spektrumu; Şekil 3.18 ve değerlendirmesi Tablo 3.17' de; UV-vis ışığına tutulmadan önceki ve 24 saat UV-vis ışığına tutulduktan sonraki UV görüntüsü Şekil 3.19' da; UV-vis ışığına tutulmadan önceki ve 24 saat UV-vis ışığına tutulduktan sonraki IR spektrumu; Şekil 3.20' de verildi.



Şekil 3.15. Kalkon diblok kopolimerinin IR spektrumu

Tablo 3.14. Kalkon diblok kopolimerinin IR spektrum sonuçları

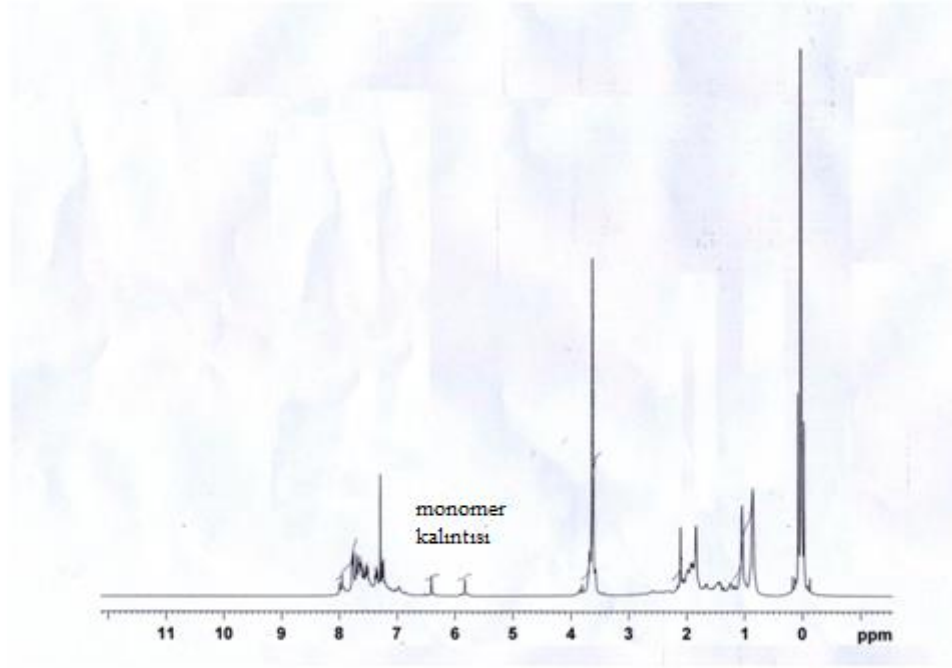
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3245	Aromatik C-H gerilmeleri
2993	Olefinik C-H gerilmeleri
1731	a nolu -C=O' deki gerilme titreşimi
1644	b nolu -C=O' deki gerilme titreşimi
1547	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi



Şekil 3.16. Kalkon diblok kopolimer' in GPC spektrumu

Tablo 3.15. Kalkon diblok kopolimer' in GPC sonuçları

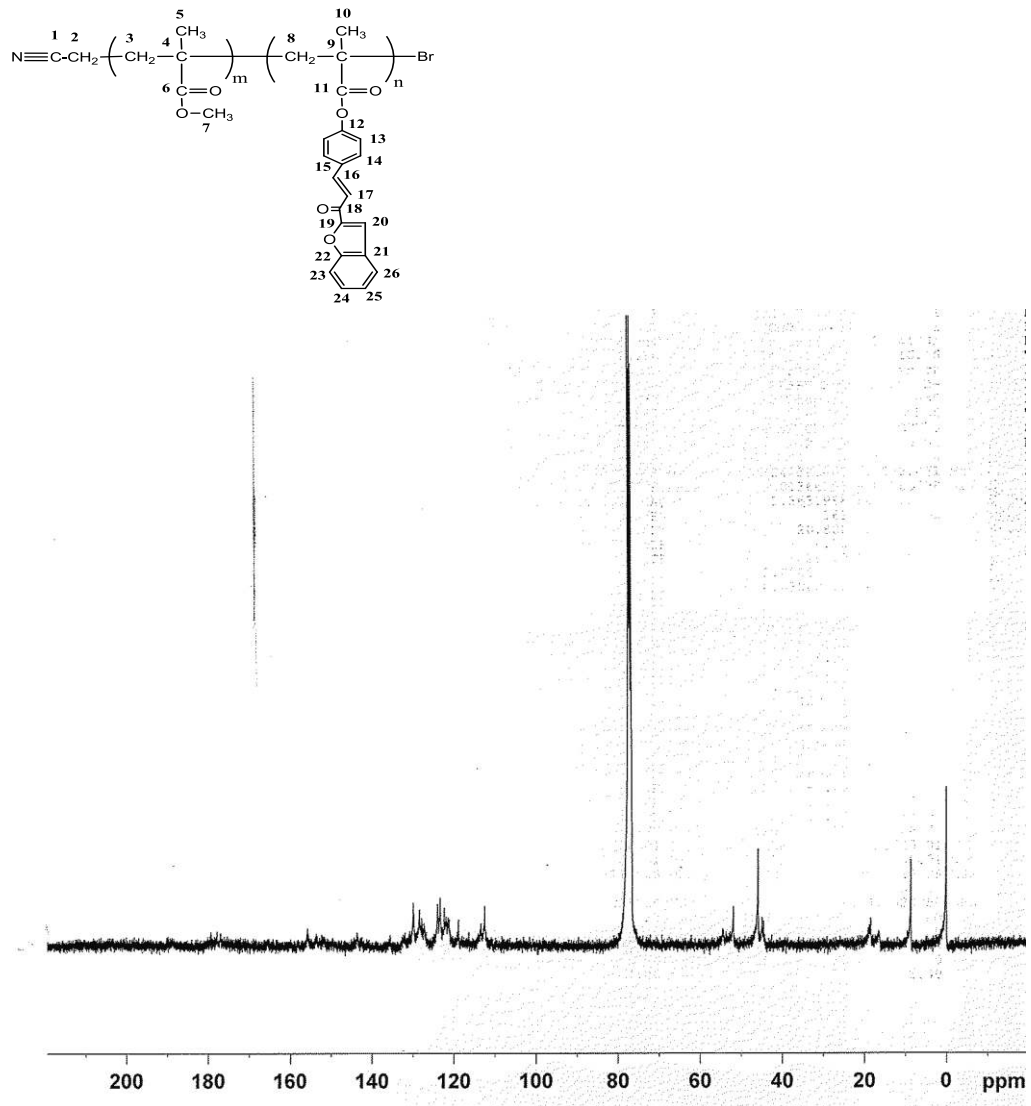
Polimer	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
Kalkon Diblok Kopolimer	3522	4630	6547	4630	1.31



Şekil 3.17. Kalkon diblok kopolimer' in ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.16. Kalkon diblok kopolimer' in ^1H -NMR spektrum sonuçları

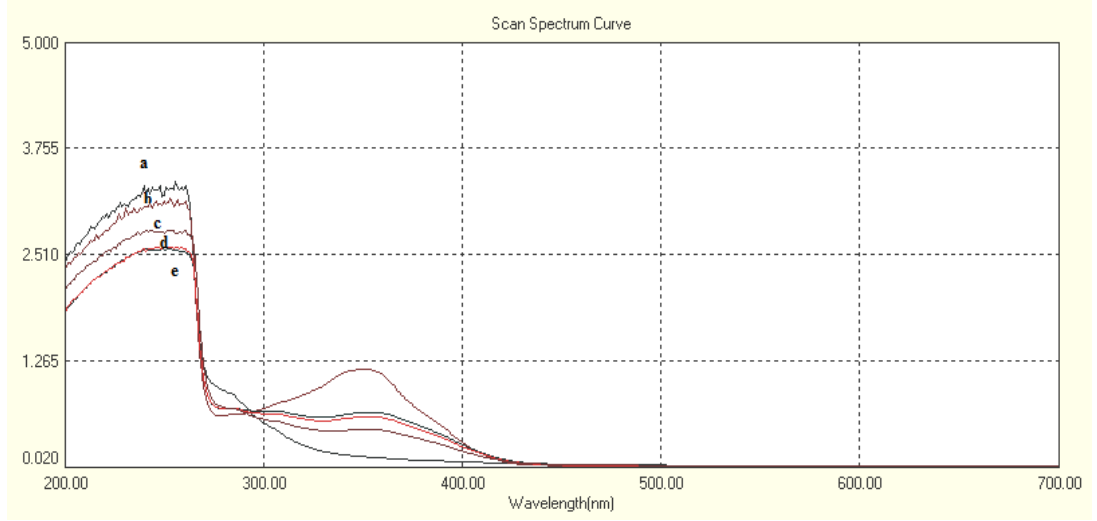
Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.27	3 nolu aromatik halka protonu
7.90-7.76	Diğer aromatik halka protonları
6.43	1 nolu C'daki protonlar
5.83	4 nolu C'daki protonlar
3.60	-OCH ₃ protonları
1.80-1.20	Ana zincirdeki CH ₂ protonları
1.10;0.90	-CH ₃ protonları



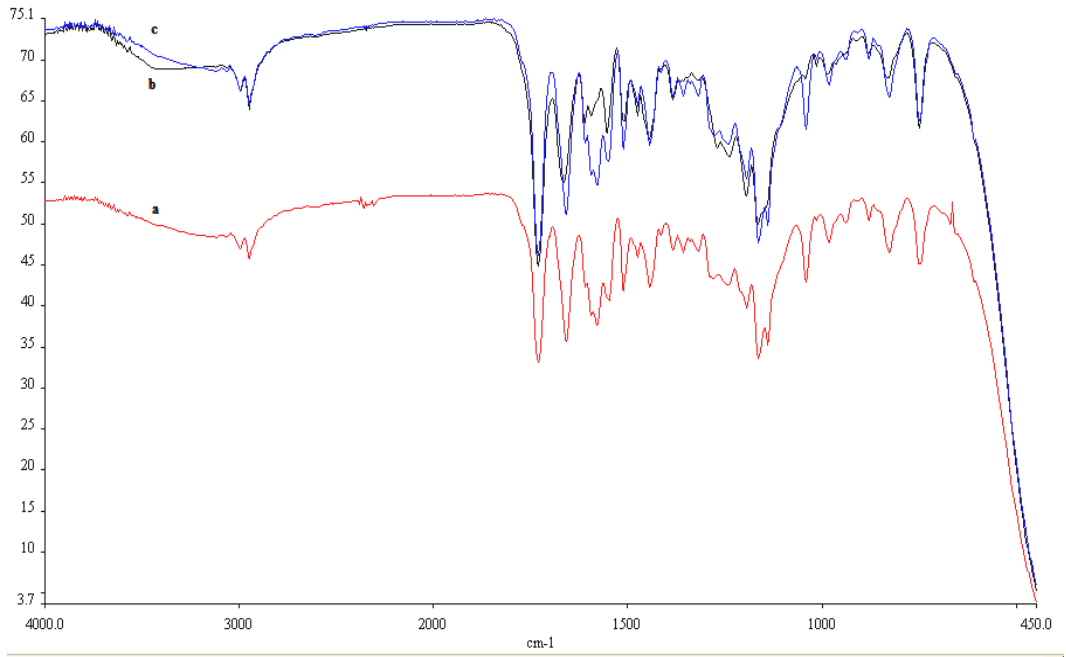
Şekil 3.18. Kalkon diblok kopolimer' in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.17. Kalkon diblok kopolimer' in ^{13}C -NMR spektrum sonuçları

Kimyasal kayma	Karbon numarası
118.87	1
12.65	2
33.40	3
38.16	4
24.45	5
177.89	6
51.87	7
45.85	8
54.84	9
25.00	10
170.02	11
150.36	12
121.45	13
129.74	14
129.91	15
130.75	16
122.34	17
179.42	18
118.87	19
127.32	20
155.82	21
127.61	22
112.51	23
124.02	24
123.33	25
127.32	26



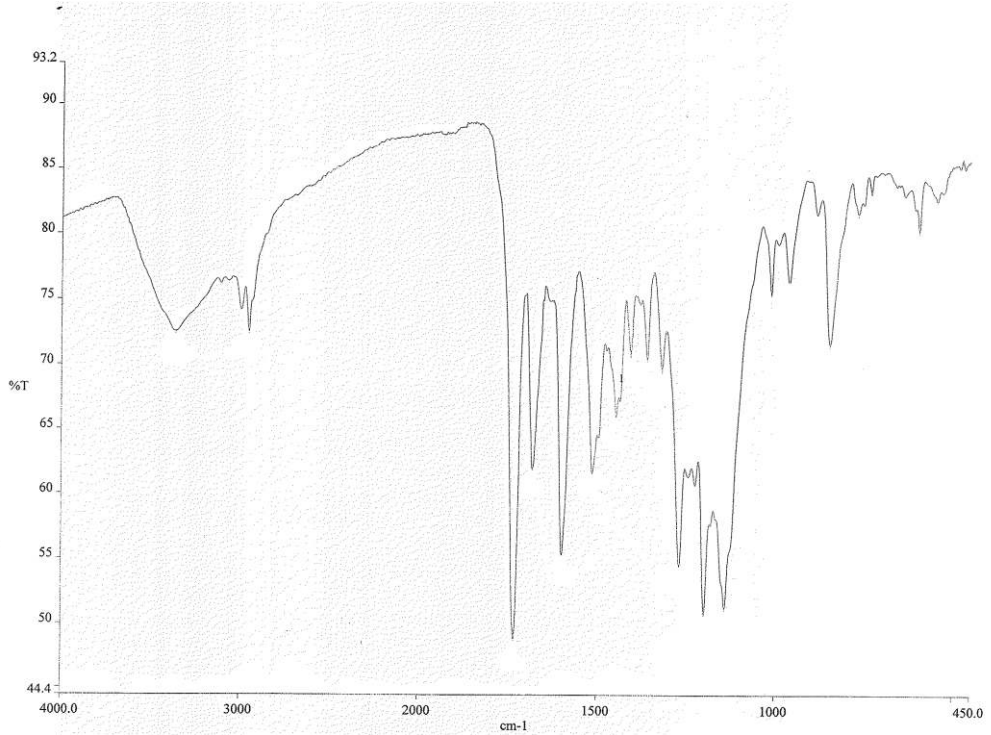
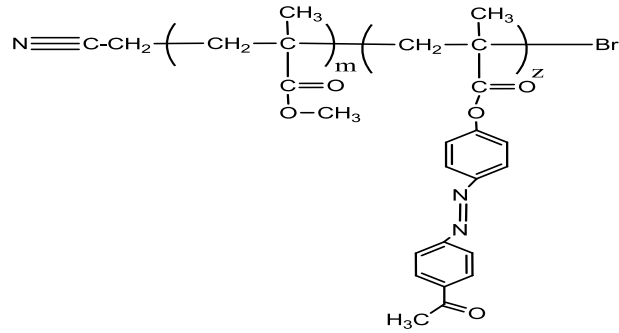
Şekil 3.19. a) Kalkon diblok kopolimerin UV-vis ışığına karşı davranışının UV görüntüsü (a; İlk hal, b; 1 saat sonraki hali, c; 3 saat sonraki hali, d; 12 saat tutulduktan sonraki hali)



Şekil 3.20. a) Kalkon diblok kopolimerin UV-vis ışığına karşı davranışının IR görüntüsü (a; İlk hali, b; 6 saat sonraki hali, c; 24 saat sonraki hali)

3.10. Azo Diblok Kopolimerin Karakterizasyonu

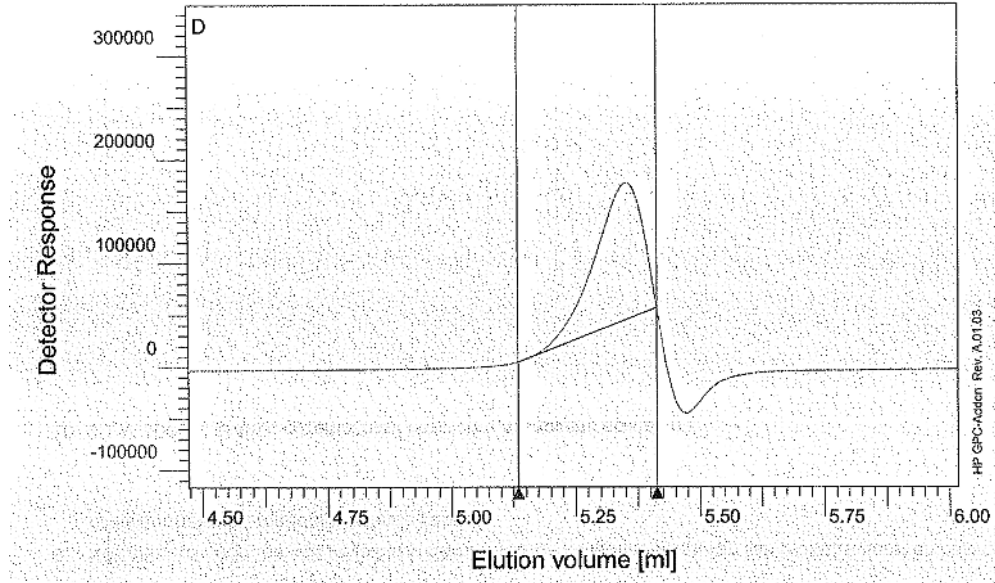
Azo diblok kopolimerinin IR spektrumu; Şekil 3.21 ve değerlendirmesi Tablo 3.18. de; GPC ölçümü; Şekil 3.22 ve değerlendirmesi Tablo 3.19' da; ^1H -NMR spektrumu; Şekil 3.23 ve değerlendirmesi Tablo 3.20' de; ^{13}C -NMR spektrumu; Şekil 3.24 ve değerlendirmesi Tablo 3.21' de; UV-vis ışığına tutulmadan önceki ve 24 saat UV-vis ışığına tutulduktan sonraki ve 6 saat güneş ışığına tutulduktan sonraki UV görüntüsü Şekil 3.25' de verildi.



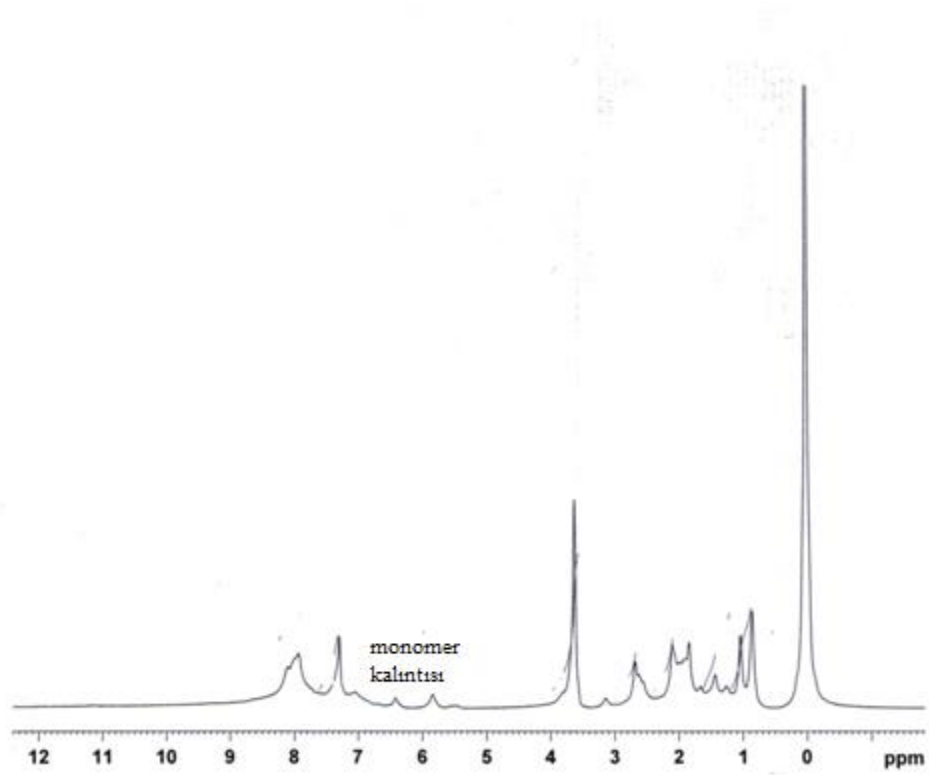
Şekil 3.21. Azo diblok kopolimerinin IR spektrumu

Tablo 3.18. Azo diblok kopolimerinin IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3059	Aromatik C-H gerilmeleri
2950	Alifatik C-H gerilmeleri
1731	Ester -C=O gerilmesi
1680	Keton -C=O gerilmesi
1597	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1445	N=N asimetrik gerilmesi
1358	C=N çift bağ gerilmesi
1268	Esterdeki -C-O-C- asimetrik titreşimi
1198	Esterdeki -C-O-C- simetrik titreşimi
1140	C-N bağ gerilmesi

**Şekil 3.22.** Azo diblok kopolimerin GPC spektrumu**Tablo 3.19.** Azo diblok kopolimerin GPC sonuçları

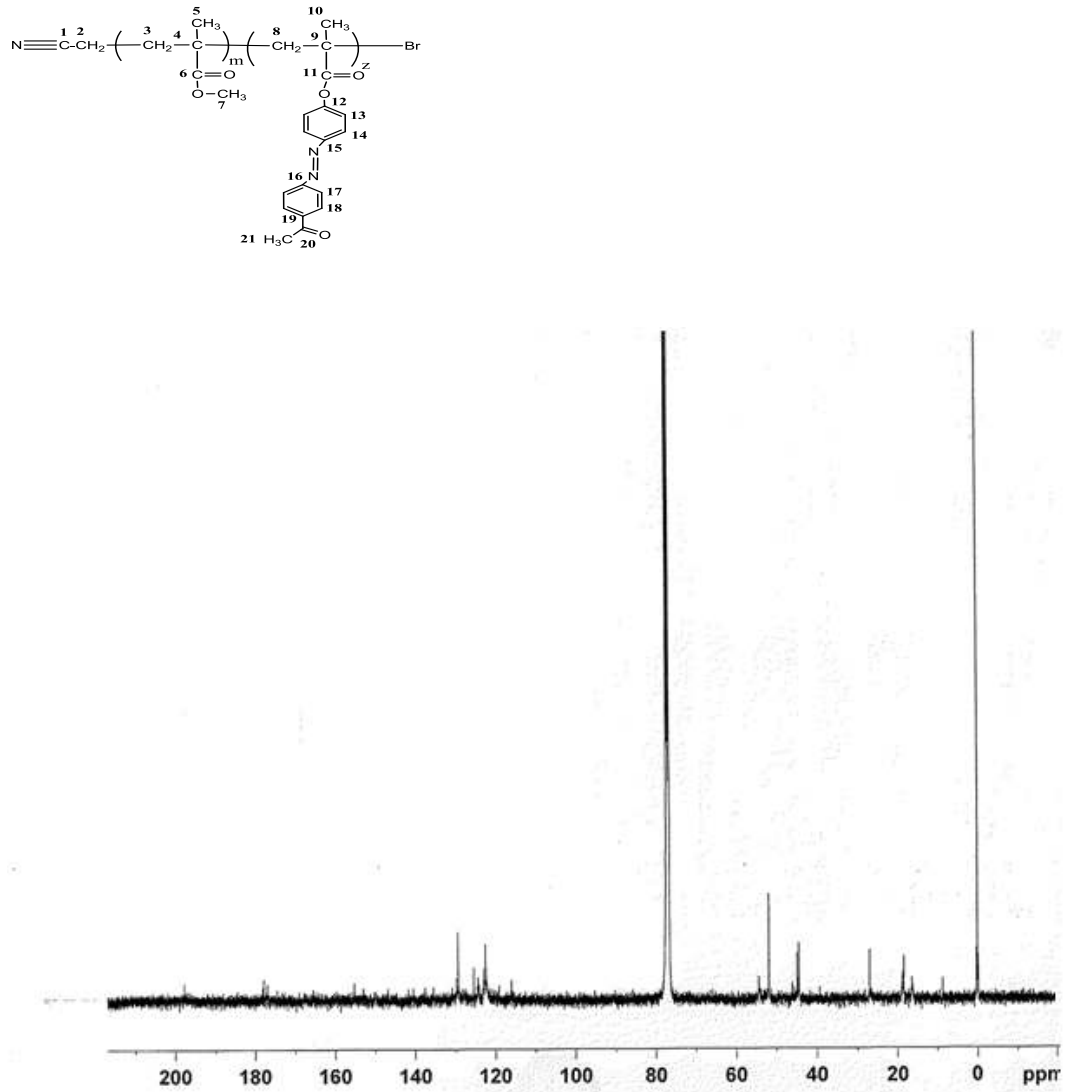
Polimer	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
Azo Diblok Kopolimer	2520	2638	2777	2638	1.05



Şekil 3.23. Azo diblok kopolimerin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.20. Azo diblok kopolimerin ^1H -NMR spektrum sonuçları

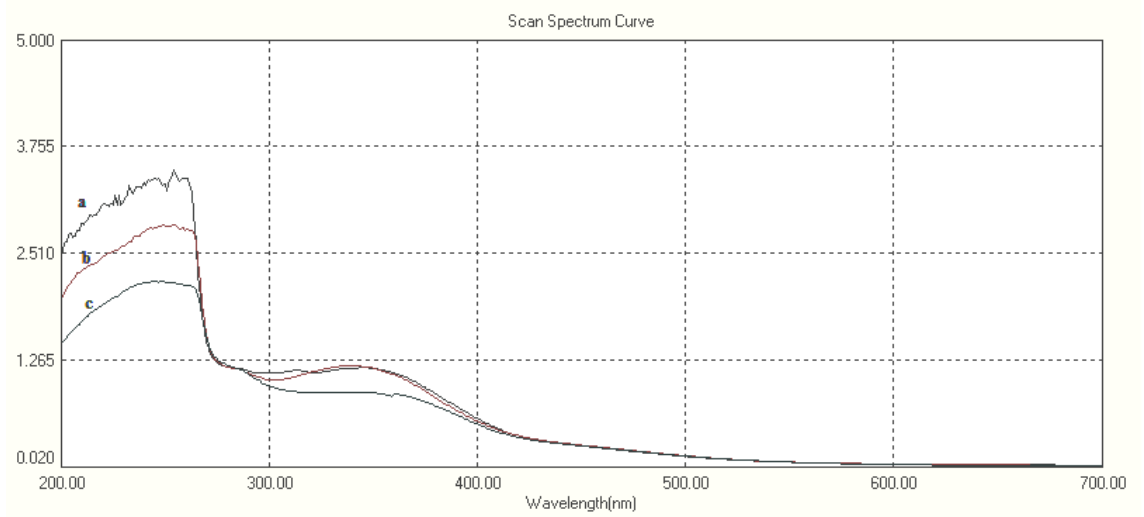
Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
8.90-6.90	Aromatik halka protonları
3.63	-OCH ₃ protonları
2.10;1.88	-CH ₂ protonları
1.06;0.90	-CH ₃ protonları



Şekil 3.24. Azo diblok kopolimerin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.21. Azo diblok kopolimerin ^{13}C -NMR spektrum sonuçları

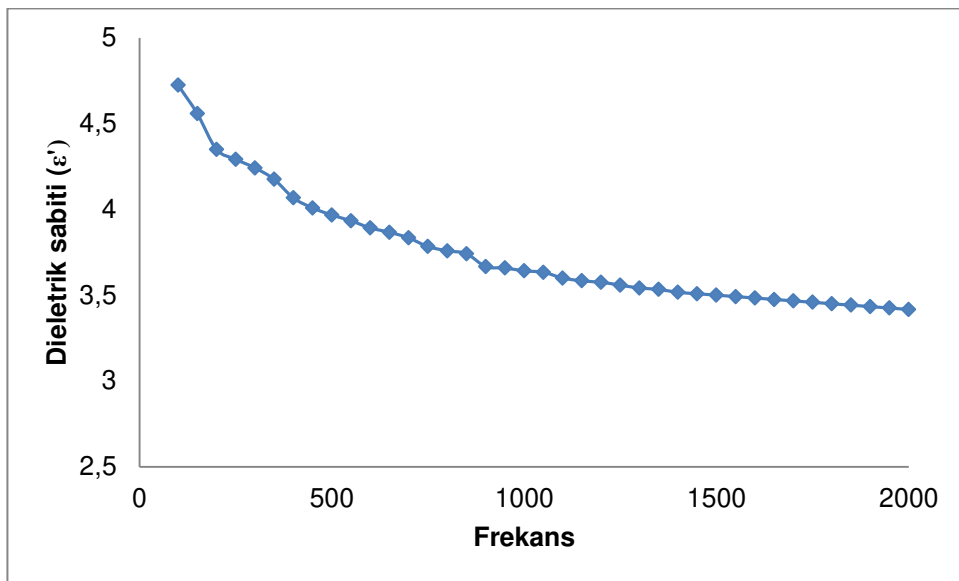
Kimyasal kayma	Karbon numarası
116.08	1
12.45	2
34.20	3
35.16	4
29.91	5
177.92	6
51.92	7
46.16	8
54.41	9
26.91	10
177.03	11
155.28	12
122.47	13
122.60	14
150.10	15
156.65	16
129.82	17
136.34	18
129.43	19
197.79	20
138.43	21
26.90	22
112.51	23
124.02	24
123.33	25
127.32	26



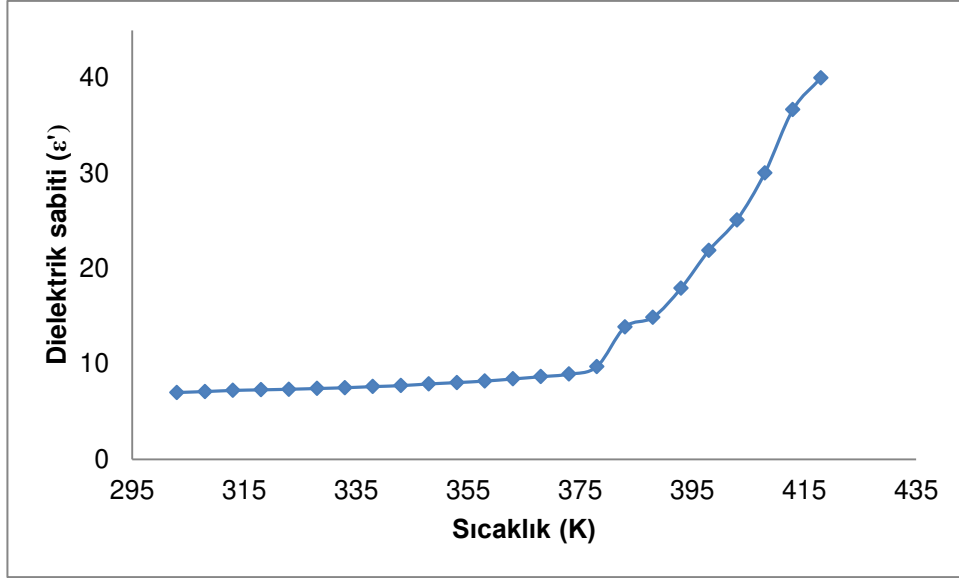
Şekil 3.25. Azo diblok kopolimerin UV-vis ışığına karşı davranışının UV görüntüsü (a; İlk hali, b; 24 saat UV-vis ışığına tutulduktan sonraki hali ve c; 6 saat güneş ışığına tutulduktan sonraki hali)

3.11. Kalkon Diblok Kopolimerin Dielektrik Ölçümü

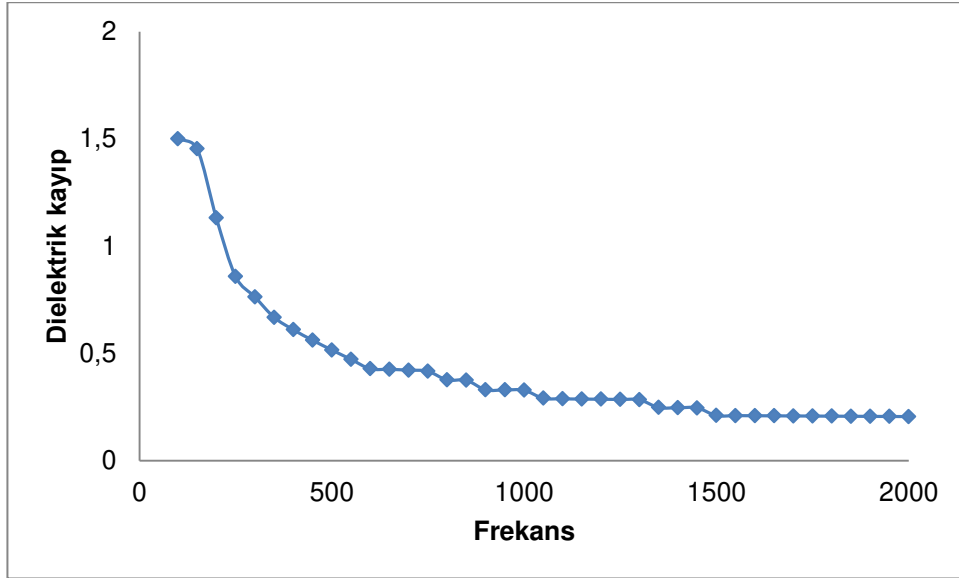
Dielektrik ölçümü için toz halindeki kopolimerden 0,1 g tartıldı ve kopolimer, 4 ton basınç altında disk haline getirilerek disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans (C_p), dielektrik kayıp faktörü (D_f), parametrelerinin ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden gerekli formüller yardımı ile dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), hesaplandı.



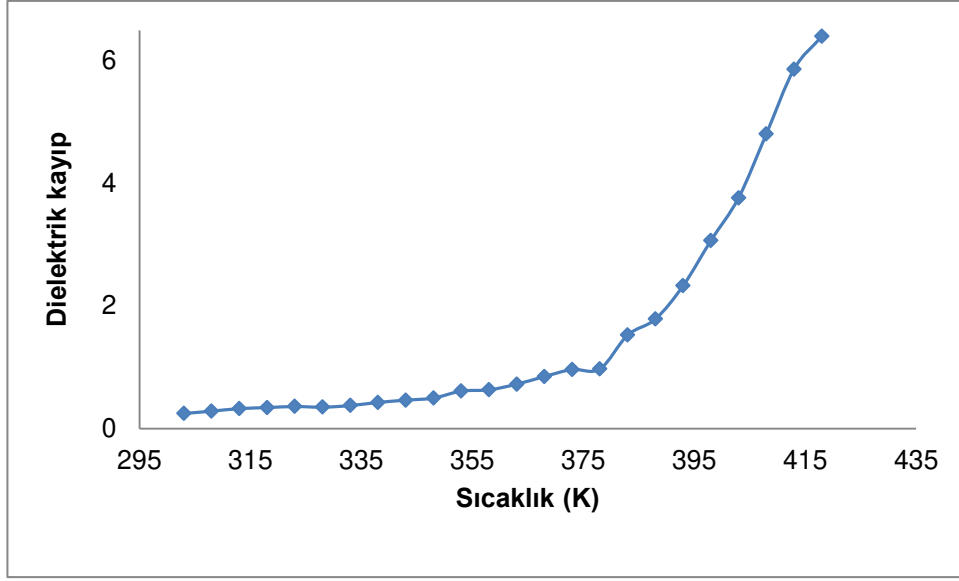
Şekil 3.26. Kalkon diblok kopolimer'inin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.27. Kalkon diblok kopolimer'inin dielektrik sabitlerinin sıcaklık ile değişim grafiği



Şekil 3.28. Kalkon diblok kopolimer'inin dielektrik kaybının frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.29. Kalkon diblok kopolimer'inin dielektrik kaybının sıcaklık ile değişim grafiği

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak 1-Benzofuran-2-il etanonun 4-hidroksi benzaldehitte reaksiyonundan Kalkon 1 sentezlendi. Oluşan ürün eter ile yıkandı. Oluşan Kalkon 1' in IR spektrumunda (Şekil 3.1); 3247 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3015 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1644 cm^{-1} -C=O, 1609 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1164 cm^{-1} esterdeki C-O-C gerilmesi en karakteristik bandlardır.

Kalkon 2' yi sentezlemek için Kalkon 1 ve α -bromopropiyonil bromür reaksiyona sokuldu ve oluşan ürün 1:1 alkol su karşımında kristallendirildi. Oluşan Kalkon 2' nin IR spektrumunda (Şekil 3.2); 3080 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1762 cm^{-1} ester yapısındaki -C=O' i simetrik gerilmesi, 1657 cm^{-1} kalkon yapısındaki -C=O gerilmesi, 1547 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ ve 658 cm^{-1} C-Br gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.3); 7.96, 7.24 ppm aromatik halka protonlarını, 7.49 ve 7.22 ppm kalkon yapısında bulunan C=C çift bağındaki protonlarını ve 4.63 ppm deki -CHBr protonunu karakterize etmektedir.

Kalkon 3' ü sentezlemek için Kalkon 1 ve metakriloil klorür reaksiyona sokuldu ve oluşan ürün asetonda kristallendirildi. Oluşan Kalkon 3' ün IR spektrumunda (Şekil 3.4); 3118 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1725 cm^{-1} esterdeki -C=O simetrik gerilmesi, 1658 cm^{-1} kalkon yapısındaki -C=O gerilmesi, 1547 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.5); 7.94, 7.20 ppm aromatik halka protonları, 7.91, 7.74 ppm kalkon yapısında bulunan C=C çift bağındaki protonları ve 2.07 ppm deki -CH₃ protonlarını karakterize etmektedir.

Diazolama ve fenolle kenetleme reaksiyonları ile Azo 1 bileşiği elde edildi. Oluşan ürünün IR spektrumunun (Şekil 3.6); 3325 cm^{-1} -OH gerilmesi, 1657 cm^{-1} -C=O gerilmesi, 1590 cm^{-1} Aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1469 cm^{-1} N=N asimetrik gerilmesi en karakteristik bandlarıdır.

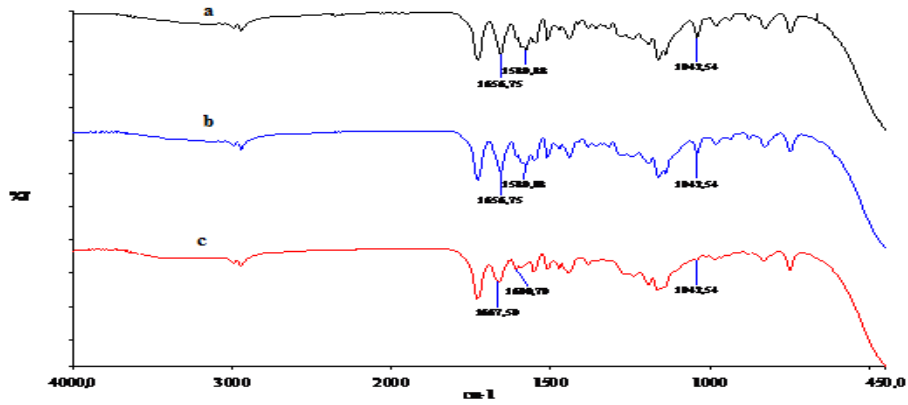
Azo 2 sentezi için Azo 1 α -bromopropiyonil bromürle reaksiyona sokuldu. Oluşan ürünün IR spektrumunun (Şekil 3.7); 3050 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1755 cm^{-1} Br'a ve 1682 cm^{-1} CH₃' e yakın olan -C=O gerilmeleri, 1590 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1461 cm^{-1} N=N asimetrik gerilmesi, 761 cm^{-1} C-Br gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.8); 8.12, 7.25 ppm aromatik halka protonları, 8.03-7.96 ppm -N a komşu protonları karakterize etmektedir.

Azo 3 sentezi için Azo 1 metakriloil klorürle reaksiyona sokuldu. Oluşan ürünün IR spektrumun (Şekil 3.9); 1676 cm^{-1} -C=O gerilmesi, 1598 cm^{-1} Aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1455 cm^{-1} N=N asimetrik gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10); 8.12-7.27 ppm aromatik halka protonları, 6.40, 5.81 ppm -CH₂ deki protonları, 2.67, 2.09 ppm deki sinyallerde -CH₃ teki protonları karakterize etmektedir.

ATRP yöntemiyle metilmetakrilat monomerinden polimeri elde edilmiştir. Bu polimerin IR spektrumu (Şekil 3.11); 1730 cm^{-1} MMA birimindeki -OC=O metakrilat ester karbonili, 1619 ve 1599 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi karakteristik bandlarıdır. Şekil 3.12' de gösterilen GPC eğrisinde kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 2791 g/mol polidispersite ise $\text{HI}(=\text{Mw}/\text{Mn})=1.15$ olarak ölçüldü.

Kalkon 2 den kalkon uç gruplu polimer sentezi gerçekleştirildi ve oluşan polimerin IR spektrumu (Şekil 3.13); 1783 cm^{-1} ester yapısındaki -C=O gerilmesi, 1447 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi ve 841 cm^{-1} -CBr gerilmesi karakteristik bandlarıdır. Polimerin UV-vis ışığına karşı davranışı (Şekil 3.14); absorbans değerleri UV ışını altında zamanla azaldığı gözlemlendi. Bu dalga boyları kopolimer bileşimindeki kalkon halkasından kaynaklanmaktadır.

Kalkon 3 ve PMMA ın reaksiyonundan kalkon diblok polimer elde edildi. Polimerin IR spektrumu (Şekil 3.15); 1731 cm^{-1} MMA yapısındaki -C=O gerilmesi, 1644 cm^{-1} kalkon yapısındaki -C=O gerilmesi ve 1547 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi karakteristik bandlarıdır. Şekil 3.16' da gösterilen GPC eğrisinde kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 3522 g/mol ve polidispersite $\text{HI}(=\text{Mw}/\text{Mn})=1.31$ olarak ölçüldü. Bağlanma oranı %20.76 olarak hesaplandı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.17); 7.90-7.27 ppm aromatik halka protonları, 6.43, 5.83 ppm kalkon yapısındaki C=C çift bağdaki hidrojenleri, 3.60 ppm OCH₃ protonları ve 0.90;1.10 ppm deki -CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. Polimerin UV-vis ışığına karşı davranışı Şekil 3.19 ve Şekil 4.1' de verilmiştir. Absorbans değerleri UV ışını altında zamanla azaldığı gözlemlendi ve IR deki bandların yerlerinin değiştiği gözlemlendi. Bu dalga boyları kopolimer bileşimindeki kalkon halkasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Kalkon diblok kopolimerin; **a)** ilk hali, **b)** UV-vis ışığı altında 6 saat tutulduktan sonra, **c)** UV-vis ışığı altında 24 saat tutulduktan sonraki halinin IR spektrumu .

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik ve moleküler polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerin morfolojik davranışları teknolojik açıdan son derece önemli olduğu da bir gerçektir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, kondüktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır [40]. Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Kapasitans değerinin ve dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görülür. Bunun sebebinin polarizasyon etkisi olduğu düşünülebilir. Frekans arttıkça dipollerin etkisi artacağından polarizasyon meydana gelir. Bu çalışmada, önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), Dielektrik faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Burada,

C = kapasitans değeri,

d = kalınlık,

A = etki alanı,

ϵ_0 = boşluğun geçirgenliği

ϵ = dielektrik sabitidir.

Polimerlerin dielektrik kayıpları; $\epsilon'' = Df \cdot \epsilon'$ formülüyle hesaplandı.

Şekil 3.27' de polimerinin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. Polimerlerin kapasitans değerlerinin artan frekansla önce arttığı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabitlendiği görüldü. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Şekil 3.28'de polimerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü. Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Şekil 3.26 ve Şekil 3.29' da camsı geçiş sıcaklığında polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Bu, sıcaklıkla polimer moleküllerindeki segmentlerde polarlaşmanın bir sonucu olduğu söylenebilir.

Azo 3 ve PMMA' ın reaksiyonundan azo diblok polimer elde edildi. Polimerin IR spektrumu (Şekil 3.21); 1680cm^{-1} ester yapısındaki C=O gerilmesi, 1597 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi ve 1445 cm^{-1} N=N- gerilmesi karakteristik bandlarıdır. Şekil 3.22' de gösterilen GPC eğrisinde kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 2520 g/mol polidispersite ise $\text{HI}(=\text{Mw/Mn})=1.05$ olarak ölçüldü. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.23); 8.13,7.31 ppm aromatik halka protonları ve 2.72 ve 2.10 ppm deki -CH_3 protonlarını karakterize etmektedir. Polimerin UV-vis ışığına karşı davranışı Şekil 3.25' de verilmiştir. UV-Vis ışığı uygulandığında absorbans değeri düşmekte, tekrar güneş ışığına bırakıldığında tekrar eski değere gelmektedir. Bunun sebebi cis-trans dönüşümüdür.

KAYNAKLAR

- 1) **Kurbanova, R.**, 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- 2) **URL, 2008**, <http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer>
- 3) **Prof. Dr A. Yıldız, Prof. Dr. Ö. Genç, Prof Dr S. Bektaş.**, 1997, Enstrümantal Analiz Yöntemleri Sayfa 33,38,40.
- 4) **Nishikubo, T.; Iizawa, T.; Yamada, M.; Tsuchiya, K., J.**, 1983, *Polym. Sci: Polym. Chem.*, 21, 2025-2045. Coqueret, X. *Macmol. Chem. Phys.*, 200, 1567-1579, 1999.
- 5) **Rehab, A.; Salahuddin N.**, 1999, *Polymer*, 40, 2197-2207.
- 6) **Subramanian K., Krishnasamy V., Nanjundan S.**, 2000, Reddy, A.V.R. *Eur. Polym. J.*, 36, 2343-2350.
- 7) **Shirai, M., Nogi, N., Tsunooka M.**, 1998, *React. & Funct. Polym.*, 37, 147-154.
- 8) **Tsuchido E., Tomono T., Sano H.**, 1972, *Macromol. Chem.*, 151, 245.
- 9) **Rzayev Z.M.O., Sadıgzade S.**, 1973, *J. Polym. Sci, Polym. Symp.*, 42, 519.
- 10) **Dodgson K., Erban J.R.**, 1977, *Europ. Polym. J.*, 13, 791-99.
- 11) **Kokubo T., Iwatsuki S.**, 1970, *Macromol.*, 1, 482-85.
- 12) **Seymour R.B., Garner P.P.**, 1976., *Polymer*, 17, 21.
- 13) **Dammel R.**, 1992, *PMSE*, 66, 124-32.
- 14) **Pizybilla K.J., Röschet H., Pawlowski G.**, 1992, *Advanced. Mater.*, 4, 239.
- 15) **Zabradnik, M.**, 1992, *The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents*, Jhon Wiley & Sons, New York.
- 16) **Takemoto K., Ottenbrite R.M. Kamachi M.**, 1997, *Functional Monomers and Polymers*, Marcel Dekker, New York.
- 17) **Erdemoğlu N. Şener B.**, 1999, *Taksol ve Türevlerinin Biyosentezi*, Ankara Ecz. Fak. Derg., 28, 99-116.
- 18) **Dhar, D.N.**, 1981, *The Chemistry of Chalcones and Related Compounds*, John Wiley, New York.
- 19) **Marais, J. P. J., Ferreira, D. ve Slade, D.**, 2005, *Stereoselective Synthesis of Monomeric Flavonoids*, *Phytochemistry*, 66, 2145-2176.

- 20) **Ankhiwala, M.D.**, 1990, Studies on Flavonoids, Part II, Synthesis and antimicrobial Activity of 8-bromo-7-n-butoxy-6-nitro-flavones, -flavonols, -flavanones. *Journal of the Indian Chemical Society*, 67, 913-915.
- 21) **Ram V.J., Saxena A.S., Srivastava S., Chandra S.**, 2000, Oxygenated Chalcones and Bischalcones as Potential Antimalarial Agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10,2159-2161
- 22) **Rolf, V.H., Wellinga, K. ve Grosscurt, C.**, 1978, 1-Phenylcarbomoyl-2-Pyrazolines: a New Class Of Insecticides. 2.Synthesis and Insecticidal Properties of 3,5-Diphenyl-1-Phenylcarbomoyl-2-Pyrazolines. *J. Agric. Food. Chem.*, 28, 915- 918.
- 23) **Herencia, F., Ferrandiz, M. L., Ubeda, A., Dominguez, J. N., Charris, J. E., Lobo, G. M. ve Alcaez, M. J.**, 1998, Synthesis and Anti-Inflammatory Activity of Chalcone Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 8, 1169-1174.
- 24) **Lin, Y. M., Zhou, Y., Flavin, M. T., Zhou, L. M., Nie, W. ve Chen, F. C.**, 2002, Chalcones and Flavonoids as Anti-Tuberculosis Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10, 2795-2802.
- 25) **Rao, Y. K., Fang, S. H., Tzeng, Y. M.**, 2004, Differential Effects of Synthesized 2'- Oxyganeted Chalcone Derivatives: Modulation of Human Cell Cycle Phase Distribution, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 2679-2686.
- 26) **Satyanarayana M., Tiwari P., Tripathi B. K., Srivastava A. K., Pratap R.**, 2004, Synthesis and Antihyperglycemic Activity of Chalcone Based Aryloxypropanolamines, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 883-889
- 27) **McCuea, P. P. ve Shetty, K.**, 2004, A Role For Amylase and Peroxidase-Linked Polymerization in Phenolic Antioxidant Mobilization in Dark-Germinated Soybean and implications for Health, *Process Biochem*, 39, 1785–1791
- 28) **Trompezinski, S., Denis, A., Schmitt, D. ve Vi, J.**, 2003, Comparative Effects of Polyphenols From Green Tea (EGCG) and Soybean (Genistein) on VEGF And IL-8 Release From Normal Human Keratinocytes Stimulated With The Proinflammatory Cytokine TNF α . *Arch. Dermatol. Res.*, 295, 112–116.
- 29) **Park J., Lee J., Jung E., Park Y., Kim K., Park B., Jung K., Park E., Kim J. Ve Park D.**, 2004, In vitro Antibacterial and Anti-Inflammatory Effects of

- Honokiol and Magnolol Against *Propionibacterium* sp. *Eur. J. Pharmacol.*, 496, 189–195.
- 30) **Satyanarayana, K. ve Rao, M.N.A.**, 1993, Antiinflammatory, Analgesic, And Antipyretic Activities of 3-[4-[3-(4-dimethylaminophenyl)-1-oxo]-2-propenyl]sydnone, *Indian Drugs*, 30, 313-318.
 - 31) **Yaylı, N., Sivrikaya, S.Ö., Yaşar, A., Üçüncü, O., Güleç, C., Kolaylı, S., Küçük, M. ve Çelik, E.**, 2005, Intramolecular 4π Photo-Cyclization of Chalconoid-Like Compounds in Solution and Antimicrobial Activities, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 175, 22-28.
 - 32) **Wu J.-H., Wang X.-H., Yi Y.-H. ve Lee K.-H.**, 2003, Anti-Aids Agent 54. A Potent Anti-HIV Chalcone And Flavonoids From Genus *Desmos*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13, 1813-1815.
 - 33) **LeBlanc, R., Dickson, J., Brown, T., Stewart, M. ve Pati, H.N.**, 2005, Synthesis and Cytotoxicity Of Epoxide and Pyrazole Analogs of Combretastatins, *Bioorg. And Med. Chem.*, 13, 6025-6034.
 - 34) **Mishra, Y., Sinha, R., Itokawa, H. ve Bastow, K.F.**, 2001, Anti-HIV and Cytotoxic Activities of Ru(II)/Ru(III) Polypyridyl Complexes Containing 2,6-(2'- Benzimidazol-yl)-pyridine/chalcone as Co-Ligand, *Bioorg. Med. Chem*, 9, 1667-1671.
 - 35) **Buolamwini, J. K., Addo, J., Kamath, S., Patil, S., Mason, D., Ores, M.**, 2005, Small Molecule Antagonists of the MDM2 Oncoprotein as Anticancer Agents, *Current Cancer Drug Targets*, 5, 57-68
 - 36) **Matsuura, M., Kimura, Y., Nakata, K., Baba, K. ve Okuda, H.**, 2001, Artery Relaxation by Chalcones Isolated from the Roots of *Angelica keiskei*, *Planta Med* 67, 230-235.
 - 37) **Kimura, Y. ve Baba, K.**, 2003, Antitumor And Antimetastatic Activities of *Angelica Keiskei* Roots, Part 1: Isolation of An Active Substance, Xanthoangelol, *Int. J. Cancer* 106, 429–437.
 - 38) **Okuyama, T., Takata, M., Takayasu, J., Hasegawa, T., Tokuda, H., Nishino, A., Nishino, H. ve Iwashima, A.**, 1991, Anti-Tumor-Promotion by Principles Obtained from *Angelica keiskei*, *Planta Med.* 57, 242-246.
 - 39) **Nakamura, C., Kawasaki, N., Miyataka, H., Jayachandran, E., Kim, I. H., Kirk, K. L., Taguchi, T., Takeuchi, Y., Hori, H. ve Satoh, T.**, 2002,

Synthesis And Biological Activities of Fluorinated Chalcone Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10, 699-706.

- 40) **Nam, N. H., Kim, Y., You, Y. J., Hong, D. H., Kim, H. M. ve Ahn, B. Z.,** 2003, Cytotoxic 2',5'-Dihydroxychalcones with Unexpected Antiangiogenic Activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 179-187.
- 41) **Huang, M. T., Ho, C. T. ve Lee, C. Y.,** 1992, Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health. II. American Chemical Symposium Series 507, American Chemical Society: Washington, DC.
- 42) **Jang, M., Cai, L., Udeani, G. O., Slowing, K. V., Thomas, C. F., Beecher, C. W., Fong, H. H., Farnsworth, N. R., Kinghorn, A. D., Mehta, R. G., Moon, R. C. Ve Pezzuto, J. M.,** 1997, Cancer Chemopreventive Activity of Resveratrol, A Natural Product Derived From Grapes, *Science*, 275, 218–20.
- 43) **Duckie S., Forrest R., Hadfield J.A., Kendall A., Lawrence N.J., McGown A.T. ve Rennison D.,** 1998, Potent Antimitotic and Cell Growth Inhibitory Properties of Substituted Chalcones. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 8, 1051-1056.
- 44) **Li, J.T., Yang, W.Z., Wang, S.X., Li, S.H. ve Li , T.S.,** 2002, Improved Synthesis of Chalcones under Ultrasound Irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9 237-239.
- 45) **McMurry J.,** 1976 Organic chemistry, ‘Orbitals and Organic Chemistry: Pericyclic Reactions.’pp. 1077-1110,R.R. Donneley&Sons Company
- 46) **Zollinger, H.,** 1994, Diazo Chemistry –I. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. D-69451.
- 47) **Zollinger, H.,** 2003, Color chemistry. In: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. 3rd revised ed.. Zürich: Verlag Helvetica Chimia Acta, Wiley VCH.
- 48) **Kim, S.H.,** 2006, Functional dyes, Elsevier, Amsterdam.
- 49) **Xie, T.F., Wang, D.J., Zhu, L.J., Wang, C., LI, T.J.,** 2000, Application of surface photovoltage technique to the determination of conduction types of azo pigment films, *J. Phys. Chem.*, B104: 8177-8181.
- 50) **Hugel, T, Holland, N.B., Cattani, A., Moroder, L., Seitz, M., Gaub, H.E.,** 2002, Single-Molecule Optomechanical Cycle, *Science*, 296, 1103-1106

- 51) **Lucarelli, L., Nadtochenko, V., Kiwi, J.,** 2000, Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Orange II, *Langmuir*, 16: 1102-1108.
- 52) **Kim, J.J, Funabiki, K., Muramatsu, H., Shibata, K., Kim, S.H., Shiozaki, H., Hartmann, H., Matsui, M.,** 2000, Negative solvatochromism of azo dyes derived from (dialkylamino) thiazole dimers, *Chem. Commun.*, 9: 753 -754.
- 53) **Feng, C.L., Zhang, Y.J., Jin, J., Song, Y.L., Xie, L.Y., QU, G.R., Jiang, L., Zhu, D.B.,** 2001, Reversible Wettability of Photoresponsive Fluorine-Containing Azobenzene Polymer in Langmuir–Blodgett Films, *Langmuir*, 17: 4593-4597
- 54) **Seki, T., Fukuchi, T., Ichimura, K.,** 2002, Role of Hydrogen Bonding in Azobenzene–Urea Assemblies. The Packing State and Photoresponse Behavior in Langmuir Monolayers, *Langmuir*, 18; 5462 -5467.
- 55) **Ignes-Mullol, J., Claret, J., Albalat, R., Crusats, J., Reigada, R., Romero, M.T.M., Sagues, F.,** 2005, Texture Changes inside Smectic-C Droplets in Azobenzene Langmuir Monolayers, *Langmuir*, 21: 2948-2955.
- 56) **Wyman, G.M.,** 1955, The Cis-Trans isomerization of conjugated compounds, *Chem. Rev.*, 55: 625-657
- 57) **Lehn J.M.,** 1970, Nitrogen inversion Experiment and theory, *Topics in Current Chemistry (Dynamic Stereochemistry)*, 15, 311-377.
- 58) **Asano, T., Furuta, H. Fofmann, H.J., Cimiraglia, R., Tsuno, Y., Fujio, M.,** 1993, Mechanism of thermal Z/E isomerization of substituted N-benzylidene anilines, Nature of the activated complex with an sp-hybridized nitrogen atom, *J. Org. Chem.*, 58:4418-4423
- 59) **Paetzold, R., Richenbacher, M., Appenroth, K.,** 1981, The Carbon Nitrogen Double-Bond -Spectra, Structure, Thermal and Photochemical E/Z Isomerization, *Zeitschrift Fur Chemie*, 21: 421-430.
- 60) **Lednev, I.K., YE, T-Q., Hesterü, R.E., Moore, J.N,** 1996, Femtosecond Time-Resolved UV-Visible Absorption Spectroscopy of trans-Azobenzene in solution, *J. Phys. Chem.*, 100: 13338-13341.
- 61) **Sanchez, A.M., Bara, M., De Rossi, R.H.,** 1999, On the Mechanism of the Acid/Base-Catalyzed Thermal Cis–Trans Isomerization of Methyl Orange, *J. Org. Chem.*, 64: 1604-1609.

- 62) **Gimarc, B.M.**, 1970, Shapes of simple polyatomic molecules and ions. I. Series Haah and Baab, J. Am. Chem. Soc., 92: 266-275.
- 63) **Wang, L., Wang, X.**, 2007, An ab initio study of stable conformation and thermal isomerization of p-aminoazobenzene, Journal of Molecular Structure: Theochem, 806: 179–186.
- 64) **Wang, L., Xu, J., Zhou, H., Yi, C., Xu, W.**, 2009, Cis–trans isomerization mechanism of 4-aminoazobenzene in the S0 and S1 states: A CASSCF and DFT study, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 205: 104–108.
- 65) **Cattaneo, P., Persico, M.**, 1999, An ab initio study of the photochemistry of azobenzene, Phys. Chem. Chem. Phys., 1: 4739-4743.
- 66) **Eisenbach, C.D.**, 1978, Effect of polymer matrix on the cis-trans isomerization of azobenzene residues in bulk polymers, Makromol. Chem., 179: 2489-2506.
- 67) **Natansohn, A., Rochon, P.**, 2002, Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers, Chem. Rev., 102, 4139-4176
- 68) **Delaire, J.A., Nakatani, K.**, 2000, Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials, Chem. Rev., 100: 1817-1846.
- 69) **P.M. Sivakumar, Geetha Iyer, Lavanya Natesan, Mukesh Doble**, 2010, 3-Hydroxy-4-methoxychalcone as a potenyal antibacterial coating on polymeric biomaterials Applied Surface Science 256,6018-6024
- 70) **Kamaljit Singha, Sarbjit Singha, John A. Taylorb** 2002, Monoazo disperse dyes-part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles Dyes and Pigments 54 189-200
- 71) **P. Selvam, S. Nanjundan**, 2005, Synthesis and characterization of new photoresponsive acrylamide polymers having pendant chalcone moieties. Reactive and Functional Polymers 62,179-193
- 72) **Divyesh R. Patel, Keshav C. Patel**, 2011, Synthesis, antimicrobial activity and application of some novel quinazolinone based monoazo reactive dyes on various fibres Dyes and Pigments 90 1e10
- 73) **Dong Hoon Choi , Sang Joon Oh.**, 2002, Photochemical reactions of a dimethacrylate compound containing a chalcone moiety in the main chain. European Polymer Journal 38,1559–1564

- 74) **Dong Hyun Song, Hyun Young Yoo, Jae Pil Kim**, 2007, Synthesis of stilbene-based azo dyes and application for dichroic materials in poly(vinyl alcohol) polarizing films *Dyes and Pigments* 75, 727e731
- 75) **Byung Hoo Lee, Jae Hong Kim, Min Joo Cho, Seung Hwan Lee, Dong Hoon Choi**, 2004, Photochromic behavior of spiropyran in the photoreactive polymer containing chalcone moieties. *Dyes and Pigments* 61, 235–242
- 76) **Alaa S. Abd-El-Aziz , Tarek H.** 2006, Afif Novel azo disperse dyes derived from aminothiophenes: Synthesis and UV-visible studies *Dyes and Pigments* 70, 8e17
- 77) **Zhicheng Xu, Guan Bai, Chuan Dong**, 2005, Spectral and photophysical properties of intramolecular charge transfer fluorescence probe: 4_-Dimethylamino-2,5-dihydroxychalcone. *Spectrochimica Acta Part A* 62, 987–990
- 78) **Ahmed Rehab, Nehal Salahuddin** 1988, Photocrosslinked polymers based on pendant extended chalcone as photoreactive moieties. *Polymer* 40, 2197
- 79) **Sung-Hoon Kima, Chi-Hee Ahna, Sam-Rok Keumb, Kwangnak Kohc.,** 1988, Synthesis and properties of spiroxazine polymer having photocrosslinkable chalcone moiety. *Dyes and Pigments* 65, 179e182
- 80) **Silvia. N.L., Castelli, MV., Susana, A. Z.,** 2001, In Vitro Antifan. Eva. And Struc-Act. Relation of a New series of Chalcone Deriva And Synth. *Anologue Bioorganic Med. Chem.* 9, 1999-2013
- 81) **Mishra, N., Arora, P., Kumar, B.,** 2008, Synt. Of Novel Subs. 1,3-Dioryl Prop. Deriv. And Their Antima. Activ. Dn Vitro, *Eur. J. Med. Chem.*, 43, 1530-1535.
- 82) **Kotesware, R.Y., Fong, S.H., Tzeng, Y.M.,** 2004, Diff. Eff. Of Synth. 2-Oxygenchalgone deriva., *Bioor. Med. Chem.*, 12, 2679-2686.
- 83) **Matyjaszewski, K.,** 1999, *Chem. Eur. J.*, 5, No. 11.
- 84) **Szwarc, M.,** 1956, *Nature*, 178, 1168.
- 85) **Webster, O. W. ,** 1991, *Science*, 251, 887.
- 86) **Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G.,** 2000, In *Applied Polymer Science*; Craver, C. D., Carraher, C.E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, p 929.
- 87) **Matyjaszewski, K., Ed.;** 1998, *Controlled Radical Polymerization*; American Chemical Society: Washington, DC,; Vol. 685.

- 88) **Matyjaszewski, K., Ed.;** 2000, Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT; American Chemical Society: Washington, DC, Vol. 768.
- 89) **Braunecker, W.A. and Matyjaszewski, K.,** 2007, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 93-146.
- 90) **Matyjaszewski, K. and Spanswick, J.,** 2005, Controlled/living radical polymerization, *Materials Today*, 8, 26-33.
- 91) **Breland, K.,** 2007, Polyisobutylene-Based Miktoarm Star Polymers Synthesized Via Quasiliving Cationic Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization, PhD Thesis, The University Of Southern, Mississippi.
- 92) **Vogl, O., Jaycox, G., Hatad, K.J.,** 1990, Macromolecular design and architecture, *Macromol.Sci.Chem.*, 27, 1781
- 93) **Matyjaszewski, K., and Xia, J.,** 2001, Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2930.
- 94) **Alemdar, N.,** 2009, Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu ile stirenlenmiş yağ üretimi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 95) **Bezgin F.,** 2011, Kumarin içerikli polimerlerin sentezi spektroskopik ve dielektrik özellikleri, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 96) **Haiden, G., Wenyan, H., Dongliang, Z., Fanghong, G., Chunlin, L. and Yang, Y.,** 2008, Studies on the development of branching in ATRP of styrene and acrylonitrile in the presence of divinylbenzene, *Polymer*, 49, 4101-4108.
- 97) **Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. and Gaynor, S.G.,** 1998, Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2289-2292
- 98) **Wayland, B. B., Poszmik, G., Mukerjee, S.L., et al.,** 1994, Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(17), 7943-7944
- 99) **Matyjaszewski, K., Gaynor, S., Grezsta, D., et al.,** 1995, Synthesis of Well-Defined Polymers by Controlled Radical Polymerization, *Macromol. Symp.*, 98, 73-89

- 100) **Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigato, M., Sawamoto, M.,** 1998, $\text{NiBr}_2(\text{PnBu}_3)_2$ -Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations, *Macromolecules*, 31, 6756-6761.
- 101) **Ibrahim, K., Löfgen, B., Seppela, J.,** 2003, Synthesis of tertiary- butyl acrylate polymers and preparation of diblock copolymers using atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, 39, 2005- 2010.
- 102) **Patten, T. E., Matyjaszewski, K.,** 1998, Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials *Adv. Mater.*, 10, 901.
- 103) **Demirelli K, Kurt A, Coskun M,** 2004, Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Phenoxycarbonyl Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, 40 (3): 451-457.
- 104) **Pan, C.Y., Lou, X.D.,** 2000, Living free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1115.
- 105) **Kurt A.,** 2009, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla Yeni Bir Makrobaşılatıcının Çeşitli Monomerlerle Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 106) **Matyjaszewski, K., and Xia, J.,** 2001, Atom transfer radical Polimerization, *Chem.Rev.*, 101, 2921-2990.
- 107) **Demirelli, K., Kurt, A., Coşkun M.,** 2004, Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methcrylate by Atom Transfer Polymerization, *Polymer-Plastics Tecnology and Engineering*, 43, 1245-1263.
- 108) **Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.-j.; Matyjaszewski,** 1999, K. Polym. Prepr. (Am. Chem.Soc., Div. Polym. Chem.), 38 (1), 687.
- 109) **Singha, N. K.; Klumperman, B.,** 2000, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 1116.
- 110) **Matyjaszewski,K. And Xia J.,** 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*101, 2921-2990.
- 111) **Matyjaszewski,K., Coca, S., Gaynor, s.g., Nakagawa, Y.,** May. 5 1997 J.S.M. WO Pat. 9801480. us pat. 5, 789,487.
- 112) **Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. ,** 1999, *Acc. Chem. Res.*, 32, 895.

- 113) **Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E.,** 1997, *Macromolecules*, 30, 8161.
- 114) **Hisieh, H.L.,Quirk, R.P.,** 1996, *Anionic polymerization :principles and practical applications*. New York:Marcel Dekker.
- 115) **Coca, S., Matyjaszewski, K.,** May. 5 1997, Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization,*Macromolecules*, 30 (9): 2808-2810 .
- 116) **Nakagawa ,Y., Miller, P.J., Matyjaszewski ,K.,** Oct .1998, Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization . Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators., *Polymer*, 39 (21): 5163-5170 .
- 117) **Coşkun, M.F.,** 2007, Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metoduyla Amfifilik Karakterde Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 118) **Ayaz, N.,** 2012, Benzil metakrilat ile 2-okso-2H-kromen-7il-metakrilat Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 119) **D.M. Song, K.H. Jung, J.H. Moon, D.M. Shin,** 2002, *Opt. Mater.* 21, 667.
- 120) **Kuhn, R., ve Bar, F.,** 1935. *Liebigs Ann. Chem.*,516, 143.
- 121) **Hughes, E.D., Ingold, C.K., ve Ridd, J.H.,** 1958, *J. Chem. Soc.*, 58, 65, 70, 77,82,86.
- 122) **Zollinger, H.,** 1991, *Color chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2 nd ed., VCH, Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ

19.04.1985 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk öğrenimimi Tevfik Yaramanoğlu İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimimi Mezre Ortaokulu'nda, lise eğitimimi ise Fatih Lisesi'nde Elazığ' da tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2008 yılında mezun oldum ve 2009 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım.

Gülşah YILMAZ