

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN-ASİT SÜBSTİTÜE FOSFAZEN İLETKEN
KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

ZEYNEP ALTINBARIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN-ASİT SÜBSTİTÜE
FOSFAZEN İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

ZEYNEP ALTINBARIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE

2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF CONDUCTIVE POLYANILINE-
PHOSPHAZENE COMPOSITES

ZEYNEP ALTINBARIN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. FERDA HACIVELİOĞLU

GEBZE
2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/01/2018 tarih ve 2018/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/02/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep ALTINBARIN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

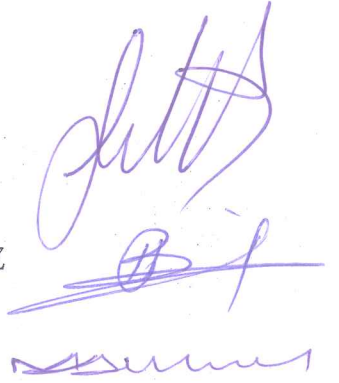
(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ.DR.FERDA HACİVELİOĞLU

ÜYE

: PROF.DR.HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: PROF.DR.M.KASIM ŞENER



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Elektriksel iletken polimerler; pek çok alanda aktif olarak uygulama alanı bulmalarından ve birçok alanda da umut vaadedici özellikte olmalarından dolayı oldukça fazla ilgi gören bir araştırma alanı olmuşlardır. Bu amaçla bu tez çalışmasında, kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak asit süstitüe heksaklorosiklotri fosfazen ile polianilin (PANI) kompozitleri hazırlandı. Bu çalışmayla PANI'nin mekanik ve çözünürlük özellikleri geliştirildi. İletkenlik özelliği korunarak, geliştirilmiş özellikleri ile farklı oranlarda PANI/Fosfazen kompozitleri hazırlandı.

İlk etapta etil-4-hidroksibenzensülfonat ve 4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezlendi. Heksaklorosiklotrifosfazenin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile hezkakis (4-dietilfosfonatofenoksi) siklotrifosfazen ve hekza(etil-4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen hazırlandı. Hazırlanan bu bileşikler hidroliz edilerek dopant olarak kullanılmak üzere hezkakis (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen ve hekza (4-oksibenzensülfonik asit) siklotrifosfazen bileşikleri elde edildi.

İkinci basamakta hezkakis (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen ve hekza (4-oksibenzensülfonik asit) siklotrifosfazen bileşikleri ile farklı oranlarda anilinin kullanımı ile her bir asit süstitüe polimer için dört farklı kompozit elde edildi. Bu kompozitlerin yapıları ^{31}P , ^1H NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopik teknikleriyle aydınlatıldı. Hazırlanan kompozitlerin termal davranışları, yüzey özellikleri, iletkenlik özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri incelendi.

Bu çalışma sonucunda; suda çözünebilen, ince film haline getirilerek elektronik cihazlarda yüzeylere kaplanabilecek iletken PANI/Fosfazen kompozitleri hazırlandı. Elde edilen bu malzemelerin optik elektronik, sensör vb. birçok teknolojik cihazın yapımında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, Kompozit, Poli(diklorofosfazen) Polianilin (PANI).

SUMMARY

Electrically conductive polymers have become a field of research that has attracted considerable attention due to the fact that many areas actively find their application area and many areas are promising. For this purpose, in this thesis, polyaniline (PANI) composites were prepared by acid-substituted hexachlorocyclotriphosphazene using chemical oxidative polymerisation technique. Different composition ratio of PANI/Phosphazene were prepared to conserve the conductivity by improving the mechanical and solubility properties of polyaniline.

Firstly, ethyl 4-hydroxybenzenesulfonate and 4-hydroxyphenyl diethylfosfonate were synthesized. Hexa (ethyl 4-oxybenzenesulfonate) cyclotriphosphazene and hexakis (4-diethylfosfonatofenoxi) cyclotriphosphazene were prepared by nucleophilic reaction. These prepared compounds were obtained by hydrolysis to hexakis (4-oxybenzenesphosphonic acid) cyclotriphosphazene and hexa (4-oxybenzenesulfonic acid) cyclotriphosphazene compounds for use as a dopant.

Four different ratio composites were prepared for each acid substituted phosphazene hexa (4-oxybenzenesulfonic acid) cyclotriphosphazene, hexakis (4-oxybenzenephosphonic acid) cyclotriphosphazene by using different proportions of aniline monomer in second step. The structures of these composites are characterized by ^{31}P , ^1H NMR, FT-IR and UV-Vis spectroscopy. These properties of prepared composites are investigated the thermal behaviors, surface properties, conductivity properties and electrochemical properties

The result of this study; PANI/Phosphazene composites were prepared as water-soluble, thin film coatable on surface. These materials can be used especially in many technological applications such as optics and electronics.

Key Words: Conductive polymers, Composite, Phosphazene, Polyaniline(PANI).

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım bana öncü olan ve çalışmalarım boyunca her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden danışman hocam, sayın Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen, beraber yol aldığım ve birlikte hareket ettiğim, okul içi ve dışında her türlü manevi desteğini omuzlarımda hissettiğim kıymetli dostum Gül Tuğba Coşkun'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca hem laboratuvarında deneyisel çalışmalarım, hem tez yazım aşamamda, hemde okul dışında bütün samimiyetiyle ilgi ve yardımını esirgemeyen, değerli dostum Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye teşekkür ederim

Tez çalışmam boyunca hem laboratuvarında deneyisel çalışmalarım, okul içinde ve dışında samimiyetle ilgi ve yardımını esirgemeyen, manevi olarak destek veren, değerli dostum Erdem KUMAŞ'a teşekkür ederim

Laboratuvarındaki deneyisel çalışmalarım süresince samimiyetiyle, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Nazmiye KILIÇ ve Elif Büşra ÇELEBİ' ye teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ilgisini ve anlayışını esirgemeyen, desteğini her an hissettiğim ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan sevgili aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.İletken Polimerler	3
2.1.1.Gelişimi ve Tarihçesi	3
2.1.2.Kimyasal Yapı ve İletkenlik Mekanizması	5
2.1.3.Sentezi ve Uygulama Alanları	11
2.2.Polianilin (PANI)	14
2.2.1.PANI Özellikleri	15
2.2.2.Sentez Metotları ve Reaksiyon Mekanizması	17
2.3.Fosfazenler	22
3.MALZEME ve YÖNTEM	26
3.1.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	26
3.2.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	27
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	28
4.1.Genel İşlemler	28
4.1.1.Hekzaklorosiklotri fosfazeni (Trimer)'in Saflaştırılması	28
4.1.2.THF'in Kurutulması	28
4.1.3.PANI'nin Hazırlanması	28
4.1.4.Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi	29
4.2.Sentez Çalışmaları	30
4.2.1.4-hidroksifenil dietilfosfanat (1) Sentezi	30

4.2.2.Hekza(4-dietoksifosforilfenoksi) siklotrifosfazen (2) Sentezi	31
4.2.3.Hekza (4-fosforilfenoksi) siklotrifosfazen (3) Sentezi	32
4.2.4.Etil-4-hidroksibenzensülfonat (4) Sentezi	33
4.2.5.Hekza-4(etil 4-oksibenzensülfonat) siklofosfazen (5) Sentezi	34
4.2.6.Hekze- (4-oksi benzensülfonik asit) siklotrifosfazen (6) Sentezi	35
4.2.7.PANI/Hekza (4-oksibenzensülfonik asit) siklofosfazen (7a-d) Kompozitlerinin Sentezi	36
4.2.8.PANI/Hekza (4-oksibenzensülfonik asit) siklofosfazen (7a-d) Kompozitlerinin Sentezi.	37
4.3.Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları	38
4.3.1.4-hidroksifenil dietilfosfanat (1) Yapı Analizi	38
4.3.2.Hekza (4-dietoksifosforilfenoksi) siklotrifosfazen (2) Yapı Analizi	41
4.3.3.Hekza (4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen (3) Yapı Analizi	44
4.3.4.Etil-4Hidroksibenzensülfonat(4) Yapı Analizi	46
4.3.5.Hekza (4-oksi benzensülfonik asit) siklotrifosfazen (5) Yapı Analizi	49
4.3.6.Hekza- (4-oksi benzensülfonik asit) siklotrifosfazen (6) Yapı Analizi	54
4.3.7.PANI/Hekza-(4-oksibenzensülfonikasit) siklofosfazen (7a-d) Kompozitlerinin Sentezi	56
4.3.8.PANI/Hekza-(4-fosfonikasitfenoksi) fosfazen (8a-d) Kompozitlerinin Sentezi	63
5.SONUÇLAR	71
5.1.Asit Sübstitüe Fosfazenlerin Termal Kararlılığa Etkisi	71
5.2.PANI-Asit Sübstitüe Fosfazen (7a-d/8a-d) Kompozitlerin İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi	72
5.3.PANI-Asit Sübstitüe Fosfazen Kompozitlerin UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi	74

5.4.PANI-Asit Süstitüe Fosfazen Kompozitlerin Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi	77
5.5.PANI-Asit Süstitüe Fosfazen Kompozitlerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
^1H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
δ	: Kimyasal Kayma
$^{\circ}\text{C}$	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
APS	: Amonyumpersülfat
CV	: Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
e.n	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
HOMO	: Dolu En Yüksek Molekül Orbital
LUMO	: Boş En Düşük Enerji Orbitali
MALDI- TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na_2SO_4	: Sodyum Sülfat
NMP	: N-metil Prolidon
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	: Hekzaklorosiklotrifosfazen
PANI	: Polianilin
Py	: Prol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
Td	: Bozunma Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı

THF	:	Tetrahidrofuran
UV-Vis	:	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
V	:	Volt
X-RAY	:	X-Işını Kırınım Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Yaygın İletken Polimerler.	4
2.2:	İletken Polimerlerde Konjuge Yapı.	5
2.3:	Konjuge Polimerlerde Katkılama ile İletkenlik.	6
2.4:	Polimer Zinciri Üzerinde Yükün Hareketliliği.	7
2.5:	Asit ile Emeraldin Bazının Katkılama Prosesi ve Yapısı.	8
2.6:	Elektron Boşluk Çiftinin Oluşması.	9
2.7:	Bant Teorisinin Şematik Gösterimi.	10
2.8:	Elektrokimyasal Polimerizasyon Yönteminin Şematik Gösterimi.	12
2.9:	PANI Molekül Yapısı.	14
2.10:	PANI'nin Oksidasyon Halleri.	15
2.11:	Katkılama ile Emeraldin Baz Formunun İletken Tuz Formuna Dönüşmesi.	16
2.12:	PANI Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması.	18
2.13:	PANI Kimyasal Polimerizasyon Mekanizması.	20
2.14:	Sübstitüe PANI'nin Şematik Gösterimi.	21
2.15:	Sülfolanmış PANI'nin Kimyasal Yapısı.	21
2.16:	Fosfazen Bileşiğinin Reaksiyon Şeması.	22
2.17:	$N_3P_3Cl_6$ ve $N_4P_4Cl_8$ X Işını Kırınımı Yöntemi ile Belirlenen Yapısı.	23
2.18:	$N_3P_3Cl_6$ (trimer) Yapısının Rezonans Gösterimi.	24
4.1:	1 Bileşiğinin Sentezi.	30
4.2:	2 Bileşiğinin Sentezi.	31
4.3:	3 Bileşiğinin Sentezi.	32
4.4:	4 Bileşiğinin Sentezi.	33
4.5:	5 Bileşiğinin Sentezi.	34
4.6:	6 Bileşiğinin Sentezi.	35
4.7:	7a-d Kompozitlerinin Sentezi.	36
4.8:	8a-d Kompozitlerinin Sentezi.	37
4.9:	1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.	38

4.10:	1 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.	39
4.11:	1 Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.	40
4.12:	1 Bileşiminin ^{31}P NMR Spektrumu.	40
4.13:	1 Bileşiminin C^{13} NMR Spektrumu.	41
4.14:	2 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.	42
4.15:	2 Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.	43
4.16:	2 Bileşiminin ^{31}P NMR Spektrumu.	43
4.17:	3 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.	44
4.18:	3 Bileşiminin ^{31}P NMR Spektrumu.	45
4.19:	3 Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.	46
4.20:	4 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.	47
4.21:	4 Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.	48
4.22:	4 Bileşiminin ^{13}C Spektrumu.	49
4.23:	5 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.	50
4.24:	5 Bileşiminin ^{31}P Spektrumu.	51
4.25:	5 Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.	51
4.26:	5 Bileşiminin X-Işını Kırınımı ile Çözülen Yapısı.	52
4.27:	6 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.	54
4.28:	6 Bileşiminin ^1H Spektrumu.	55
4.29:	6 Bileşiminin ^{31}P NMR Spektrumu.	56
4.30:	7a-d Kompozitlerinin FT-IR Spektrumu.	57
4.31:	7a-d Kompozitlerinin ^1H NMR Spektrumu.	58
4.32:	7a-d Kompozitlerinin ^{31}P NMR Spektrumları.	59
4.33:	7a-d Kompozitlerinin UV-Vis Spektrumu.	60
4.34:	7a-d Kompozitlerinin DSC Termogramları.	61
4.35:	7a-d Kompozitlerinin TGA Termogramları.	62
4.36:	7a-d Kompozitlerinin CV Grafikleri.	63
4.37:	8a-d Kompozitlerinin FT-IR Spektrumları.	64
4.38:	8a-d Kompozitlerinin ^1H NMR Spektrumları.	65
4.39:	8a-d Kompozitlerinin ^{31}P NMR Spektrumları.	66
4.40:	8a-d Kompozitlerinin DSC Termogramları.	67
4.41:	8a-d Kompozitlerinin TGA Termogramları.	68
4.42:	8a-d Kompozitlerinin UV-Vis Grafikleri.	68

4.43:	8a-d Kompozitlerinin CV Grafiği.	70
5.1:	7a-d Kompozitlerinin İletkenlik Grafikleri.	73
5.2:	8a-d Kompozitlerinin İletkenlik Grafikleri.	73
5.3:	7d Kompoziti İletkenliğinin Sıcaklıkla Değişim Eğrisi.	74
5.4:	7d Kompozitinin UV-Vis Spektrumun NH ₃ ve HCl İlavesi ile Değişimi.	75
5.5:	8d Kompozitinin UV-Vis Spektrumun NH ₃ ve HCl İlavesi ile Değişimi.	76
5.6:	7a-d Kompozitlerinin SEM Mikro Fotoğrafları.	78
5.7:	8a-d kompozitlerinin SEM Mikro Fotoğrafları.	79

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
3.1:	Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	26
3.2:	Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar.	27
4.1:	6 Bileşiğine Krşı Kullanılan Reaktif Oranları.	36
4.2:	3 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.	37
4.3:	5 Bileşiğinin Yapı Aydınlatma ve Kristal Data Verileri.	53
4.4:	7a-d Kompozitlerine ait bant boşluğu (Eg).	60
4.5:	8a-d Kompozitlerine ait band boşluğu (Eg).	69
5.1:	Asit Sübstitüe Polimerlerin Termal Kararlılıkları.	72
5.2:	PANI ve Kompozitlere ait DSC Verileri.	77

1. GİRİŞ

Teknolojideki hızlı gelişmeler, farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip, sentezi kolay, ucuz ve oldukça geniş uygulama alanı bulunan yeni materyallerin üretilmesine olan ihtiyacı arttırmıştır. Polimerik madde veya malzemeler, hafiflik, korozyon dayanımı, kolay işlenebilirlik, esneklik gibi özelliklerinden dolayı teknolojik gelişmelerin ihtiyaç duyduğu ürünlerin yapımında sıklıkla kullanılan ana materyallerdendir.

Polimerler genellikle yalıtkan malzemeler olarak bilindikleri halde, iletken polimerler yapılarında elektronların taşınabilmesi için ardışık tekli ve çiftli bağlar içerdiklerinden dolayı elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptir. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki bant boşluğu (enerji farkı) seviyesine göre bütün malzemeler kabaca dört gruba ayrılabilirler. Bunlar; yalıtkanlar ($\sigma < 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$, band aralığı genellikle $> 3 \text{ eV}$), yarı iletkenler ($10^{-4} < \sigma < 10 \text{ Scm}^{-1}$, küçük bant aralığı), metal/iletkenler ($\sigma > 10^3 \text{ Scm}^{-1}$, çok küçük bant aralığı ya da bant aralığı yok) ve süper iletkenlerdir [1].

Elektriksel olarak iletken polimerler alanında özellikle son on yıl içerisinde büyük gelişmeler sağlanmış ve bu alana olan ilgi oldukça artmıştır. Bu polimerler; sensörler, iyon değiştirici membranlar, korozyona karşı koruma ve şarj edilebilir piller, yarı iletken çipler, antistatik kaplamalar, düz televizyon ekranı gibi pek çok teknolojik cihazın yapımında geniş kullanım alanı bulmuştur. Bununla birlikte, bu polimerlerin çözünürlüklerinin oldukça düşük ve termal olarak işlenemez oluşlarından dolayı teknolojik uygulama alanlarındaki yaygın kullanımları sınırlıdır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli (N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletkenlik özellikleri araştırılmış ve çeşitli formlarda üretimleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmaları sırasında polimerik materyallere veya bazı sentetik organik maddelere farklı maddeler dahil edilerek, inorganik metal veya yarı iletkenlerin özelliklerinin kazandırılabilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda doğaları gereği sahip olamadıkları bazı özelliklere de sahip olabilmeleri için çeşitli katkılama çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Fosfazenler, organik çözücülerde çözünmelerinden dolayı organik, P=N ana yapısından dolayı anorganik özellik gösteren kimyasal bileşiklerin oluşturduğu önemli bir bileşik sınıfıdır. Fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri;

üzerine bağlanan anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, doğrusal olmayan optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Fosfazenlerle gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde; termal olarak kararlı oluşları, elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile kolay olarak hazırlanabilmeleri ve ürünlerdeki kimyasal ve oksidatif kararlılıklardan dolayı bilimsel ve teknolojik alanlarda oldukça fazla kullanılmışlardır. Halkalı fosfazen bileşikleri fosfazen ailesinde özel bir öneme sahiptir. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği yüksek polimerik reaksiyon koşullarının belirlenmesi ve elde edilen ürünün kolaylıkla saflaştırılabilmesi gibi özellikleri nedeniyle model bileşik olarak kullanılırlar [2].

Bu tez çalışmasında termal ve oksidatif olarak kararlı, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba ve derecesine göre kolaylıkla uyarlanabilen, inorganik moleküllerin önemli bir sınıfını oluşturan trimer (heksaklorosiklotrifosfazen) ile polianilin (PANI) kompozitleri hazırlanarak, organik çözücülerde çözünebilir, kolaylıkla film oluşturabilen ve iletken yeni kompozitlerin hazırlanması amaçlandı. Elde edilen kompozit maddelerin yapıları standart spektroskopik teknikler (^{31}P , ^1H NMR, FT-IR ve UV-Vis) ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC, TGA yöntemleriyle, elektrokimyasal özellikleri CV yöntemiyle, yüzey özellikleri SEM teknikleriyle ve iletkenlik özellikleri incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

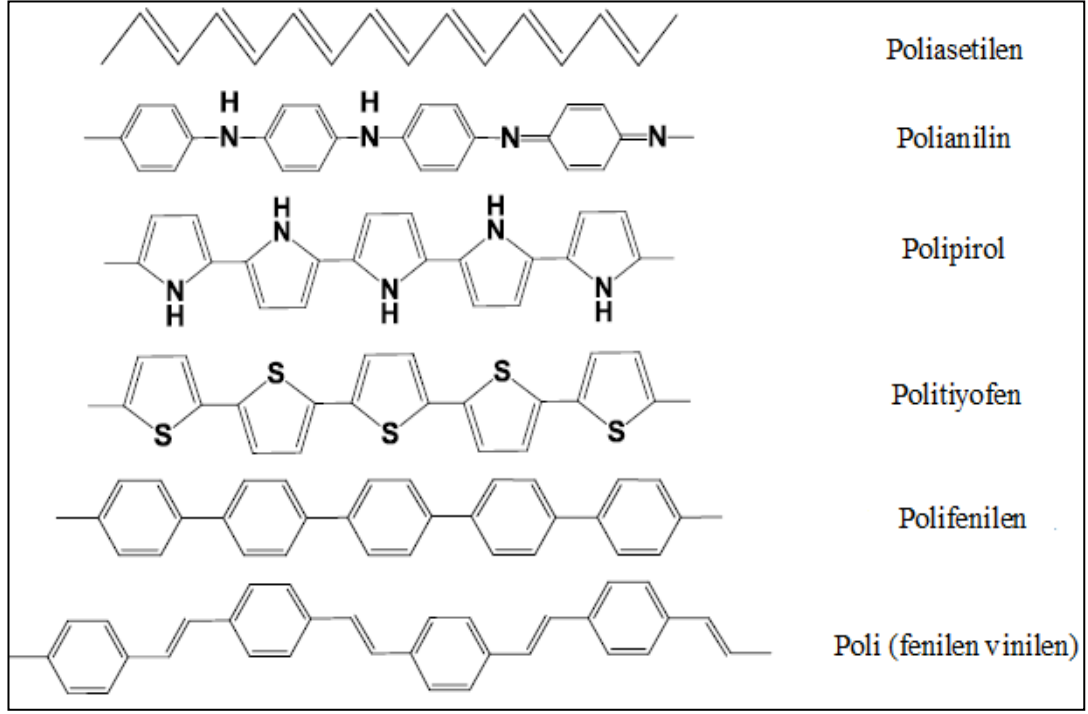
2.1. İletken Polimerler

2.1.1. Gelişimi ve Tarihçesi

Polimerler, monomer olarak adlandırılan çok sayıda küçük moleküllerden oluşan, yüksek molekül ağırlıklı makromoleküllerdir ve aynı tür tekrarlayan zincirlerle bağlanırlar. Polimer sınıfı; kökleri ve özellikleri bakımından birbirlerinden oldukça farklı, çok sayıda molekül içerir. Bu sınıf içerisinde yer alan sentetik polimerler birbirlerinden farklı kimyasal, fiziksel ve mekanik özellik sergilerler. Bu alandaki araştırmalarda en dikkat çekici olgulardan biri iletken polimerlerin üretilmesidir. İyi elektrik iletken katı fikrinin aksine, 1970 yılında iyi elektrik iletebilme özelliği ile bir polimer serisi ortaya çıkarılmıştır.

Tarihi olarak gelişimlerine bakılacak olursa; bu alandaki ilk çalışma Runge'nin 1834'de anilini yükseltgeme çalışmasıdır [3]. Doplanmış PANI'nin elektrokimyasal sentezi ilk kez H. Letheby tarafından 1862 yılında rapor edilmiş olsada [4], elde edilen malzemenin kimyasal olarak kompozisyonu ve iletkenliği keşfedilemeden kalmıştır. Düşük moleküler ağırlıklı Py oligomerlerinin ilk kimyasal oksidatif sentezi 1888'de gerçekleştirilmiştir [5] ve elektrokimyasal olarak aktif PPy kimyasal sentezi 1916 yılına kadar uzanmıştır [6]. 1963 yılında kimyasal sentez ile üretilen PPy'nin elektriksel iletkenliğinin keşfi ($\sim 1 \text{ Scm}^{-1}$) [7] ve 1964'te poliasetilenin (PA) keşfine kadar, yinede, organik polimerler uzun bir süre genellikle dielektrik olarak göz önünde bulundurulmuşlardır [8]. Pt tel üzerine PPy filmin ilk elektrokimyasal sentezi ($\sim 8 \text{ cm}^{-1}$) 1968 yılında rapor edilmiştir [9]. Polikükürtnitrür (Politiyazil) (SN)_x 1970'de düşük sıcaklıkta süper iletkenlik özelliği ile ortaya çıkmıştır [10]. 1977'de H. Shakirawa, Alan G., Mac Diarmid ve Alan J. Heeger iyot doplanmış PA'ni ($\sim 10^3 \text{ Scm}^{-1}$) yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olarak sentezleyip büyük bir ilgi kazanmışlardır [11]. PA'nin oksidatif katkılama (doping) ile yüksek iletkenliğe sahip olabildiği görülmüş ve iletkenliğin 11 kat arttığı, hemen hemen metalik davranış gösterdiği gözlenmiştir. Bu bilim adamları 'İletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi' üzerine 2000 yılında Nobel bilim ödülüne layık görülmüşlerdir.

İletken polimerlerin araştırılmasındaki en önemli basamak dopant anyon değişimi ve PPy filmlerin çevresel olarak daha kararlı elektrokimyasal sentezinin bağımsız olarak gerçekleştirilebilmesidir. O zamandan beri optik, manyetik, kontrol edilebilir hidrofobiklik, mekanik, ve iyonik özellikler gibi karakteristik özellikler ortaya çıkarılmış ve iletken polimer alanı hızlıca gelişmiştir.



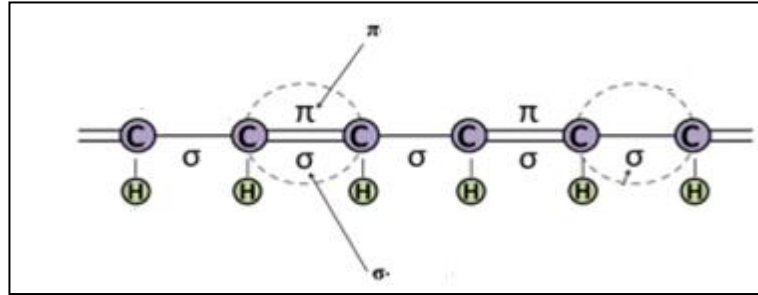
Şekil 2.1: Yaygın İletken Polimerler.

Bu konjuge polimer sınıfında yer alan PANI yaklaşık 180 yıllık bir geçmişe sahiptir. Runge tarafından anilinın oksidasyonu ile hazırlanan PANI, bilinen en eski organik polimerlerdendir [3]. Fritzsche [12] PANI'yi 'anilin siyahı' olarak adlandırmış ve kimyasal oksidasyon ile elde edilen bu ürünün analizlerini yapmıştır. Bu çalışmaları Nietskinin çalışmaları takip etmiştir. Letheby, sulu sülfürik asit çözeltisi içerisinde platin elektrot üzerinde anilinın oksidasyonu ile koyu kahverengi çökelek şeklinde son ürün olarak PANI'yi elde etmiştir [4]. Anilinın sulu hidroklorik asit çözeltisi içerisindeki oksidasyonu boyunca benzer gözlemler yapmıştır. Green 1907-1911 yılları arasında anilinın kimyasal oksidasyonu ile elde edilen ürünün para pozisyonunda kinon iminin doğrusal bir oktomerik yapısını önermiştir [13]. Oktamerin temeli oksidasyonun dört farklı halini sergileyen lökömeraldin olup bunlar; protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. 1935'te Yasui

bir karbon elektrotta anilinin anyonik oksidasyonu için bir reaksiyon şeması önermiştir [14]. 1960'ların sonunda oksidasyon veya protonasyon ile polianilinin iletken bir forma dönüşebildiği gözlenmesine rağmen [15] bu keşif yaklaşık 20 yıl boyunca ileri taşınamamıştır. Travers (1985) ve Huang (1986) 1980'nin ortalarında organik iletken polimer olarak PANI'yi tekrar raporlamışlar ve araştırmaların çoğu elektronik enerji depolama, kataliz, kimyasal algılayıcı ve elektrokromik cihazlarda potansiyel uygulamalarda kullanmak üzere bu alana yönelmiştir.

2.1.2. Kimyasal Yapı ve İletkenlik Mekanizması

Polimerlerde elektriksel iletkenlik genel olarak iki farklı kategoride ifade edilir. Bunlar; yalıtkan bir polimer matrisine iletken parçacıklar (altın, gümüş, grafit vb.) eklenmesiyle polimer kompozitler elde edilerek iletkenliğin sağlanması (ECP) ve kendiliğinden iletkenlik özelliğine sahip olan polimerlerin gerçekleştirdiği elektriksel iletkenlik (ICP) şeklinde kategorize edilir. Burada ki iletkenlik polimer omurgasının sahip olduğu özel bir yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu polimerler ayrıca sentetik metaller olarak da adlandırılırlar. Bu tez çalışması da elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan polimerlerden PANI'yi kapsamaktadır.

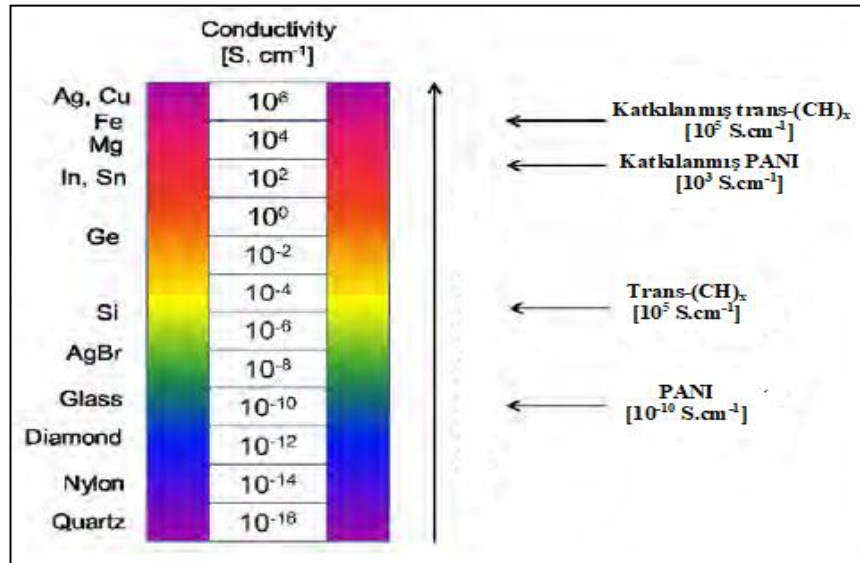


Şekil 2.2: İletken Polimerde Konjuge Yapı.

Genel olarak iletken polimerler birbirlerini takip eden tek ve çift bağlardan oluştukları için konjuge bir omurgaya sahiptirler ve bu nedenle konjuge polimerler olarak da bilinirler. Sahip oldukları bu konjuge sistemden dolayı iletken polimerler birbirleriyle benzerlik gösterirken, yine sahip oldukları bu konjuge yapılar ile diğer polimerlerden ayrılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmeleri için uygun alanlarının bulunması gerekmektedir ve iletken polimerler bu koşulu konjuge bağları

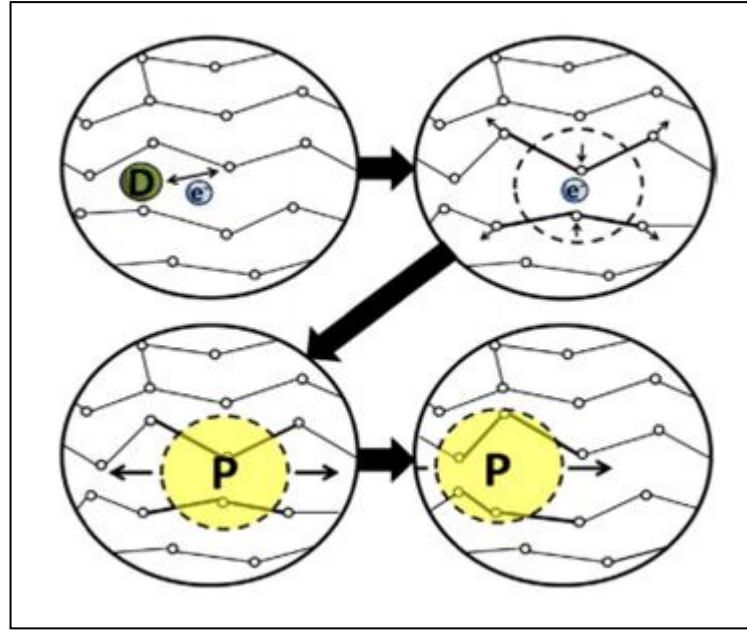
yardımıyla sağlar. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan (σ) sigma bağını, ek olarak da her çift bağ daha zayıf ve daha az lokalize olabilen pi (π) bağlarını içerir. Birbirinin üstüne binen π -bağları dizisinde p-orbitalleri elektronların kolaylıkla delokalize olmasına izin verir ve atomlar arasında hareket serbestliği sağlar. Bu bağlar yapıdaki bütün atomlar üzerine kolayca delokalize olabilir ve elektriksel iletim sağlanır. Ayrıca PANI yapısında, konjugasyona sadece karbonun p_z orbitalleri değil, aynı zamanda azotun p_z orbitalleri de katılır. PANI emeraldin baz formunda ‘amin ve imin’ azotları konjuge omurgaya dahil olur [16]. Bunlara rağmen sadece konjugasyon bir polimerdeki iletkenliği arttırmak için yeterli değildir.

Polimer yapılarındaki iletkenlik değerini arttırabilmek amacıyla çeşitli grupların dopant olarak kullanımı mümkündür [17]. Polimerde elektriksel iletkenliği arttırmak için polimer zincirindeki elektronlara ekleme (n-doping ile redüksiyon) veya çıkarma (p-doping ile oksidasyon) yapılır [18-20]. Protonik doping (katkılama) polimer omurgasına bağlı elektronların sayısı, doping işlemi sırasında değişmediğinden redoks dopingten farklıdır [20-21].



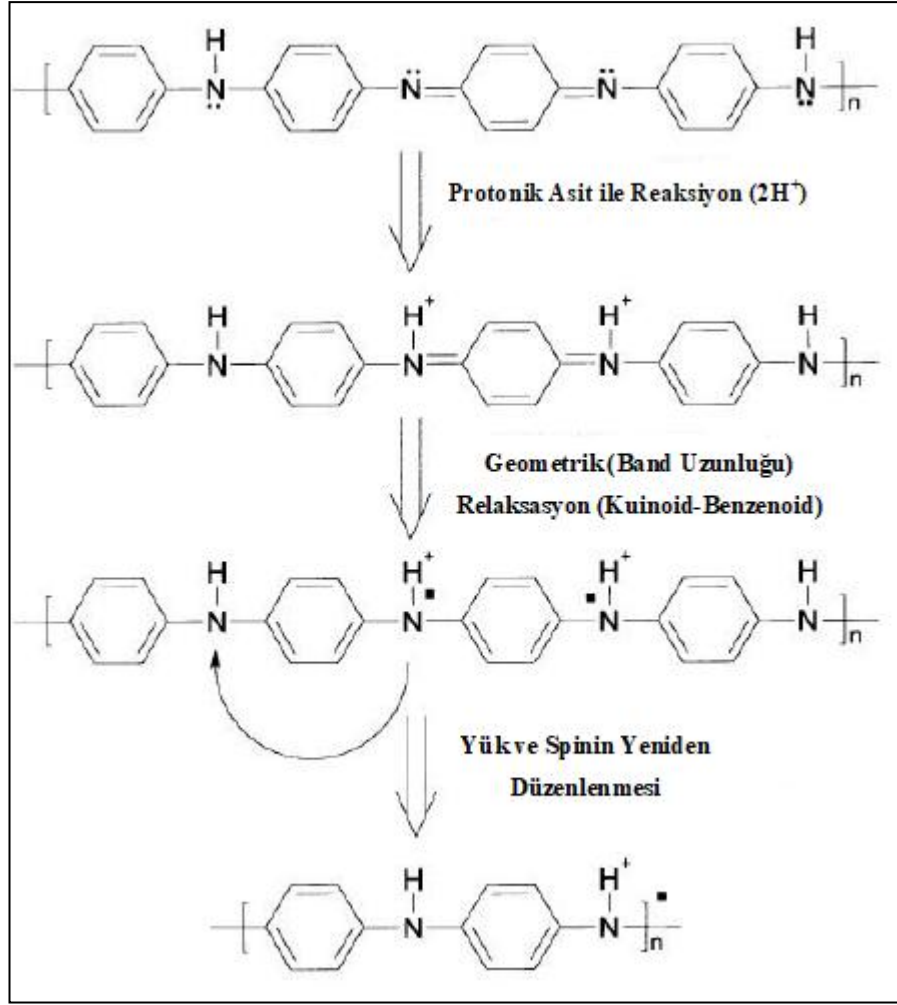
Şekil 2.3: Konjuge Polimerlerde Katkılama ile İletkenlik.

Dopant, polimer örgüsü üzerinden bir elektron kopararak artı yük ve radikal bir karbon atomu oluşturur. Oluşan radikalın yanındaki çift bağın bu yöne doğru açılmasıyla radikal diğer yöne doğru hareket eder. Çift bağlar açıldıkça zincir üzerinde pozitif yük oluşur. Polimerin iletkenliğinin artırılmasında, dopant miktarı oldukça önemlidir ve dopantın konsantrasyonu arttıkça iletkenlik artar.



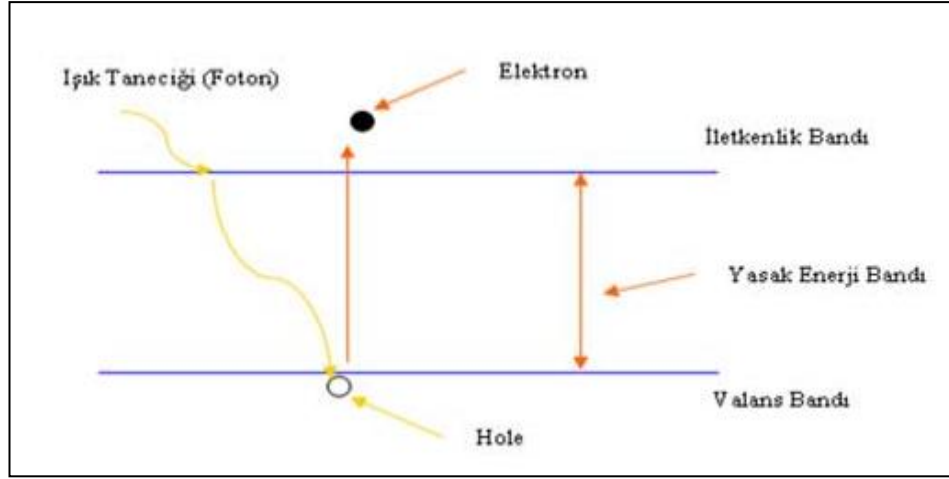
Şekil 2.4: Polimer Zinciri Üzerinde Yükün Hareketliliği.

Polimer zincirine eklenen veya çıkarılan elektronlar ile, polaron ya da bipolaron yük taşıyıcıları ile veya sistem içerisinde artı yüklü boşlukların oluşması ile elektron taşınması gerçekleşir. İletken bir polimere elektrik potansiyeli uygulandığında polaronlar veya bipolaronlar polimer omurgası üzerinde harekete başlarlar ve polimer içerisinden yükün geçişine izin verilir [22].



Şekil 2.5: Asit ile Emeraldin Bazının Katkılama Prosesi ve Yapısı.

Dopantlar malzeme içerisinde elektron ve boşlukların (hole) sayısını artırır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir boşluk denir. Burayı komşu konumdan gelen bir elektron doldurduğunda yeni bir deşik oluşmuş olur ve bu olayın böyle devam etmesiyle elektronlar uzun mesafelerce taşınır. Katkılama işleminden sonra konjuge polimerlerin iletkenliği büyüklüğünün birkaç katı kadar artar. Bu işlemle metallerin iletkenliğine yakın iletkenlik gözlenir. Doplanmış konjuge iletken polimerler yüksek elektriksel iletkenlikleri, düşük fiyat ve mekanik özelliklerin uyarlanabilirlikleri ile çoğu uygulamalarda kolaylıkla kullanılabilir.



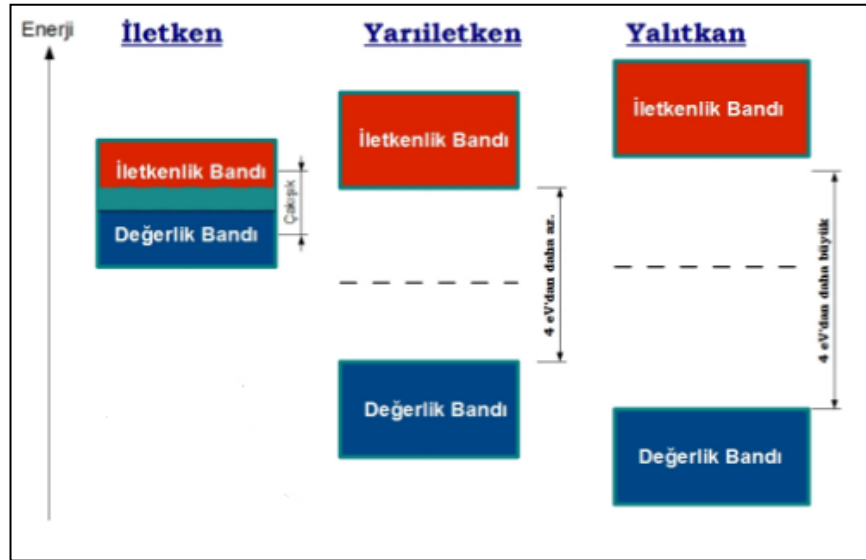
Şekil 2.6: Elektron Boşluk Çiftinin Oluşması.

Dopantın neden olduğu işlenebilirlik keşfi, PANI araştırmasında önemli bir adım olmuştur. Geçmiş yıllarda, iletken PANI, dirençsiz bir materyal olarak kategorize edilip, güçlü asitler, N-metilpirolidon (NMP) veya seçilen aminlerde sadece emeraldin baz formunda çözünabilir olarak kabul edilmiştir. Y. Cao ve ark. fonksiyonelleştirilmiş protonik asitlerin PANI'yi katkılarlamak için kullanılabileceğini fark ettiğinde, kompleks apolar veya polar çözücüler içinde çözünabilir hale gelmiştir. [23-25].

Geliştirilmiş çözünürlüğe ek olarak, PANI filmin mekanik özellikleri ayrıca plastikleştirici katkı maddeleri kullanılarak geliştirilebilir. Bu tip katkı maddelerinden biri sülfotalik asit diesterleridir [26-27]. I-ftalik asit esterleri bilinen endüstriyel plastikleştiricilerdir ve bu yapıya bir sülfonik asit grubu eklenirse plastikleştirici etkiye ilaveten katkı maddeleri olarak işlev görebilirler. Ayrıca PANI'nin katkılanması ile iletkenlik üzerinde de ciddi oranda değişimler gözlenir. Örneğin; m-kresol da çözünerek kamfor sülfonik ile katkılanan PANI'nin metalik özellik gösterdiği bilinmektedir. M-kresol ile etkileşime giren PANI sülfonik asit ile hidrojen bağı oluşturur. Böylece PANI de bulunan konjugasyon uzunluğunun artmasına neden olur ve iletkenlik artar. Ayrıca PANI'nin 2-akriloamido-2-metil-1-propansülfonik asit ile katkılanması sonucunda oldukça yüksek iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür [28].

Bant teorisi malzemelerin iletkenlik mekanizması ve elektronik yapısını açıklamak amacıyla kullanılır. Bu teoriye göre malzemeler; dolu ve boş enerji seviyelerine bağlı olarak metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olarak

sınıflandırılmaktadır. Katı halde bulunan maddedeki atomların atomik orbitalleri komşu atomik orbitallerle çakışarak moleküler orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller birbirine yaklaştırıldıklarında aralıksız enerji bantlarını meydana getirirler. En yüksek dolu orbital (HOMO) değerlik bandı ve en düşük boş orbital (LUMO) iletkenlik bandları meydana gelir. Bu iki bant arasında oluşan enerji farkına band aralığı (E_g) denir ve nötral konjuge polimerlerde π - π^* geçişinin gerçekleştiği bölgeye denk gelir. Polimerin değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki band aralığı monomer birimlerinin en düşük enerjileri ile ilgilidir ve monomer orbitalleri arasındaki örtüşmeden band genişlemesi ile sonuçlanır [29]. Band aralığını geçmek için gerekli olan enerjiye band eşik enerjisi denir ve maddelerin iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü oldukça önemlidir.



Şekil 2.7: Bant Teorisinin Şematik Gösterimi.

Konjuge polimerlerin iletkenliği bant boşluğunun minimize edilmesi ile maksimum olur. Konjuge polimerlerin bant yapısı tekrarlayan birimlerdeki π -orbitallerinin etkileşmesinden türetilmiştir [30].

2.1.3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Uygulama Alanları

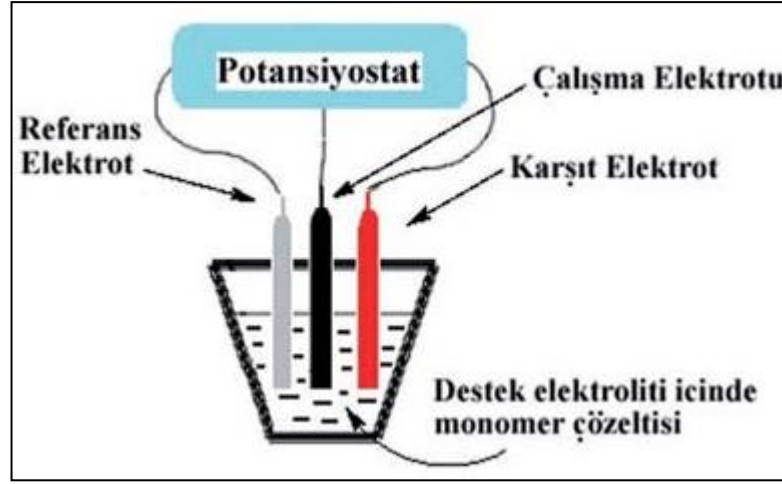
İletken polimerlerin sentezi üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarıdır. Başlama adımında monomer yükseltgenir ve radikal katyonunu oluşturur. Monomer katyonları bir araya gelerek zincirin büyümesine neden olur ve bu basamak büyüme (çoğalma) basamağı olarak tanımlanır. Sonlanma basamağı ise büyüme basamağında oluşan zincir üzerindeki aktif merkezlerin biraraya gelmesi ile gerçekleşir.

Kimyasal olarak sentezi gerçekleştirilmiş bir polimerin yapısı; sıcaklık, kullanılan çözücü konsantrasyonu, monomerin konsantrasyonu, başlatıcı ve çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

İletken polimerlerin sentezi; en yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir [31].

Kimyasal sentezde monomer çözeltisi bir oksitleyici ajanla (demir klorür, amonyum persülfat) karıştırılır. Bu işlem sırasında polimer; film, toz veya yığın şeklinde çözünmez yapılar olarak çökerler [32]. Kimyasal oksidatif polimerizasyon reaksiyonun renk değişimi ile takip edilebilir ve renk genellikle başlangıçta renksizken zamanla mavi veya koyu bir renk olarak gözlenir. Bu da polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

İletken polimerlerin kimyasal olarak sentezi kondenzasyon veya katılma polimerizasyonu yollarıyla gerçekleştirilir. Kimyasal polimerizasyonun en büyük avantajı bütün iletken polimerlerin sentezini gerçekleştirmede kullanılabilir bir yöntem olmasıdır. Çoğu modifiye monomerler ile pek çok yeni iletken polimerler kimyasal polimerizasyon kullanılarak sentezlenebilir. Dezavantajı ise elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerlerden çok daha düşük iletkenlik göstermeleridir. Sentezlenen polimerin iletkenliği karıştırma oranı, sıcaklık, zaman, reaktiflerin bağlı miktarları, oksidantlar, çözücü seçimi ve saflığı ile değişebilir.



Şekil 2.8 : Elektrokimyasal Polimerizasyon Yönteminin Şematik Gösterimi.

Yukarıda iletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle sentezinin gerçekleştirildiği düzenek gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri ile destek elektrolit ve üçlü elektrolit sisteminin bulunduğu bir hücrede elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu yöntemde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan gerilime karşı iki elektrot arasından geçen akım ölçülmektedir [33]. Çalışma elektrodu olarak civa, altın, platin ve palladyum gibi elektrotlar sıklıkla kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda polimerin film şeklinde sentezi gerçekleşir ve oluşan bu filmlere; elektrot sistemi, doping ajanı, çözücü, sıcaklık, zaman ve yükün miktarına bağlı olarak değişik özellikler kazandırılabilir. İletken polimerlerin kompozit, elektro-spin ve hidrojel oluşturma gibi işlemleri de bulunmaktadır.

Elektrokimyasal yöntem; kolay oluşu, polimerizasyonun hızlı gerçekleşmesi, saflaştırılmaya gerek duyulmaması, polimerizasyon reaksiyonunun oda sıcaklığında gerçekleşiyor olması gibi pek çok sebep nedeniyle kimyasal polimerizasyon ve diğer polimerizasyon yöntemlerine üstünlük sağlar.

İletken polimerler, çok farklı sentez yöntemleriyle hazırlanabilmeleri, metallere yakın veya benzer özellik gösterebilmeleri ve kolay işlenebilirliklerinden dolayı pek çok uygulama alanında kendilerine yer bulmuşlardır.

İletken polimerlerin gönderilen bütün ışınları emebilme özelliklerinden dolayı radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında sıklıkla kullanılırlar. Aynı zamanda PANI, korozyona karşı koruma alanında da sıklıkla kullanılan materyaldir [34].

Çevresel olarak kararlı olan konjuge iletken polimerler, piller için elektrot malzemesi olarak kullanılırlar. Hafif, ucuz, sıvı ve katı elektrolitlere uyumluluk götorebilme ve şarj edilebilirlik özelliklerinden dolayı yine pillerde elektrolit malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmişlerdir. Aynı zamanda polimerik belleklerde endüstride oldukça fazla tercih edilmektedir [35-36].

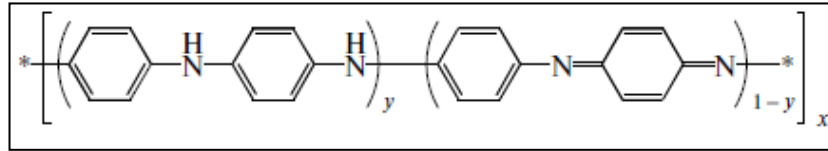
İletken polimerlerin katkılanabilirlik özelliklerinin ortaya çıkması ile pek çok uygulama alanında yeni konseptler ortaya çıkmıştır ve bunlardan biride sensörlerdir. Kimyasal kararlılıkları, elektriksel iletkenliklerinin metalinkine yakın oluşlarından ve farklı özelliklerde sentezlenebilir olmalarından dolayı çeşitli sensör yapımlarında çoğunlukla tercih edilirken, antijenler [37], glukoz [38] veya DNA [39] gibi biyolojik kısımların ve karbondioksit gazı [40], trinitrotoluen buharı [41], ve nemin [42] izlenmesi ve algılanmasında kullanılırlar.

Aynı zamanda iletken polimerler akıllı pencerelerin yapımında ve membran teknolojisinde de oldukça fazla tercih edilen malzemeler olarak bilinmektedirler. İletken polimerler ayrıca doku ve yapay kas alanında da umut verici elektroaktif polimerler olarak kabul edilmektedir.

2.2. Polianilin

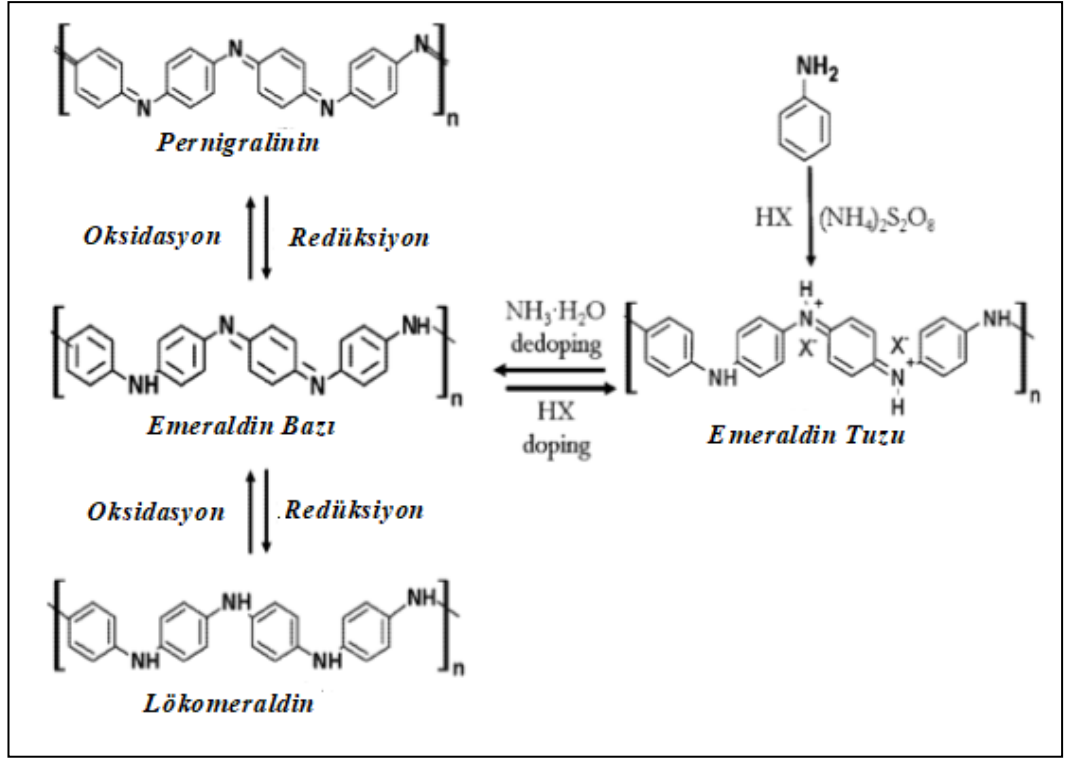
PANI, metallerin elektriksel iletkenliğini ve polimerin kimyasal ve mekanik özelliklerini taşıyan, son yıllarda bu özelliklerinden dolayı bilim dünyası tarafından oldukça fazla ilgi gören iletken polimerlerden biridir. Sentetik metaller olarak da bilinen bu iletken polimer, ilk kez 1834 yılında Runge tarafından keşfedilmiş [3] ve Fritche tarafından ‘anilin siyahı’ olarak adlandırılmıştır [4]. 19. yüzyıl başlarında yapılan sistematik incelemelerde, Green ve Woodhead PANI’ye ait yükseltgenme hallerini ve anilinın oktamerek yapısını önermişlerdir [14]. Özellikle emeraldin tuz formu için elektrik iletkenliğinin keşfedilmesi, bu polimere olan ilgiyi arttırmıştır.

PANI yinelenen birimlerinde anilin monomeri bulunduran ve omurgası üzerinde indirgen ve yükseltgen gruplar içeren bir yapıya sahiptir. Oksidasyon seviyesine bağlı olarak çeşitli formlarda sentezi mümkündür. PANI temelde üç farklı yükseltgenme basamağına sahip olup bu yükseltgenme basamaklarından bazılarında PANI yalıtkan formdadır. Bu formlar lökomeraldin ve pernigralinin olarak adlandırılır. Bunlardan başka emeraldin, protoemeraldin ve nigralinin olarak tanımlanan ara basamaklar da mevcuttur [43].



Şekil 2.9: PANI Molekül Yapısı.

Şekil 2.9’da verilen yapı incelendiğinde; $y=1$ olduğunda oluşan yapı tamamen indirgenmiş formdur ve lökomeraldin olarak adlandırılır. Yarı okside olmuş hali ($y=0,5$) emeraldin olarak adlandırılırken, tam okside hali ($y=0$) pernigralinin formudur. Lökomeraldin hariç bütün formları protonlanmış halde bulunmaktadır. Protonlanmanın olmadığı durumlar baz formu olarak bilinmektedir ve bu form iletken değildir. Protonlanma sonucunda oluşan yapı ise tuz formu olarak adlandırılır ve bu form iletken özelliğe sahiptir. Emeraldin yüksek iletkenliğe sahip olan PANI formu olarak bilinirken, pernigralinin elektriksel iletkenlik özelliği bulundurmeyen PANI formudur.



Şekil 2.10: PANI'nin Oksidasyon Halleri.

PANI, –N- heteroatomunun doğrudan polimerizasyonda yer alması ve emeraldin formunun N- ve –S heteroatomlarından daha büyük bir alanda konjugasyona katılması nedeniyle polipirol ve politiyofen gibi polimerlere üstünlük sağlar. Asit ve baz muamelesi ile baz ve tuz formuna kolaylıkla dönüşebilir. Bu tersinir redoks ve pH anahtarlama özelliği ile sentezin ucuzluğu ve kolaylığı, yüksek çevre kararlılıkları gibi özellikleri nedeniyle, PANI en çok çalışılan iletken polimerlerden biri olmuştur [44].

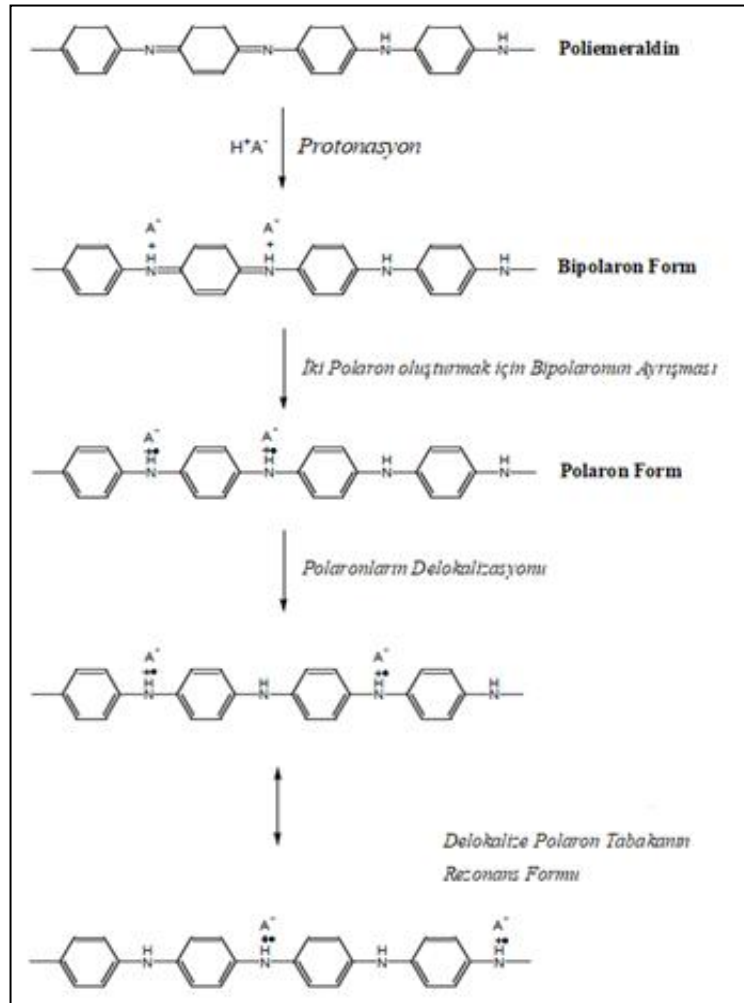
2.2.1. PANI Özellikleri

PANI diğer elektro aktif polimerler gibi elektriksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca sahip olduğu muhteşem optik ve kromik özelliklerle diğer elektro aktif polimerlerden ayrılır.

PANI p-tipi katkılama işlemine uğrayarak elektro aktif polimerler arasında benzersiz bir elektronik iletkenlik mekanizmasına sahip olur. Bu mekanizma, diğer p-katkılı polimerlerin karbonyum iyonundan ziyade bir azot bazlı tuz oluşturmaya neden olur. PANI'nin benzersiz özelliklerinin çoğu, polimerin A-B şeklindeki

konformasyonunun doğasından kaynaklanmaktadır. Diğer iletken polimerlerin çoğu A-A tipindedir. B olarak ifade edilen bileşen konjugasyona da dahil olan -N hetero atomudur. Bu nedenle PANI iletkenliği polimerin oksidasyon haline ve protonasyon derecesine bağlıdır.

PANI, bir dizi oksidasyon hallerinde var olabilir. Katkılanmış yüksek iletkenliğe sahip form emeraldin olarak adlandırılır. Amin (-NH-) ve imin (=NH-) bölgeleri PANI de eşit olarak bulunur. İmin bölgeleri, HA asitleri tarafından bipolaran (dikasyon tuzu) formuna protonlanır [45-46]. Bununla birlikte, polisemikinin radikal katyon tuzu olan delokalize polaronun oluşturulması için yeniden düzenlemeye uğrar.



Şekil 2.11: Katkılama ile Emeraldin Baz Formunun İletken Tuz Formuna Dönüşmesi.

PANI emeraldin tuzunun iletkenliği sıcaklığa ve neme, dolayısıyla polimerin su içeriğine bağlıdır. Genelde fonksiyonel gruplar iletkenliği azaltırken, anilin ve fonksiyonlandırılmış anilin arasında kopolimer oluşumu ara iletkenliğe sahip polimer eldesi ile sonuçlanır [47]. Reaksiyon koşulları ve polimer morfolojisi de elektriksel iletkenliği etkiler. Ayrıca PANI'nin iletkenliği çözücüye maruz kalmasıyla da değiştir. Bu ikinci doplama olarak adlandırılır. Çözücü polimer konformasyonunda değişime sebep olur ve dolayısıyla iletkenliğin değişmesine neden olur [48].

İletkenliğin değişmesine birçok parametre neden olurken en önemlisi proton katkılama seviyesidir [49]. PANI protonlarla %50 oranda katkılıandığında maksimum iletkenlik oluşur ve şekil 2.11'de verilen polaron katman yapısını verir. Bu koşullar altında iletkenlik mekanizması, diğer polimerler için tanımlanan mekanizmayla benzerdir ve polaron hali ile orta boşluklu bantları oluşturmak üzere örtüşürler. Elektronlar, ortam sıcaklığında daha düşük enerjili dolu olmayan bantlara termal olarak yükseltilir [50].

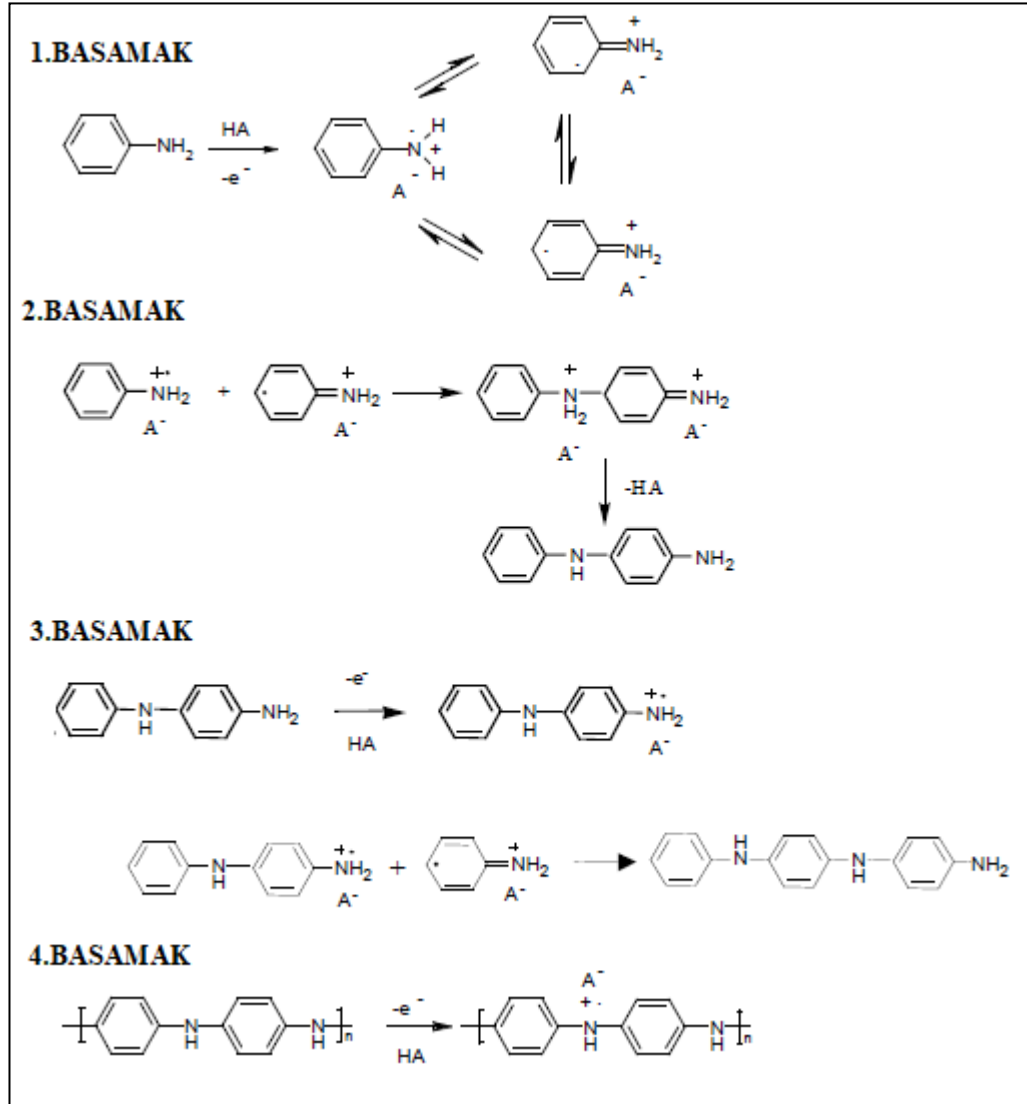
PANI mekanik özellikleri, elektrokimyasal olarak hazırlanmış ve çözücüye maruz kalmış olan yapılarda farklılık gösterir. Elektrokimyasal olarak polimerleşmiş olan emeraldin tuzu yüksek oranda gözeneklidir ve sonuç olarak düşük mekanik özelliğe sahiptir. Serbest filmler, elektrokimyasal olarak hazırlanabilir, ama zayıf mekanik özellikleri kullanışlarını sınırlar. Bunun aksine, çözelti içerisinde hazırlanan polimer daha az gözeneklidir ve serbest filmler ve elyaflar olarak yaygın olarak kullanılır. PANI yapısı ve morfolojisinin PANI mekanik özellikleri üzerine etkisi büyüktür [50].

2.2.2. Sentez Metotları ve Reaksiyon Mekanizmaları

Anilin genellikle kimyasal bir yükseltgeyici varlığında doğrudan yükseltgenme ile veya değişik elektrot yüzeyleri üzerinde elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ile elde edilebilirler. Kimyasal sentezin kolay gerçekleştirilebilir olmasına rağmen yükseltgenin aşırısı ve çözeltinin iyonik şiddetinin yüksekliği, çözelti pH'ı, tepkime süresi ve sıcaklık PANI sentezini doğrudan etkileyen faktörlerdendir.

Elektrokimyasal polimerizasyon anilinin asidik sulu çözelti içerisindeki polimerizasyonudur. Asidik çözeltinin sağlamış olduğu düşük pH, monomerin çözünür hale getirilebilmesi ve PANI'nin tek iletken formu olan emeraldin tuzunun

sentezlenebilmesi için gereklidir. PANİ için gerekli olan aşırı oksidasyon potansiyeli, monomer oksidasyonu için gerekli olan değere oldukça yakın olması nedeniyle elektrokimyasal polimerizasyon sırasında genellikle sabit potansiyel veya potansiyodinamik teknikler kullanılır ancak; aşırı oksidasyonun tam doğası bilinmemektedir.



Şekil 2.12: PANİ Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması.

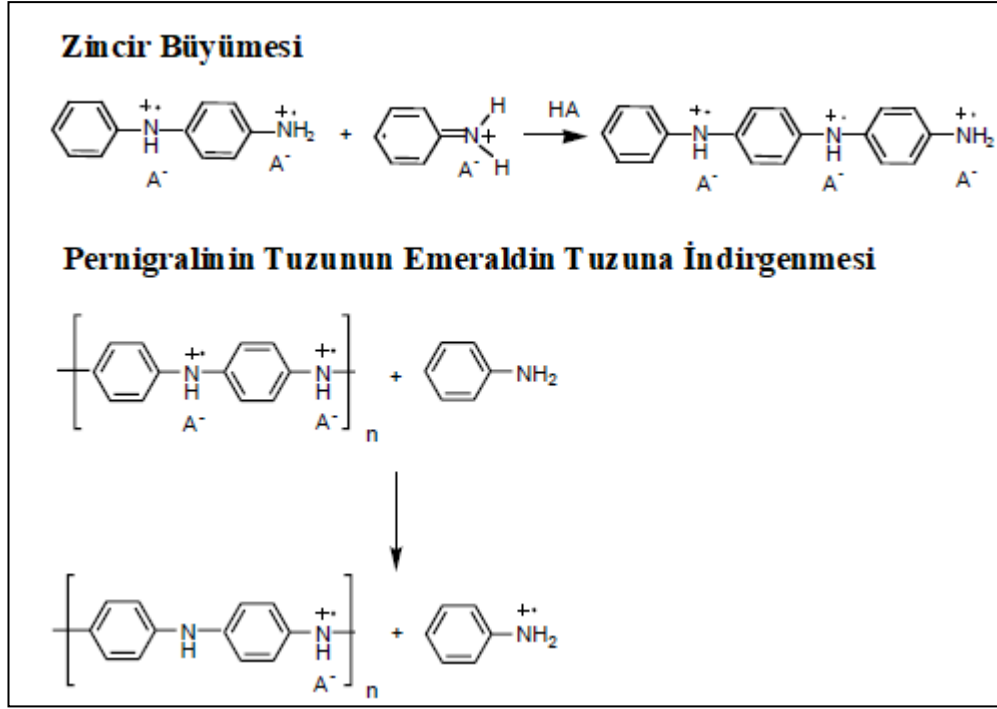
Genellikle anilinin elektropolimerizasyonu için kabul edilen mekanizma şekil 2.12’de gösterilen E (EC)n prosesidir [51]. Elektrot yüzeyi üzerindeki oksidasyon ile anilinin radikal katyonunun oluşumu, oran belirleme aşaması olarak kabul edilir. Bunu N- ve para biçimli radikallerin birleşmesi ve iki protonun uzaklaştırılması izlemektedir. Sonra anilinin elektrot yüzeyi boyunca oksidasyonu ile dimer oluşumu

(oligomer) ve buna bağılı olarak zincir büyümesi gerçekleşir. Oluşan polimer çözeltide mevcut asit (HA) ile doplanır (4. adım). PANI zincirinin büyümesi kendi kendine katalizlenme ile devam eder, daha fazla polimer çöker ve polimer oluşum oranı yükselir [52].

Elektropolimerizasyonda genellikle Pt elektrot kullanılırken demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik, camı karbon ve indiyum kalay oksit gibi elektrotlarda kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda, özellikle korozyona karşı koruma alanında aktif substrata PANI'nin elektro polimerizasyonu ilgi çekici hale gelmiştir. Lacroix ve arkadaşları, ilk olarak yumuşak çeliği çok ince bir PPy katmanı ile kaplayıp üzerine PANI elektrokaplama yaparak korozyona karşı dayanıklı madde sentezlemeyi başarmışlardır [53].

Anilinin elektropolimerizasyonu genellikle kuvvetli asitlerde gerçekleştirilir. Anilin monomeri sadece asidik koşullar altında suda çözünürdür. PANI iletken formu polimerin protonasyon ve oksidasyon ile katılanması ile sadece asidik koşullarda oluşur. Bununla birlikte, güçlü asitler içerisinde bile kullanılan anyon, elde edilen PANI'nin özelliklerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Oksi asitlerden elde edilen PANI'ler sünger benzeri bir yapıya sahiptir [54].

PANI'nin kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilirken oksitleyici kuvvet çözeltideki kimyasal oksidantla sağlanır. En çok kullanılan kimyasal oksidant amonyum peroksi disülfattır [APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]. Yükseltgen tuzun görevi ortamda bulunan ürünlerle bağ oluşturmada anilin molekülünden proton koparmaktır. PANI de (A^-) dopant anyonları olarak $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ birleşmesine yol açar ve HA ürün olarak meydana gelir. Asidik koşullarda ($\text{pH} \leq 3$) genellikle suda anilinin çözünebilirliğine yardımcı olabilmek için gereklidir ve istenmeyen dallanmış ürünlerin oluşmasına engel olur [55]. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /Anilin molar oranı genellikle $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ anyonunun iki elektronlu bir oksitleyici olmasından dolayı 1:2 olarak kullanılır. Polimerizasyon boyunca her anilin monomerinden ikiden fazla elektron uzaklaştırıldığı görülmüştür.



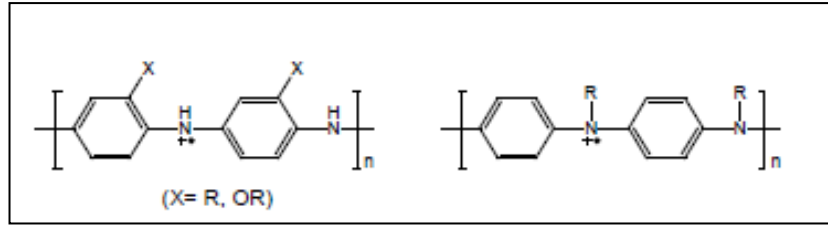
Şekil 2.13: PANI Kimyasal Polimerizasyon Mekanizması.

Kimyasal ve elektrokimyasal olarak oluşturulmuş PANI filmler karşılaştırıldıklarında yapı PANI zinciri boyunca farklı yapı ve konformasyon özelliklerine sahip oldukları görülmüştür [56].

Şekil 2.13’de verilen klasik kimyasal polimerizasyon yolları incelendiğinde tipik olarak yığın tozlar şeklinde emeraldin tuzlarının çöktüğü görülmüştür. 1989 yılında MacDiarmid ve Epstein polimerizasyon karışımına çeşitli malzemelerin ilave edilmesi ile PANI’nin film şeklinde de çöktürülebileceklerini belirtmişlerdir [57]. Standart kimyasal polimerizasyon boyunca, ince bir tabaka şeklinde sıklıkla çökme olduğu gözlenmiştir ve yığın kalıntı toz şeklinde cam reaksiyon kaplarının duvarlarına yeşil emeraldin tuzu şeklinde fazla oranda yapıştığı gözlenmiştir. Polimerizasyon koşullarının dikkatli bir şekilde ayarlanması ile, reaksiyon konsantrasyonu/oranı ve substrat yüzeyi modifikasyonu, polimer çökeltisinin aksine yüzey çökeltisini en üst düzeye çıkarabilmektedir [58]. Bu teknik geliştirilerek cam ve plastik gibi yalıtkan yüzeylerin yanı sıra lif ve kumaşlar üzerinde de PANI filmlerin kullanımı geliştirilebilir.

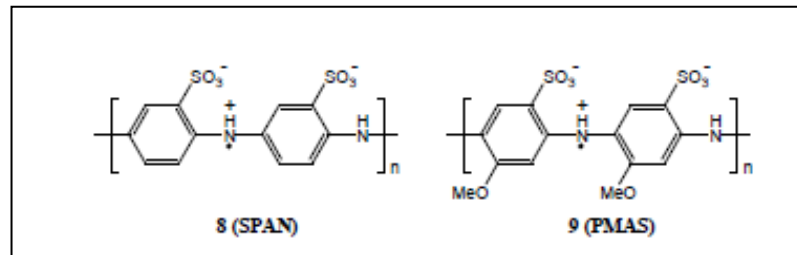
Anilin yapısında bulunan bir veya daha fazla hidrojen bir alkoksi, alkil yada amino grubu ile süstitüsüyonu gerçekleştirilerek süstitüe PANI sentezi gerçekleştirilir.

PANI'nin organik çözücülerde çözünürlüklerinin düşük olması sahip oldukları en büyük dezavantajdır. PANI organik çözümlerde çözünmez veya çok az çözünürken, DMSO içerisinde ki çözünürlüğü oldukça yüksektir. PANI'nin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla alkil ve sülfonik asit grupları gibi bazı gruplar sübstitüsyon reaksiyonları ile dahil edilir ve sübstitüe PANI yapısı oluşturularak polimer organik çözücülerde çözünür hale getirilir. Sübstitüe PANI sübstitüsyona uğramamış PANI yapısına göre çözünürlüklerinin geliştirildiği ancak iletkenliklerinin azaltıldığı görülmüştür.



Şekil 2.14: Sübstitüe PANI'nin Şematik Gösterimi.

Buna ek olarak, PANI protonlanmış türleri ayrıca, pozitif yüklü PANI zincirleriyle yakından ilintili karşı-anyonlara sahiptir. Elektrokimyasal veya kimyasal işlemlerle oluşan PANI, ağırlıklı olarak para baş-kuyruk kenetlenmelerine sahip doğrusal zincirler verdiği gözlenmiştir. Yukarıda incelendiği gibi doğrusal yapıdaki değişiklikler, benzen halkasındaki sübstitüsyonlarla ortaya atılmıştır [56].

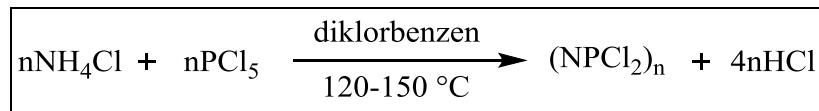


Şekil 2.15: Sülfolanmış PANI'nin Kimyasal Yapısı.

2.3. Fosfazenler

Fosfazenler organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N grubu bulundurmaları sebebiyle anorganik karakter taşıyan yapılardır. Bu bileşikler hakkındaki araştırmalar 1950'li yıllarda yoğunlaşmış olsada, ilk çalışmalar 19. yy. başlarında gerçekleştirilmiştir. İlk fosfazen bileşiği Liebig ve Wöhler tarafından 1834 yılında, amonyumklorür ve fosforpentaklorürün uygun koşullarda gerçekleşen reaksiyonu ile sentezlenmiştir [59]. Ancak kristal formda olan bu bileşiğin yapısını aydınlatılamamıştır. Gerhardt ve Laurent [60-61], Gladstone ve Holmes [62-63], 19. yy'ın sonlarında fosfazen bileşiğiyle ilgili çalışmalarını genişleterek (N₂PCl₂)₃ yapısını izole etmişlerdir. Bu bileşiğin yapısını karakterize ederek moleküler ağırlığını belirlemişlerdir. Yine aynı yüzyıl içerisinde Gladstone, Besson, Couldridge ve Stokesun çalışmaları ile klorofosfazenlerin hidrolitik, ammonolitik ve termal davranışları hakkında ipuçları ortaya konulmuştur. H.N. Stokes'un gerçekleştirdiği çalışmalar sonucunda heksaklorosiklotrifosfazenin (trimer) halkalı yapısını önermiş ve (N₂PCl₂)_n yapısındaki bu bileşiklerden n=3-7 arasındaki bileşiklerini sentezlemeyi başarmıştır [64-65].

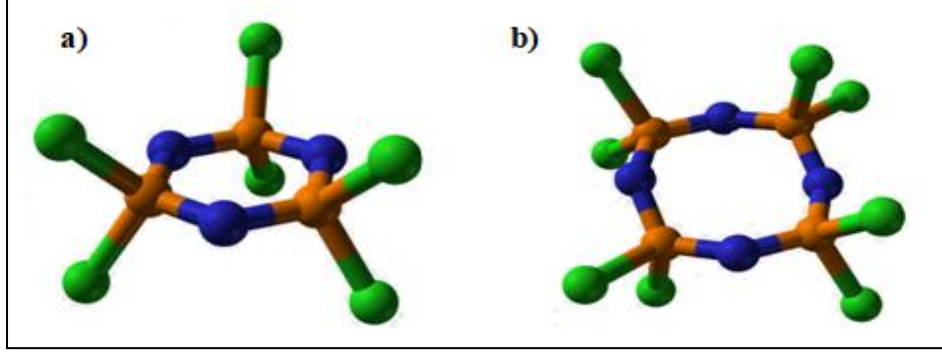
Schenk ve Römer'in günümüz fosfazen sentez ve üretim aşamalarında da kullanılan yöntemi 1924 yılında oluşturulmuştur. Bu reaksiyonun klorofosfazen sentezi için en uygun yol olduğu belirlenmiştir [66].



Şekil 2.16: Fosfazen Bileşiğinin Reaksiyon Şeması.

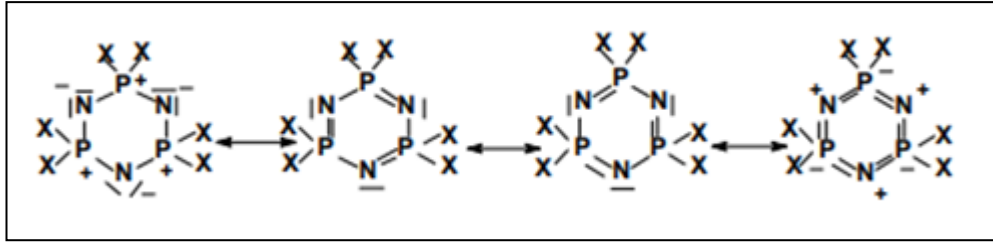
1950-1960 yılları arasında halo-fosfazenlerde; halojenin yer değiştirme reaksiyon teknikleri geliştirilerek organofosfazenlerin geniş bir aralıkta sentezi mümkün kılınmıştır. Bu bileşiklerin yapısı X-ışını kırınımı, NMR ve diğer spektroskopik tekniklerle araştırılmıştır. Araştırmalar moleküler geometri ve fosfor-azot bağlarının doğasının araştırılması olmak üzere iki alana doğru yönelmiştir. X-ışını kırınımı yapısal çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Bu teknikle, fosfazen bileşikleri incelenmiş ve tek kristal yapı incelemeleri (N₂PR₂)₃₋₈ arasındaki fosfazen bileşiklerinin halkalı yapıda oldukları görülmüştür. Diğer yandan uzun zincirli

fosfazen bileşiğinin ise kauçuk bir malzeme olduğu gözlenmiştir. Organik aromatik türlerin aksine halkanın orta derece de büzülmüş olduğu yapılan araştırmalarla ortaya konmuştur [67].



Şekil 2.17: a) $N_3P_3Cl_6$ ve b) $N_4P_4Cl_8$ X Işını Kırınımı Yöntemi ile Belirlenen Yapısı.

X-Işınları ve elektron difraksiyon çalışmaları heksakoloro siklotrifosfazen yapısında alternatif P ve N atomlarına sahip heksagonal halka yapısı ile düzlemsel olduğunu göstermektedir. 2005 yılında Chaplin tarafından gerçekleştirilen fosfazen yapısında bulunan bağların bir dizi analizi P-N bağının tanımında negatif hiperkonjugasyonun önemli rol oynadığını doğrulamıştır. Molekülde bulunan bu etkileşimler σ^*_{PN} and σ^*_{PX} orbitalleri ile düzlem içi ve düzlem dışı azot orbitallerinin etkileşime girmesi ile gerçekleştiği ifade edilmiştir. Ancak iyonik bağlanmanın baskın bağlanma özelliği olarak görülmekte olduğu ve P-N yük transferinin P-N bağına önemli iyonik karakter kattığı ifade edilmektedir. Simetrik olmayan negatif hiper-konjugatif bağ katkılarının P-N bağının karakterini değiştirdiği vurgulanmıştır. Aromatik olabilme şartlarının bazılarının sağlandığı ve bu sebeple de anorganik benzen adayı olarak görülebileceği ifade edilmiştir [68].



Şekil 2.18: $N_3P_3Cl_6$ (Trimer) Yapısının Rezonans Gösterimi.

Fosfor azot tekli bağı $1,77-1,78\text{\AA}$ bölgesinde olduğu varsayılırken, halkalı ve polifosfozendeki P-N bağı uzunluğu $1,47-1,62\text{\AA}$ arasındadır ve tekli bağa göre kayda değer bir kısalma olduğunu gözlenmektedir [69-70]. En kısa iskelet bağları yüksek elektronegatif süstitüentlerle ilişkilidir. Bu bağı kısalması iskeletteki pi bağı etkileşimlerini ifade etmektedir. Süstitüentler simetrik olarak halkanın etrafına yerleştirildiğinde tüm azot-fosfor bağlarının eşit olduğu ve tek bağı karakterine sahip olduğu gözlenmektedir. Değişen kısa ve uzun bağlarda ayrılma olmaksızın, σ ve $\sigma-\pi$ bağları nötral sistemde gözlenir [71]. Fosfozenlerde daha kısa fosfor-azot sigma bağları daha güçlü ve kimyasal olarak daha karardır. Genellikle fosfor atomu üzerindeki elektronlar sp^3 hibridi yaparken her azot atomu halka düzleminde yalnız bir çift sp^2 hibrit yapısını oluşturur.

Çoğu halkalı ya da polimerik fosfazenlerde zincir ya da halka P-N-P açısı yaklaşık 120 derece olup polimerizasyon derecesine ve halka büyüklüğüne bakılmaksızın bu değer aynı olarak kalmaktadır. Böylece bu açı, halka gerilme etkileşimleri ile belirlenmez ve bu açısal bükülmezlik halkalı dimerik fosfazenin varlığını imkansız kılar (Cl-P-Cl, RO-P-OR, RNH-P-NHR, vb.) [72].

Siklofosfazenler, içerdikleri çoklu aktif P-halojen bağları nedeniyle birçok yeni tip bileşiğin sentezinde kullanılan inorganik bir bileşik grubudur. Siklofosfazen kimyasını zenginleştiren en önemli neden; bu bileşiklerin çeşitli organik ya da anorganik gruplarla süstitüsyon tepkimeleri verebilmeleri ve bağlanan grupların özelliklerine göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler kazanabilmeleridir. Değişik özellikli ileri teknolojik malzemelere gün geçtikçe artan ihtiyaç nedeniyle yeni fosfazen türevlerinin sentezi ve uygulama alanlarının belirlenmesine yönelik çalışmalarda halkalı fosfazen bileşikleri üzerine yapılan model bileşik çalışmaları oldukça önemlidir. Fosfazenler süstitüe olan grupların özelliklerine bağılı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizör ve yanmaya dayanıklı malzeme gibi pek çok alanda araştırma ve uygulama alanı bulabilmiştir.

Aynı zamanda yüksek molekül ağırlığına sahip polimer sentezinde, siklolineer veya siklomatriks bileşiklerde, kemoterapik tedavide antikanser araçları, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizör destek maddeleri olarak da kullanıma sahiptirler. Öte yandan membran, hibrit malzemeler, proton iletken membran teknolojisi ve biyosensör çalışmalarında oldukça fazla tercih edilmektedirler. Fozfazenler ayrıca, yüksek termal kararlılıkları, kuvvetli kimyasallara, asit/baz ve oksidasyona yanmaya, radyasyona karşı gösterdikleri yüksek direnç, alev geciktiricilikleri ve esnekliklerinden dolayı daha birçok alanda kullanım alanına sahiptirler [73-74].

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotri fosfazen (Trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98.0 %
THF	Merck	1.08114	Sentez için, > 99.0 %
APS	S. Aldrich	A3678	Sentez için, ≥ 99.0 %
Anilin	S. Aldrich	242284	Sentez için, ≥ 99.0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için, > 99.0 %
Mestilen	S. Aldrich	M7200	Sentez için, > 99.0 %
Sodyum Hidrür	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
N-metil pirolidon	Merck	806072.2500	Sentez için, > 99.0 %
CDCl_3	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
DMSO-d6	S. Aldrich	113364	NMR Analizi için, 99.0 %
D_2O	Merck	103428	NMR Analizi için, 99.9 %
Bromo metal silan	S. Aldrich	2857-97-8	Sentez için, > 97.0 %
Sülfürik asit 65 %	Merck	8014-95-7	Sentez için, > 65.0 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GTU
FT-IR	Perkin Elmer	GTU
Döngüsel Voltametri	IVIUM-XR ^e	GTU
DSC	Mettler Toledo DSC822 ^e	GTU
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTU
SEM	Philips XL 30 SFEG	GTU
UV-VIS	Ocean Optics MAYA 2000 ^{pro}	GTU

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Genel İşlemler

Sentezler sırasında, kullanılan maddelerin oksijen ve nemden etkilenmemeleri için reaksiyonlar kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi.

Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, ekstraksiyon, çöktürme vb. gibi ayırma tekniklerinden faydalanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin karakterizasyonu sırasında ^{31}P ve ^1H NMR ölçümleri için çözücü olarak CDCl_3 , D_2O , DMSO-d_6 kullanıldı.

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien vakum süblimasyonu ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan trimerin nem ve ışığa maruz kalmaması için uygun ortamda saklandı.

4.1.2. Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan THF'a H_2 gazı çıkışı durana kadar NaH eklendi ve vakum uygulanarak argon atmosferi altında distillendikten sonra kullanıldı.

4.1.3. Polianilin Hazırlanması

10,9 mL anilin (120 mmol) 50 mL 1M hidroklorik asit (HCl) yardımı ile çözülür. Hazırlanan çözelti ve 28,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (125 mmol) bir beher içerisine alınır. Ekleme gerçekleşirken, anilinin çözelti içerisindeki renginin giderek koyulaştığı gözlenir. Reaksiyonun sonunda koyu yeşil renkli heterojen bir çözelti elde edilir. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra süzülür. Elde edilen katı kısım, önce su ve daha sonra etanol ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur.

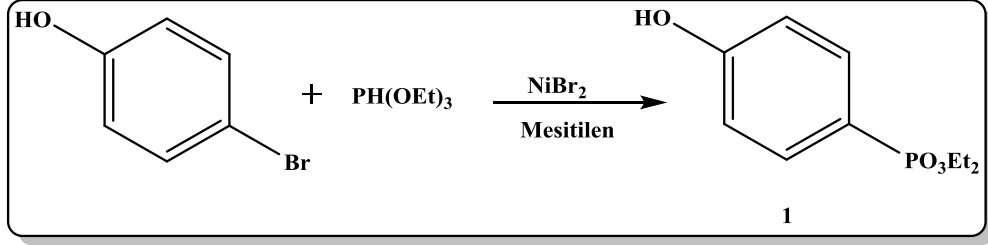
4.1.4. Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi

Bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analitin elektrokimyasal özelliği hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılan metoda döngüsel voltametri (CV) tekniği denir. Döngüsel voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir.

CV yönteminde; çalışma, referans elektrodu ve karşıt elektrot kullanılır. Ölçümler sırasında, çalışma elektrodu; Au elektrot, referans elektrodu olarak Ag/Ag^+ ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanıldı.

4.2. SENTEZ ÇALIŞMALARI

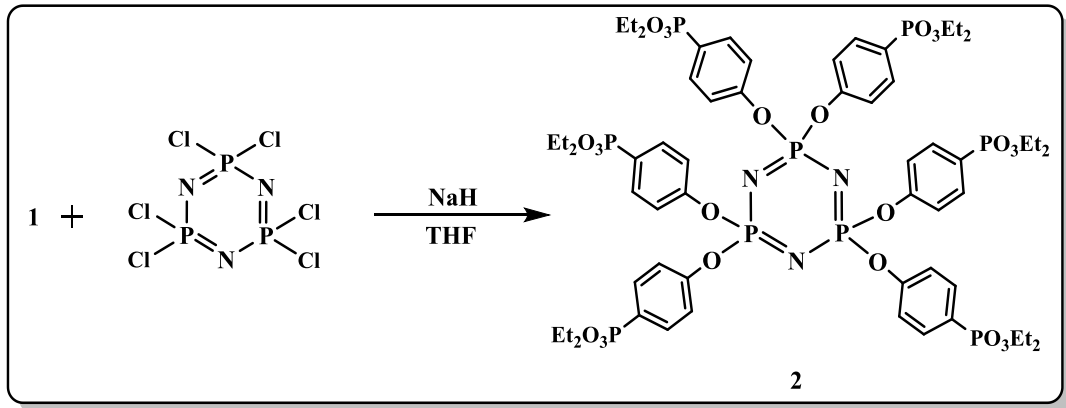
4.2.1. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (1) Sentezi



Şekil 4.1: 1 Bileşiğinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balonun içersine mesitilen (10 mL), 4-bromofenol (10 g, 58 mmol) ve Ni₂Br (1g, 4,6 mmol) alınarak mesitilenin kaynama noktasına kadar (160-180°C) argon atmosferi altında 1 saat karıştırıldıktan sonra damlatma hunisi ile trietilfosfit (14,4 g, 87 mmol) reaksiyon karışıma ilave edildi. Reaksiyon balonu aynı sıcaklıkta 24 saat argon atmosferi altında karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon balonu oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon karışımı filtrelenerek tuzlarından arındırıldı. Elde elden reaksiyon karışımı 50 mL dietileterde çözüldü ve %10`luk NaOH çözeltisi ile iki kez ekstrakte edildi. Sulu faz iki kez 50 mL dietileterle yıkandı ve su fazı % 32`lik HCl ile asitlendirildi. Asitlendirme işleminden sonra iki kez 100 mL dietileter ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı sıvı, oda sıcaklığında kristallendirildi ve 4-hidroksifenil dietilfosfanat kristal katı olarak elde edildi (e.n: 98 °C, 10,13 g, % 76) [75].

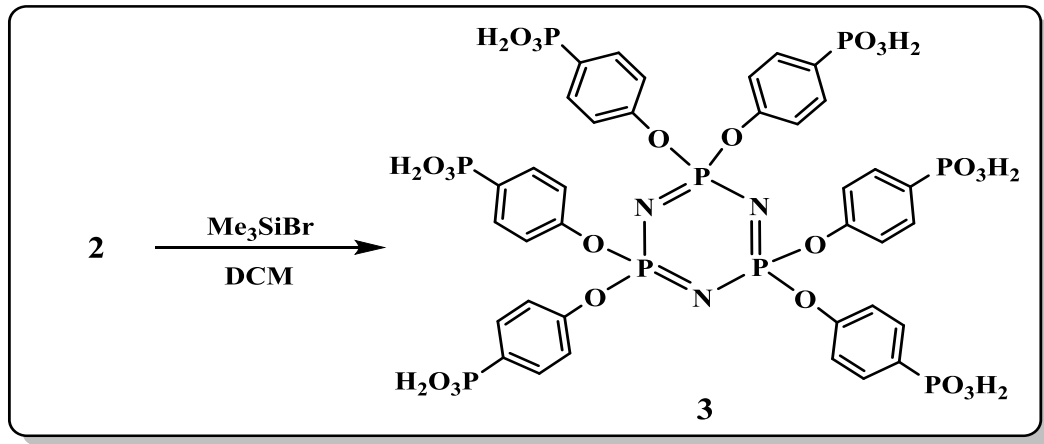
4.2.2. Hekzakis (4-dietilfosfonatofenoksi) siklotrifosfazen (2) Sentezi



Şekil 4.2: 2 Bileşiğinin Sentezi.

100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balonun içersine 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4,10 g, 17,86 mmol,) ve sodyumhidrür (NaH) (0,45 g, 17,86 mmol) alınarak 50 mL kuru THF içersinde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Elde edilen 4-(dietilfosfonat) fenoksi sodyum, 50 mL kuru THF içersinde çözülen hekzaklorosiklotrifosfazenin (1 g, 2,87 mmol) bulunduğu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı 7 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu ve G4 filtre ile tuzlarından arındırıldı. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı ve kalıntı 50 mL etilasetat içersinde çözüldü. Sırasıyla % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile iki kez ekstrakte edildi ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen renksiz yağimsı sıvı oda sıcaklığında kristallendirildi ve 2 bileşiği elde edildi (e.n: 50 °C, 3,51 g, % 82) [75].

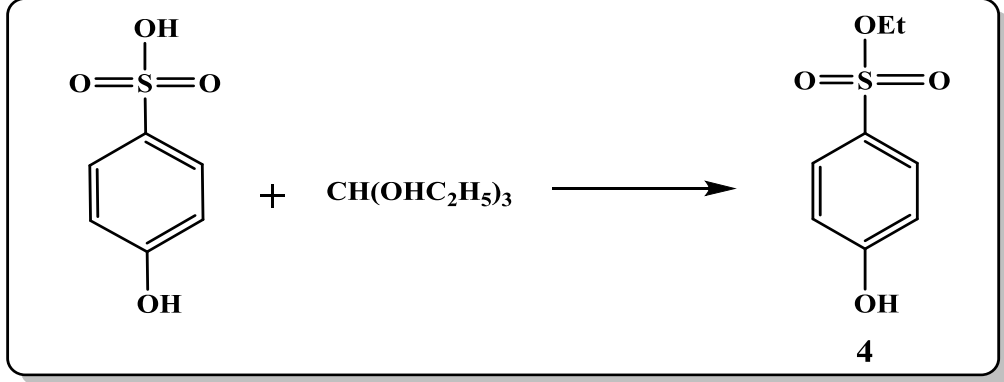
4.2.3. Hekzakis (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen (3) Sentezi



Şekil 4.3: 3 Bileşiğinin Sentezi.

Hekzakis (4-dietilfosfonatofenoksi) siklotrifosfazen (2) (0,25g, 0,16 mmol) yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisine alınarak argon atmosferi altında diklorometan (2 mL) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı üzerine bromotrimetilsilan (0,52 mL, 3,97 mmol) ilave edildi ve çözelti 24 saat argon atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon balonuna metanol (2 mL) ilave edildi ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı ve oluşan ham ürün vakum etüvü içerisinde 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Beyaz katı toz formunda (4-oksibenzen fosfonik asit) siklotrifosfazen bileşiği elde edildi (0,19 g, % 100) [75].

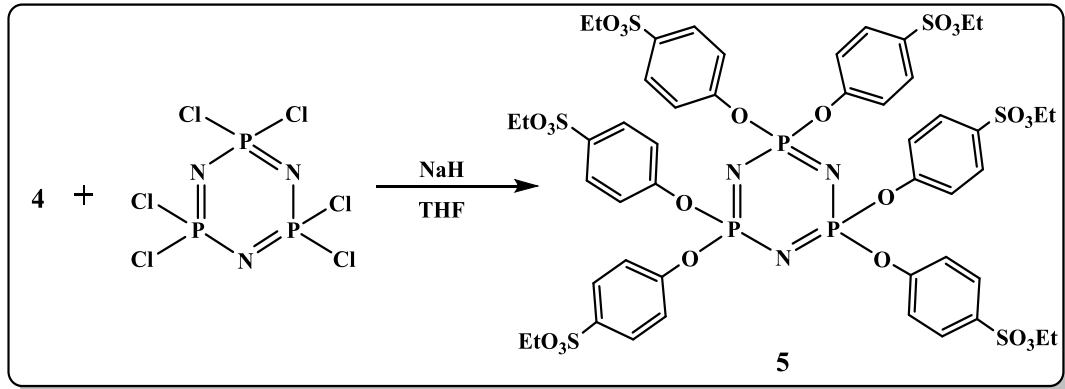
4.2.4. Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (4) Sentezi



Şekil 4.4: 4 Bileşiğinin Sentezi.

4-hidroksibenzensülfonik asit hidrat (35,4 g, 172,4 mmol) yuvarlak dipli tek boyunlu bir balonda argon atmosferi altında trietil ortoformat (70 mL, 411,9 mmol) içerisinde çözüldü ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Kırmızı şarap rengini aldıktan sonra geri soğutucu altında trietil ortoformatın kaynama noktasına kadar (146 °C) ısıtıldı. Reaksiyon balonu üzerine yatay damıtma düzeneği bağlanarak yan ürün olarak oluşan etil format distile edildi. Reaksiyon karışımına trietil ortoformat (35 mL, 205,9 mmol) ilave edildi ve oluşan etil format eş zamanlı olarak distillendi. Oluşan ham ürün oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaksiyona girmeden kalan 4-hidroksibenzensülfonik asit silika dolgulu 3:1 THF/Hekzan sistemli kolon kromatografisi yardımı ile ana üründen ayrıldı. Kalıntı oda sıcaklığında kristallendirilerek etil-4-hidroksibenzensülfonat bileşiği elde edildi (e.n: 80°C 30,4 g, % 87) [2].

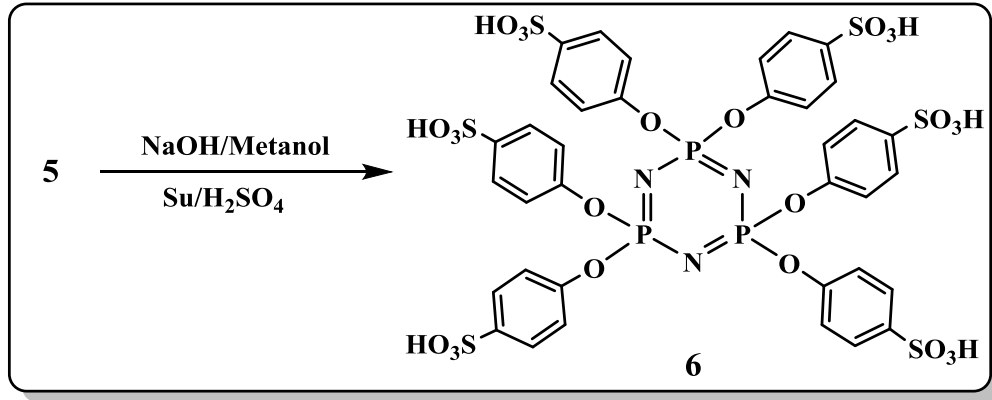
4.2.5. Hekza-(etil 4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen (5) Sentezi



Şekil 4.5: 5 Bileşiğinin Sentezi.

4 bileşiği (7,8 g, 38,5 mmol) 50 mL kuru THF içerisinde argon atmosferi altında tek boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde çözüldükten sonra reaksiyon balonuna NaH (1,54 g, 38,5 mmol) ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) (1,92 g, 5,5 mmol) tek boyunlu bir balonda 20 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat oda sıcaklığında argon atmosferi altında karıştırıldı. Geri soğutucu altında THF'in kaynama noktasında (65 °C) 48 saat karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutuldu ve G4 filtreden süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ham karışım 50 mL dietileter içerisinde çözüldü. 50 mL saf su ile iki defa ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi ve eter fazı Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Yağimsı madde oda sıcaklığında THF/Etanol (2:1) sisteminde kristallendirilerek hekza-(etil 4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen (5) bileşiği elde edildi (e.n: 135 °C, 5.24 g, % 70,8) [2].

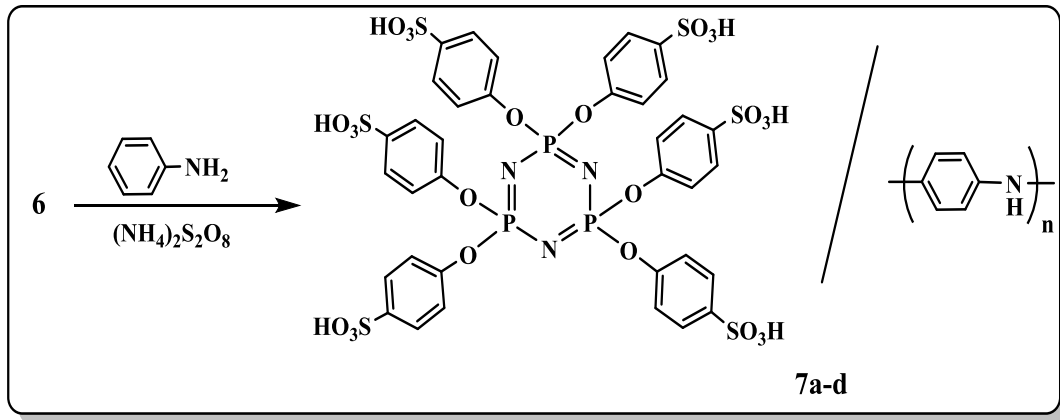
4.2.6. Hekza (4-oksibenzensülfonik asit) siklotrifosfazen (6) Sentezi



Şekil 4.6: 6 Bileşiğinin Sentezi.

250 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisinde 5 bileşiği (2 g, 14,9 mmol) 80 mL diklorometan ile çözüldü. NaOH'in metanol içerisindeki 2M 10 mL'lik çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edildi ve 24 saat argon atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 25 mL %10'luk H₂SO₄ ile asitlendirildi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham katı ürün metanol içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı süzülerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün vakum etüvünde 40 °C'de 24 saat kurutuldu ve hekza (4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen bileşiği elde edildi (e.n: 286 °C, 1,59 g, % 91) [2].

4.2.7. PANI/Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) fosfazen (7a-d) Kompozitlerinin Sentezi



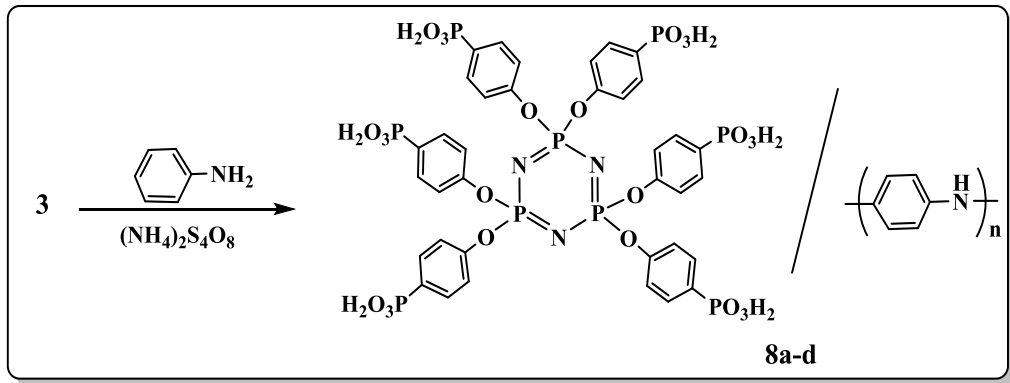
Şekil 4.7: 7a-d Kompozitlerinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisine sülfonik asit süstitüe fosfazen (6) bileşiği 10 mL su içerisinde çözüldükten sonra karşılık gelen stokiyometrik miktarda anilin çözelti içerisine ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra anilin ile eşdeğer miktarda monyum peroksi disülfat (APS) reaksiyon balonuna ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon balonuna aseton ilave edilerek PANI ile oluşturulan kompozitler filtre kağıdı ile süzülerek reaksiyon karışımından ayrıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı ürün vakum etüvünde 50 °C sıcaklıkta 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda hazırlanan PANI-Fosfazen kompozitleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Sabit Miktarda 6 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.

Kompozit	APS (mmol)	Anilin (mmol)	6 (mmol)
7a	0,29	0,29	0,57
7b	0,57	0,57	0,57
7c	1,7	1,7	0,57
7d	3,5	3,5	0,57

4.2.8. PANI/Hekza(4-fosfonikasitfenoksi) fosfazen Kompozitlerinin (8a-d) Sentezi



Şekil 4.8: 8a-d Kompozitlerinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisine fosfonik asit süstitüe fosfazen (3) bileşiği 10 mL su içerisinde çözündükten sonra karşılık gelen stokiyometrik miktarda anilin çözelti içerisine ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra anilin ile eşdeğer miktarda APS reaksiyon balonuna ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon balonuna aseton ilave edilerek PANI ile oluşturulan kompozitler filtre kağıdı ile süzülerek reaksiyon karışımından ayrıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı ürün vakum etüvünde 50 °C sıcaklıkta 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda hazırlanan PANI-Fosfazen kompozitleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Sabit Miktarda 3 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.

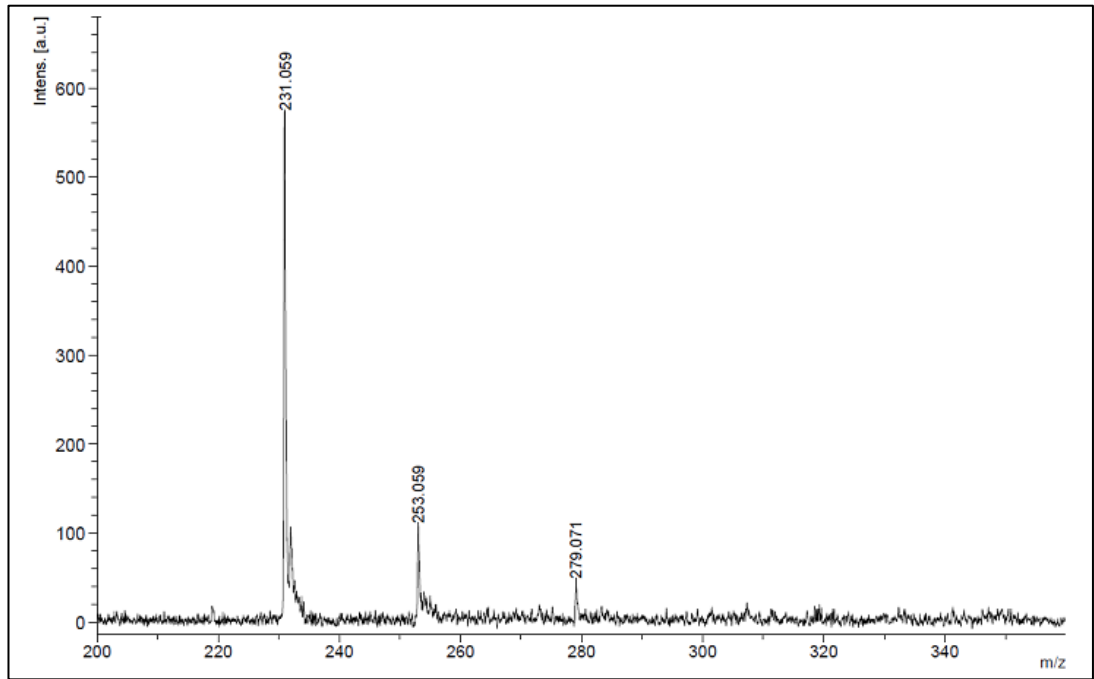
Kompozit	APS (mmol)	Anilin (mmol)	3 (mmol)
8a	0,085	0,085	0,17
8b	0,17	0,17	0,17
8c	0,51	0,51	0,17
8d	1,02	1,02	0,17

4.3. Yapısal Özellikleri Belirlenme Çalışmaları

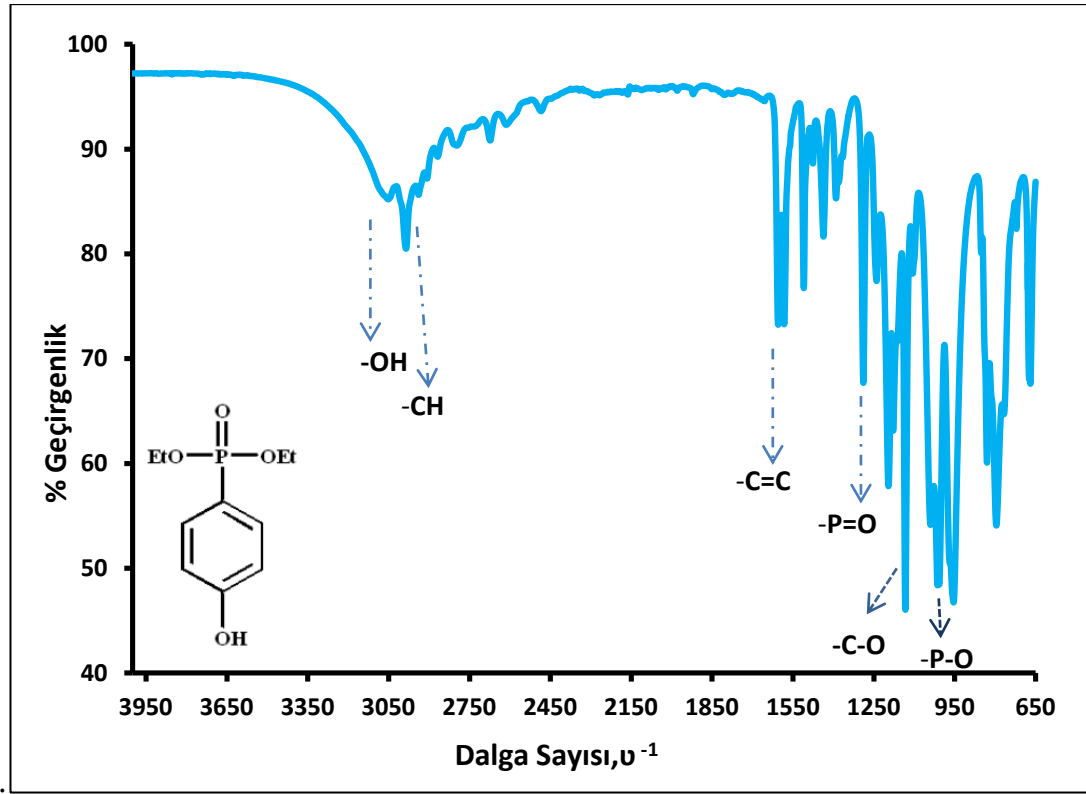
4.3.1. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (1) bileşiğinin Yapı Analizi

4-hidroksidifenil dietilfosfonat (1) bileşiğinin yapısı; ^{31}P , ^1H NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi yöntemleriyle incelendi.

Şekil 4.9’da verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda; moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 231,05 m/z’dir.



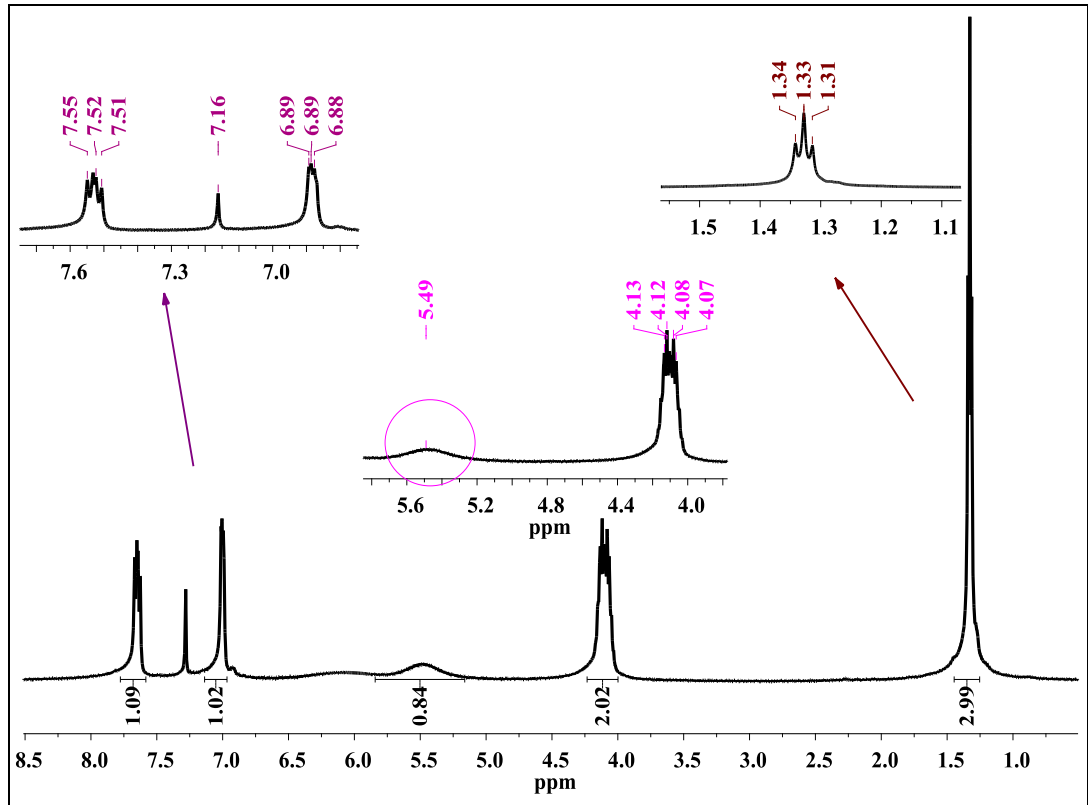
Şekil 4.9: 1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.



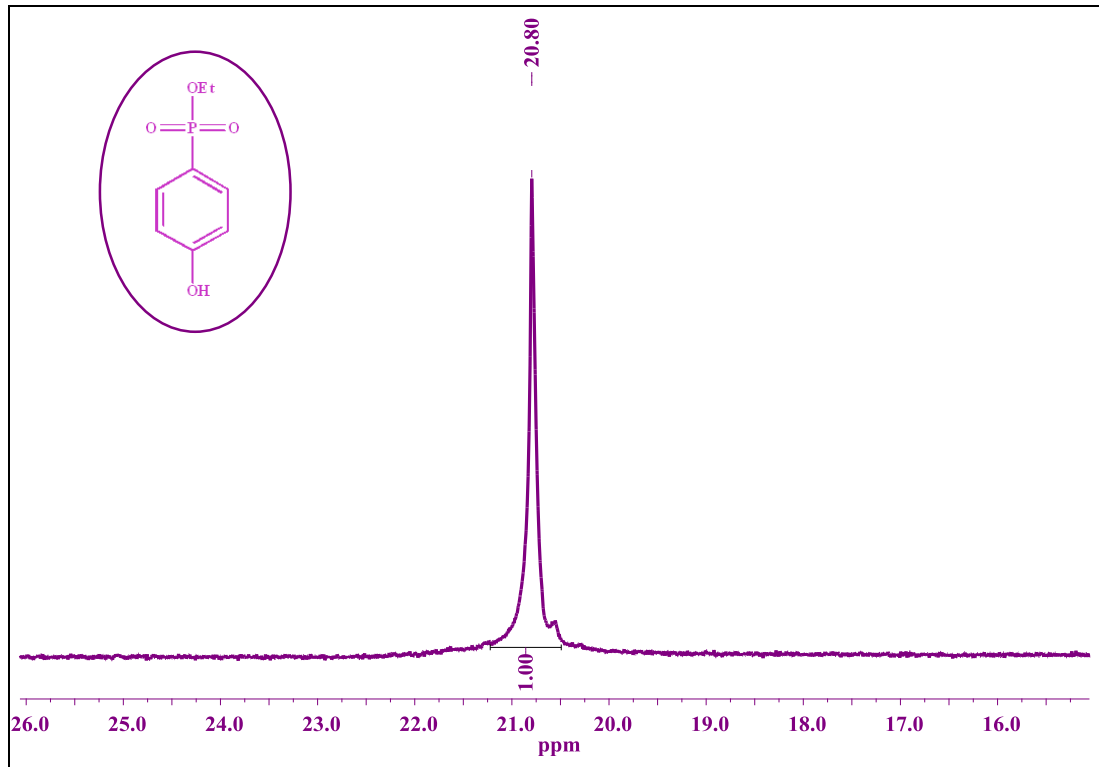
Şekil 4.10: 1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.10’da verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3020 \text{ cm}^{-1}$ ve 2980 cm^{-1} ’de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H titreşimlerine, $\nu=1250 \text{ cm}^{-1}$ ’de P=O titreşimine, $\nu=1019 \text{ cm}^{-1}$ P-O titreşimine ve $\nu=1583 \text{ cm}^{-1}$ ve 1494 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.11’de verilen 1 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (ArH) protonları $\delta=7.5 \text{ ppm}$ ve $\delta=6.9 \text{ ppm}$ de ikili, alifatik metilen ($-\text{CH}_2-$) protonları beklediği gibi çoklu pik grubu olarak $\delta=4.1 \text{ ppm}$ ve metil protonları ($-\text{CH}_3$) $\delta=1.32 \text{ ppm}$ değerinde üçlü olarak gözlenmektedir. $\delta=5.5 \text{ ppm}$ değerinde gözlenen pik fenol halkasına bağlı olan -OH grubu [$\text{HO-Ar-P}(\text{OEt})_2$] protonuna aittir. İntegrasyon değerleri sırasıyla 1:1:2:3 olup spektrum önerilen yapıyı desteklemektedir.



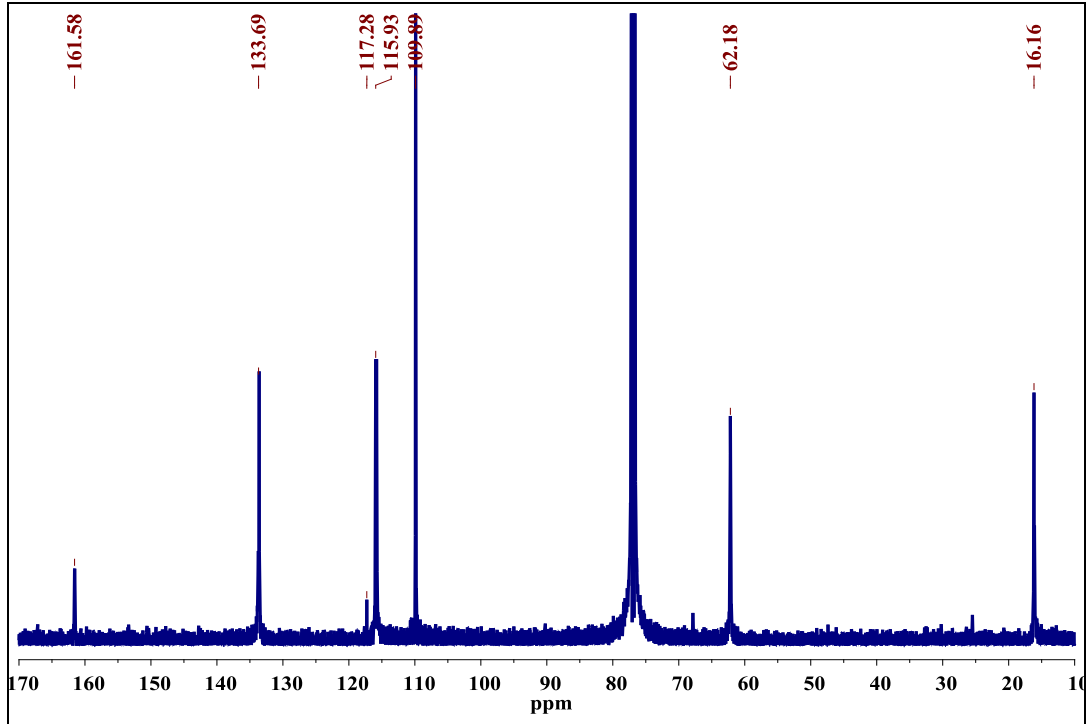
Şekil 4.11: 1 Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.



Şekil 4.12: 1 Bileşiğinin ³¹P NMR Spektrumu.

Şekil 4.12’de verilen ve CDCl_3 içerisinde alınmış olan dış referans olarak H_3PO_4 ’ün kullanıldığı protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ fosfor atomuna ait pik $\delta=20,8$ ppm’de tekli pik olarak gözlenmektedir.

Şekil 4.13’de verilen CDCl_3 içerisinde alınmış ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=16,2$ ppm $-\text{CH}_3$, $\delta=62,2$ ppm $-\text{CH}_2$, $\delta=115,9$ ppm $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$, $\delta=117,3$ ppm $\text{C}=\text{C}-\text{P}$, $\delta=133,7$ ppm $\text{C}=\text{C}-\text{P}$, $\delta=161,6$ ppm $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ yapılarında bulunan C atomlarına ait pikler olup spektrum yapıyı desteklemektedir.



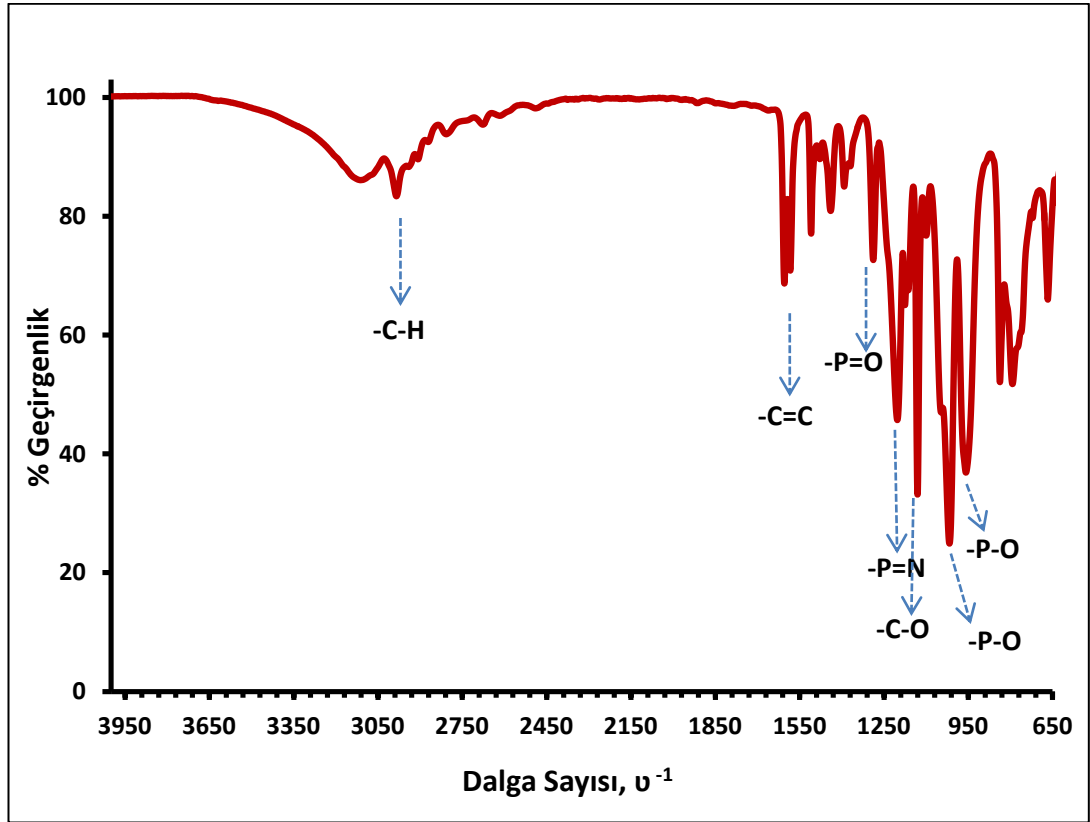
Şekil 4.13: 2 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

4.3.2. Hekzakis (4-dietilfosfonatofenoksi) siklotrifosfazen (2) Yapı Analizi

Hekzakis (4-dietilfosfonatofenoksi) fosfazen bileşiğinin yapısı ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

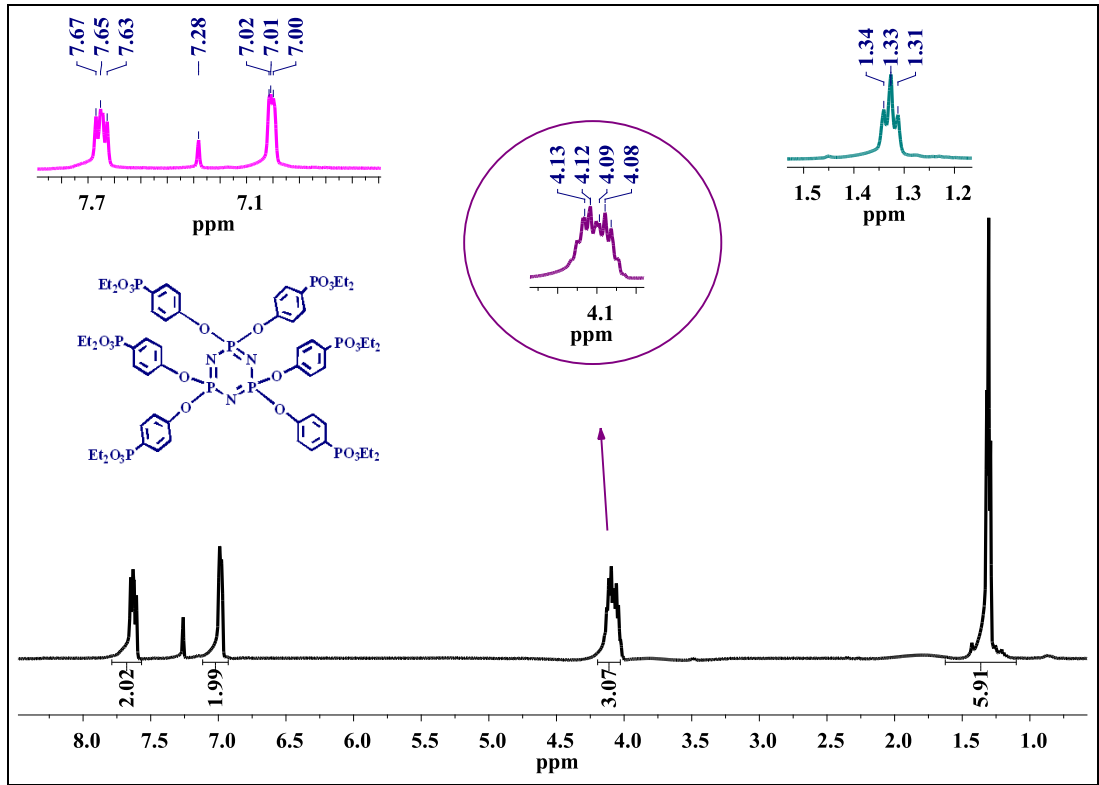
Şekil 4.14’de verilen 2 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=1605$ cm^{-1} ve 1509 cm^{-1} aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine, $\nu=1289$ cm^{-1} $\text{P}=\text{O}$ ve 1014 cm^{-1} $\text{P}-\text{O}$ gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Fosfazen yapısının ürüne dahil olmasıyla $\text{P}=\text{N}$ gerilme titreşimi ve $(\text{NP}-\text{O})$ eğilme

titreşimleri ortaya çıkmış olup sırasıyla $\nu=1289\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=959\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendiği düşünülmektedir.

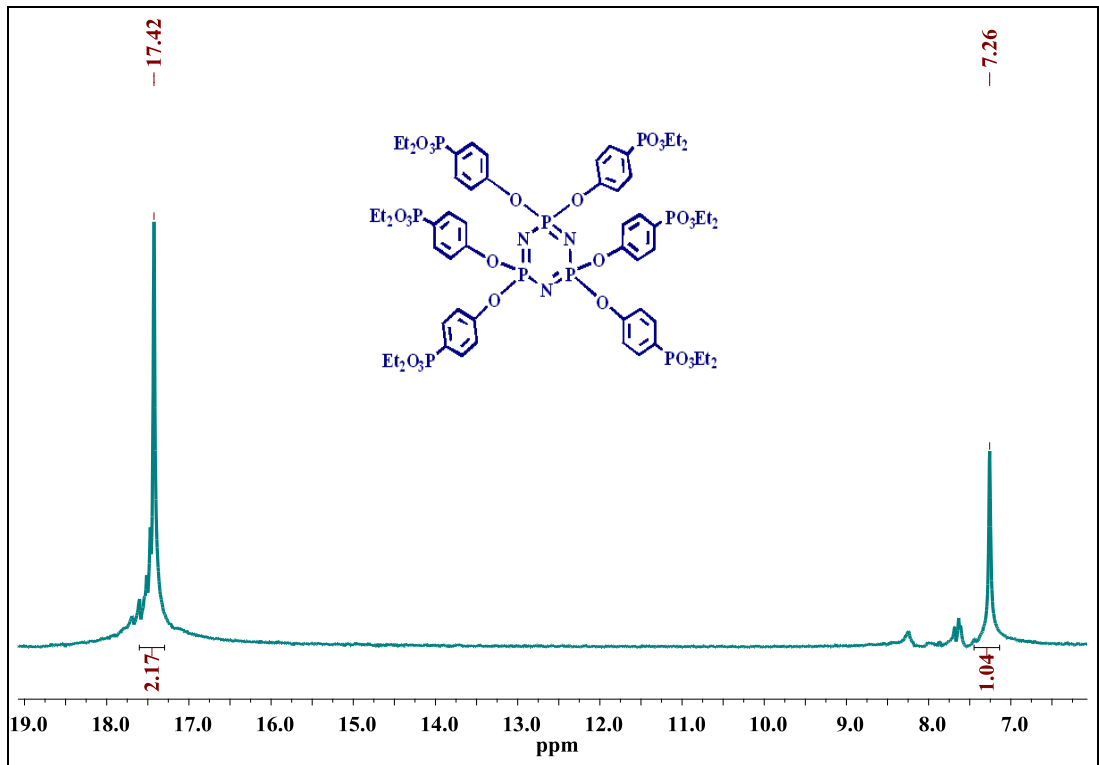


Şekil 4.14: 2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

2 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.14) aromatik fenol (Ar-H) protonları $\delta=7.6$ ve $\delta=7.0$ ppm değerlerinde ikili pikler olarak rezonansa gelmiş olup, para-di süstitüe benzen yapısını desteklemektedir. Metilen ($-\text{CH}_2$) protonları $\delta=4.1$ ppm de çoklu pik, metil ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta=1.3$ ppm değerinde beklendiği gibi üçlü pik olarak gözlenmektedir. İntegrasyon değerleri sırasıyla 2:2:4:6 olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.15: 2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



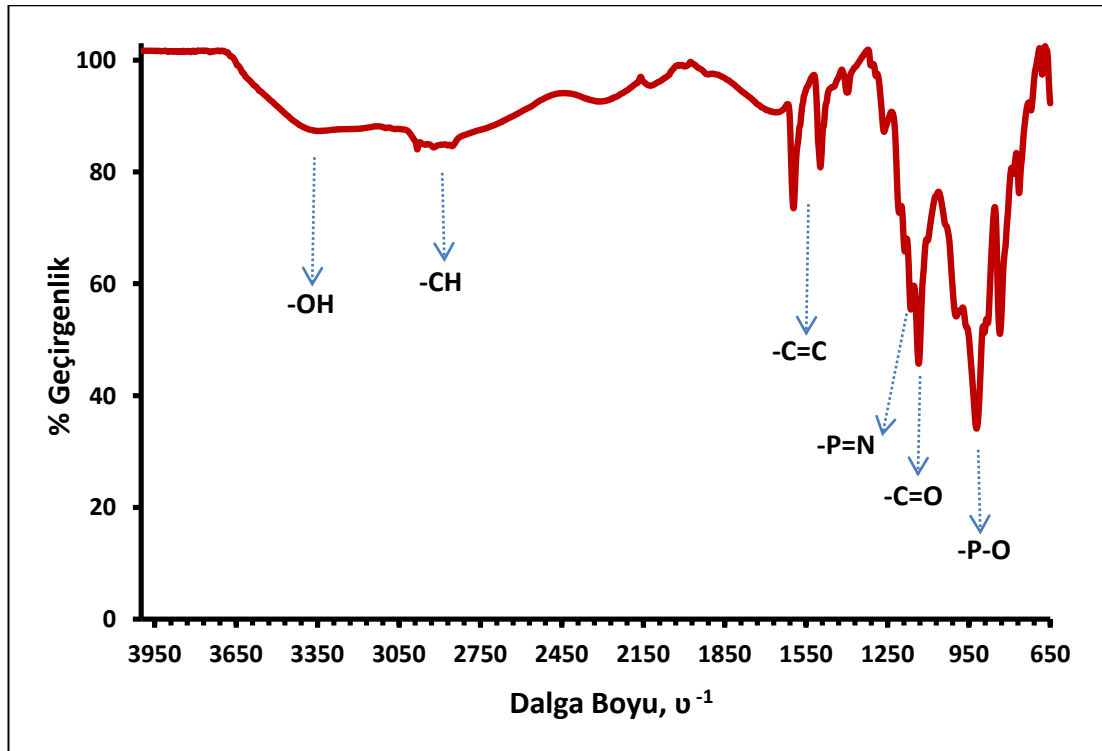
Şekil 4.16: 2 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.16'da verilen 2 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde fosfazen halkasına ait $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-Ar-PO}_3\text{Et}_2]$ fosfor atomlarına ait pik $\delta=7,26$ ppm de tekli, yan gruplarda bulunan $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-OAr-PO}_3\text{Et}_2]$ fosfor atomlarına ait pik $\delta=17,42$ ppm'de beklendiği gibi tekli pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.

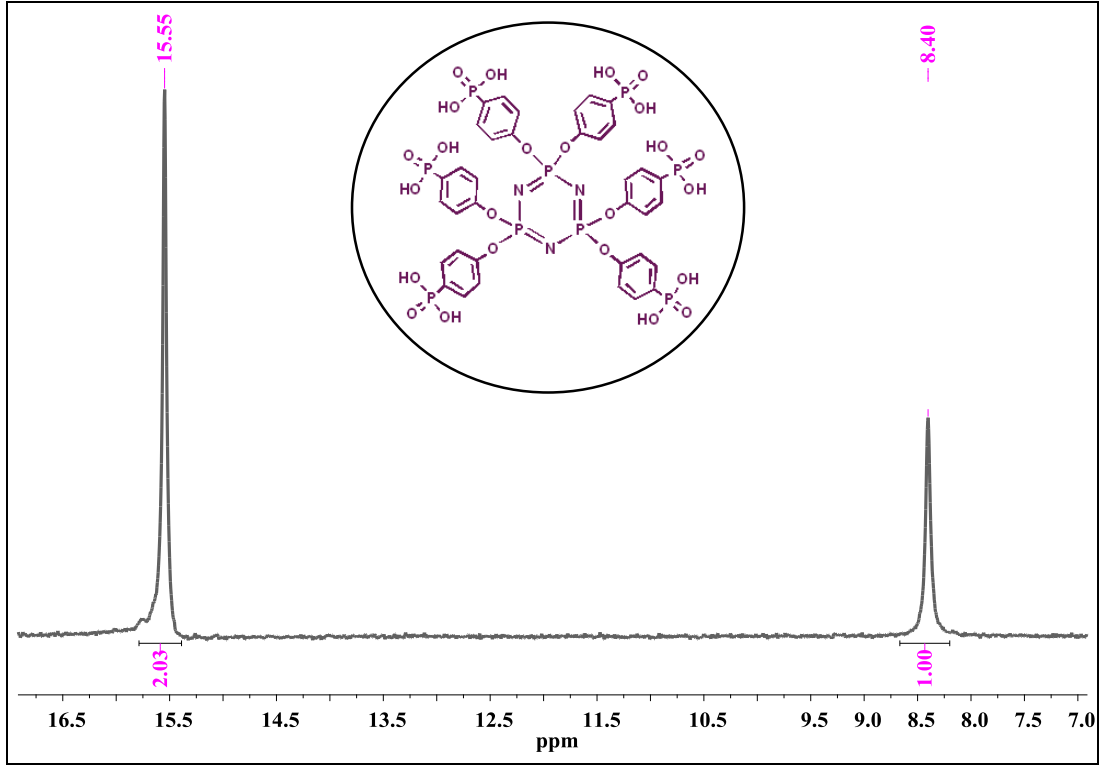
4.3.3. Hekzakis (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen (3) Yapı Analizi

(4-fosfonikasitfenoksi) fosfazen (3) bileşiğinin yapısı ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.17'de verilen 3 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=2200\text{-}2450$ cm^{-1} (PO-H) gerilme titreşimine, $\nu=1597$ ve $\nu=1494$ cm^{-1} aromatik (C=C) titreşimlerine, $\nu=1202$ cm^{-1} P=N titreşimlerine, $\nu=1163$ cm^{-1} (P=O) ve $\nu=945$ cm^{-1} (NP-O) antisimetrik eğilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

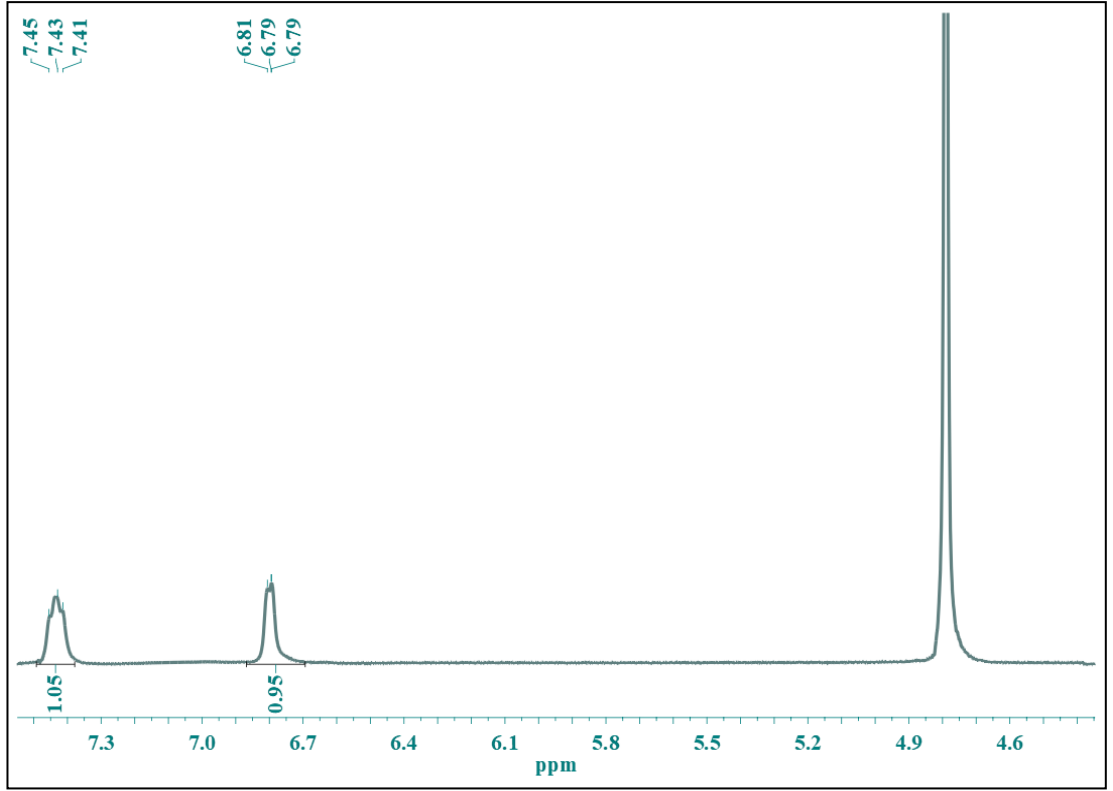


Şekil 4.17: 3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.18: 1 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.18’de verilen 3 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde fosfazen halkasında bulunan $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-Ar-PO}_3\text{H}_2]$ fosfor atomlarına ait pik $\delta=8,4$ ppm’de tekli, fosfazen halkasına bağlı yan gruplarda bulunan $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-OAr-PO}_3\text{Et}_2]$ fosfor atomlarına ait rezonans, $\delta=15,5$ ppm’de beklendiği gibi tekli pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.



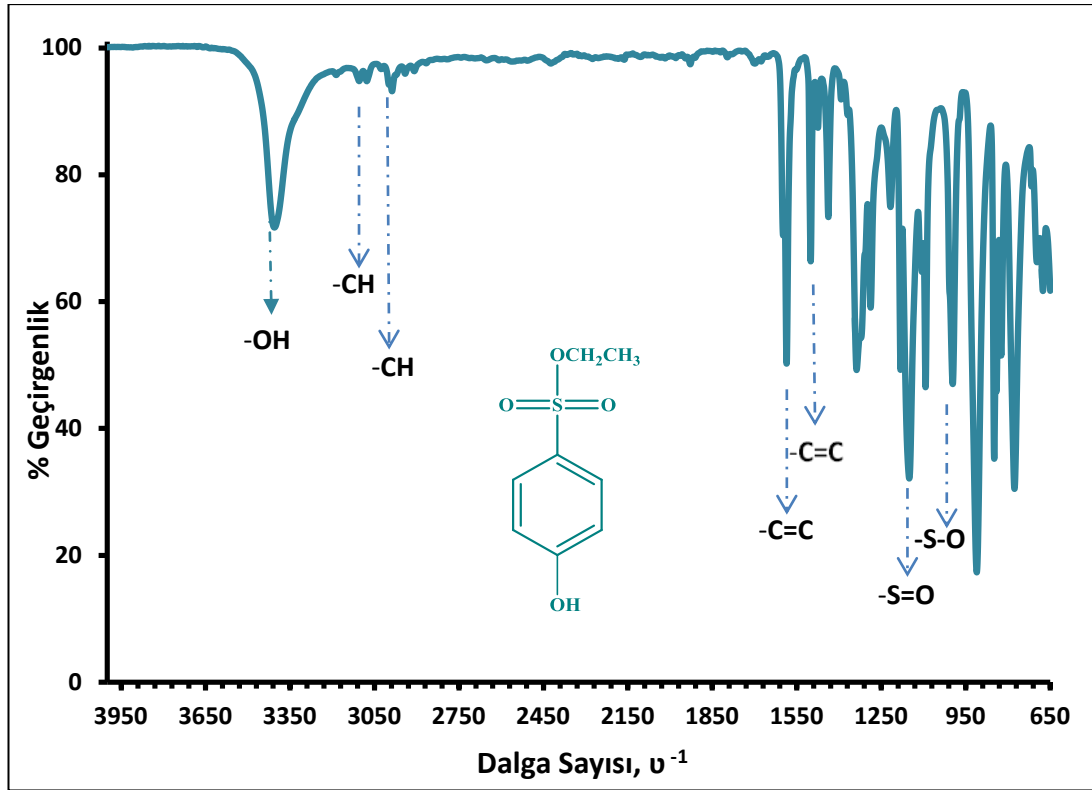
Şekil 4.19: 3 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.19’da verilen 3 bileşiğine ait D_2O içerisinde alınmış ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (ArH) protonları $\delta=7,4$ ve $\delta=6,8$ ppm’de çoklu pik grubu olarak gözlenmektedir. Integrasyon değerleri 1:1 olup yapıyı desteklemektedir.

4.3.4. Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (4) Yapı Analizi

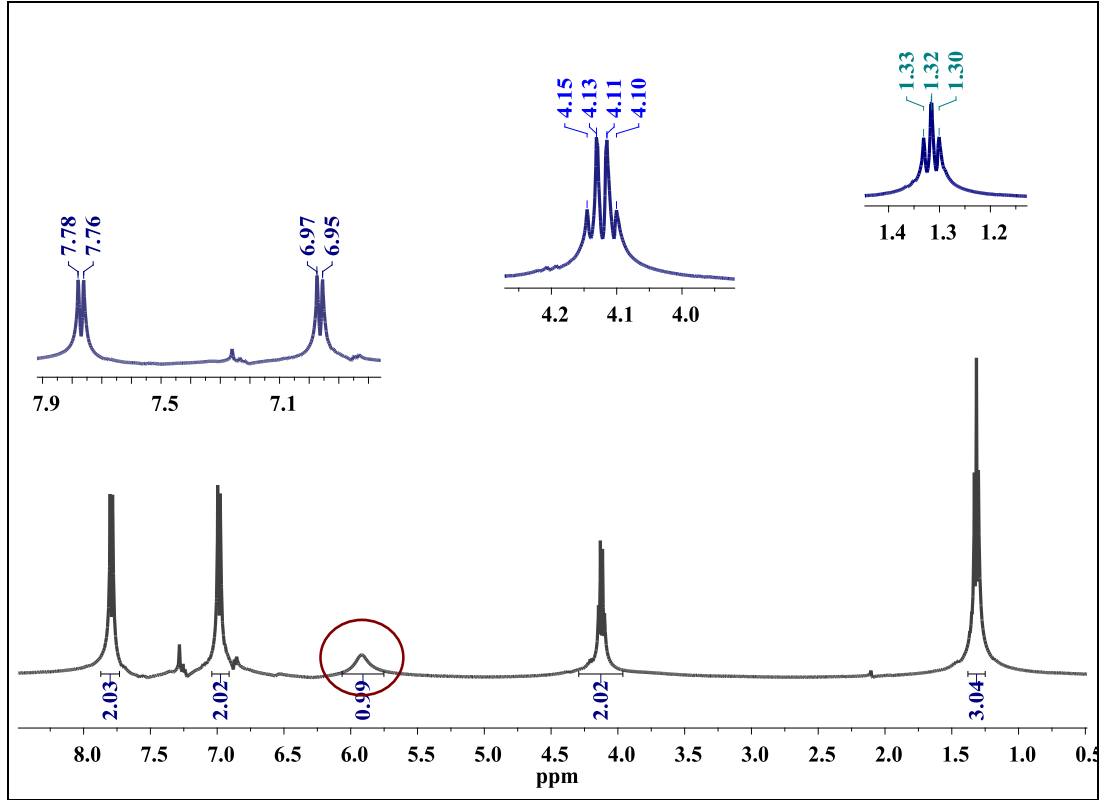
Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (4) bileşiğinin yapısı ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Etil-4-Hidroksibenzen sülfonat için alınmış şekil 5.11’de verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3408 \text{ cm}^{-1}$ fenol halkasına bağlı $-\text{OH}$ titreşimlerine, $\nu=3188 \text{ cm}^{-1}$ ve 3100 cm^{-1} aromatik $-\text{C}-\text{H}$ titreşimlerine, $\nu=2990 \text{ cm}^{-1}$ ve 2913 cm^{-1} ’de alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. $\nu=1587 \text{ cm}^{-1}$ ve 1502 cm^{-1} gerilme titreşimlerinde aromatik $\text{C}=\text{C}$, $\nu=1150 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimi, $\nu=1002 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{S}-\text{O}$ gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği düşünülmektedir.



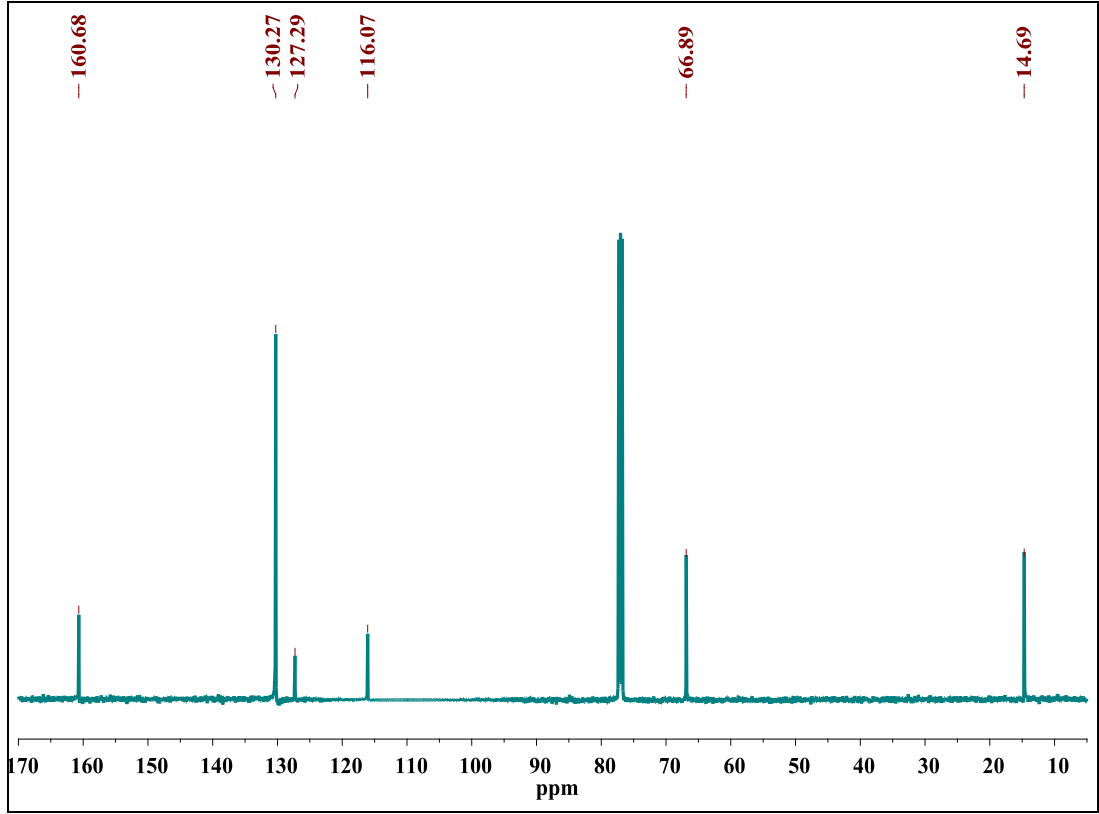
Şekil 4.20: 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.21’de CDCl_3 içerisinde alınan 4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=7,7$ ve $\delta=6,9$ ppm değerlerinde aromatik protonlar ikili pikler olarak rezonansa gelmiş olup, para di-süstitüe benzen yapısını desteklemektedir. $\delta=4.1$ ppm de gözlenen ($-\text{CH}_2$) metilen protonlarına ait pik dörtlü, alifatik metil gruplarına ait pik $\delta=1.3$ ppm değerinde üçlü olarak gözlenmektedir. $\delta=6,32$ ppm’de fenol halkasına bağlı -OH grubuna ait pik yayvan tekli pik olarak gözlenmektedir. Spektrum yapıyı desteklemekte olup literatürle uyum içerisinde.



Şekil 4.21: 4 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.22’de verilen etil 4-hidroksibenzen sülfonat (4) bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=130,14$ ppm ve $\delta=116,16$ ppm değerinde (ArCH) yapısındaki karbon atomlarına ait pikler, $\delta=126,07$ ppm değerinde ise kükürt atomumuna bağlı olduğu ipso karbon (C-S) atomuna ait pik gözlenmektedir. $\delta=67,26$ ppm de ($-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) metil karbonuna ait pik, $\delta=14,60$ ppm değerinde metilenin karbon atomuna ait pik, $\delta=160,68$ ppm ipso C-O karbon atomuna ait pik gözlenmektedir. Spektrum yapıyı desteklemekte olup literatürle uyum içerisindedir.

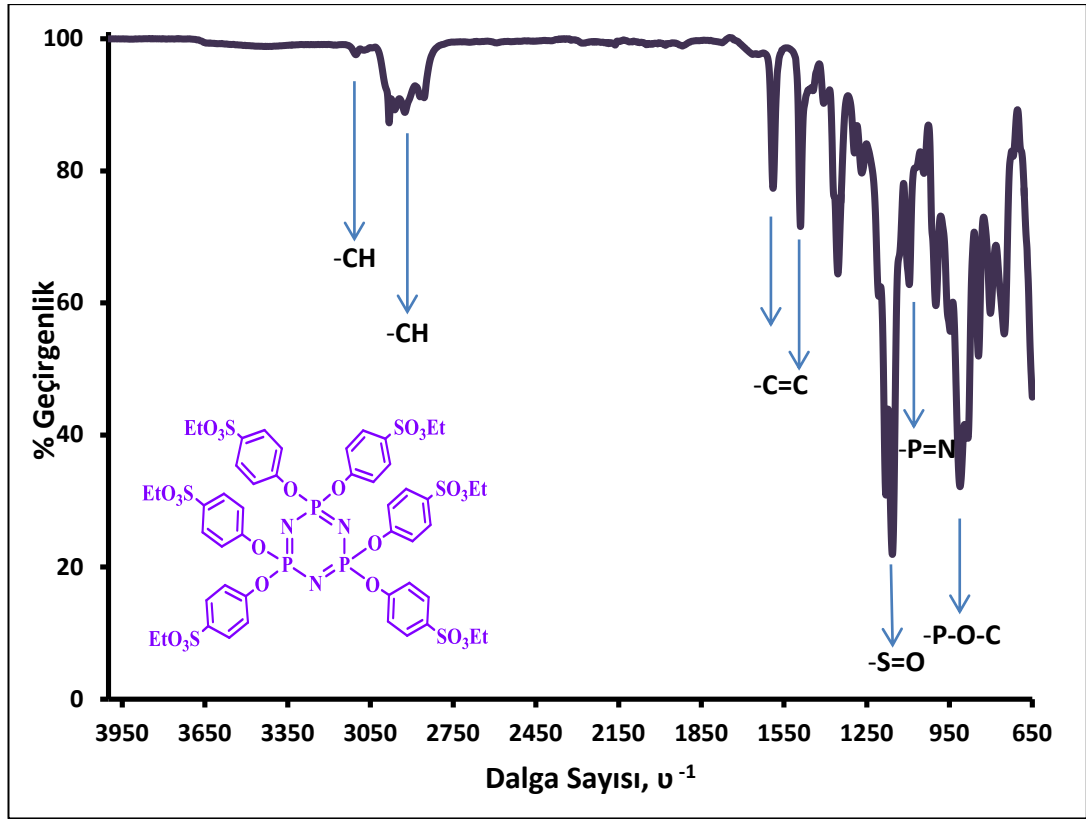


Şekil 4.22: 4 bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

4.3.5. Hekza (etil 4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen (5) Yapı Analizi

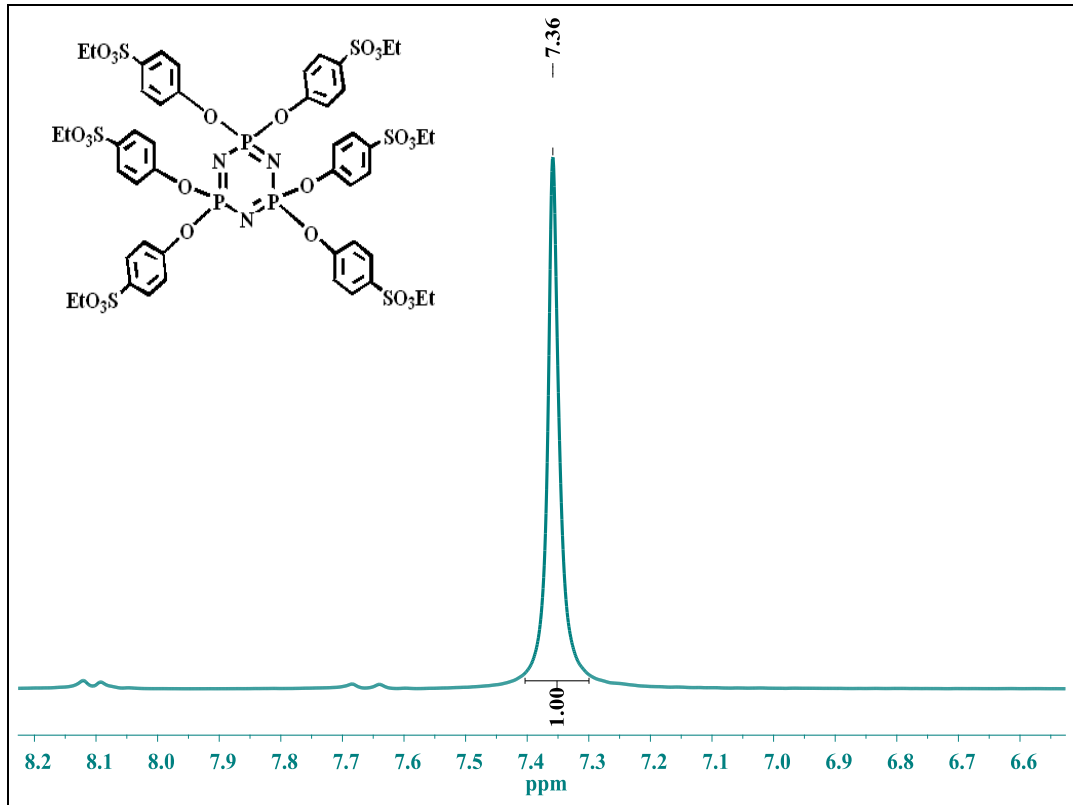
Hekza-(etil 4-oksibenzensülfonat) siklofosfazen bileşiğinin yapı analizi ^1H ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatılmış olup önerilen yapıyı desteklemektedir.

Şekil 4.23’de verilen 5 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3079\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=2932\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=2859\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=1595\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1491\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimlerine, $\nu=1161\text{ cm}^{-1}$ S=O, $\nu=1006\text{ cm}^{-1}$ S-O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Yapıya fosfazen grubunun dahil olmasıyla oluşan P=N gerilme titreşimi $\nu=1106\text{ cm}^{-1}$ gözlenirken, P-O-C antisimetrik titreşimi $\nu=917\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.

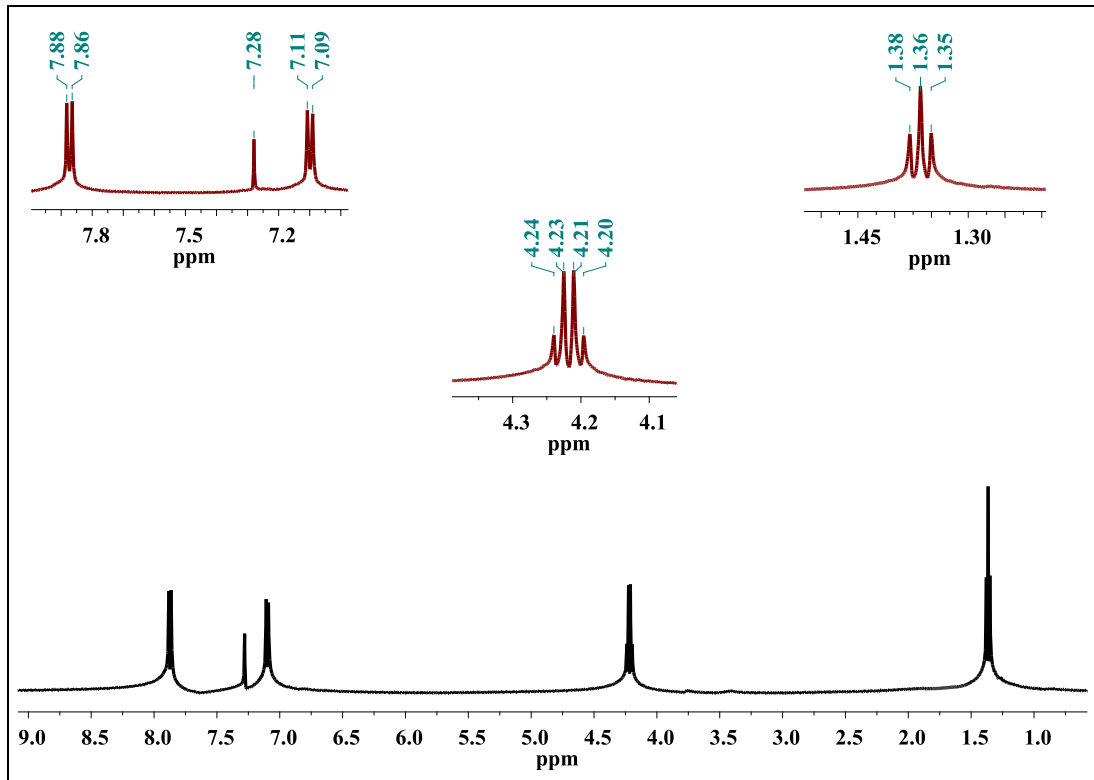


Şekil 4.23: 5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.24’de verilen 5 bileşiğine ait CDCl₃ içerisinde alınmış olan protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7,36$ ppm değerinde fosfazen yapısına ait fosfor atomu tekli pik olarak gözlenmektedir.



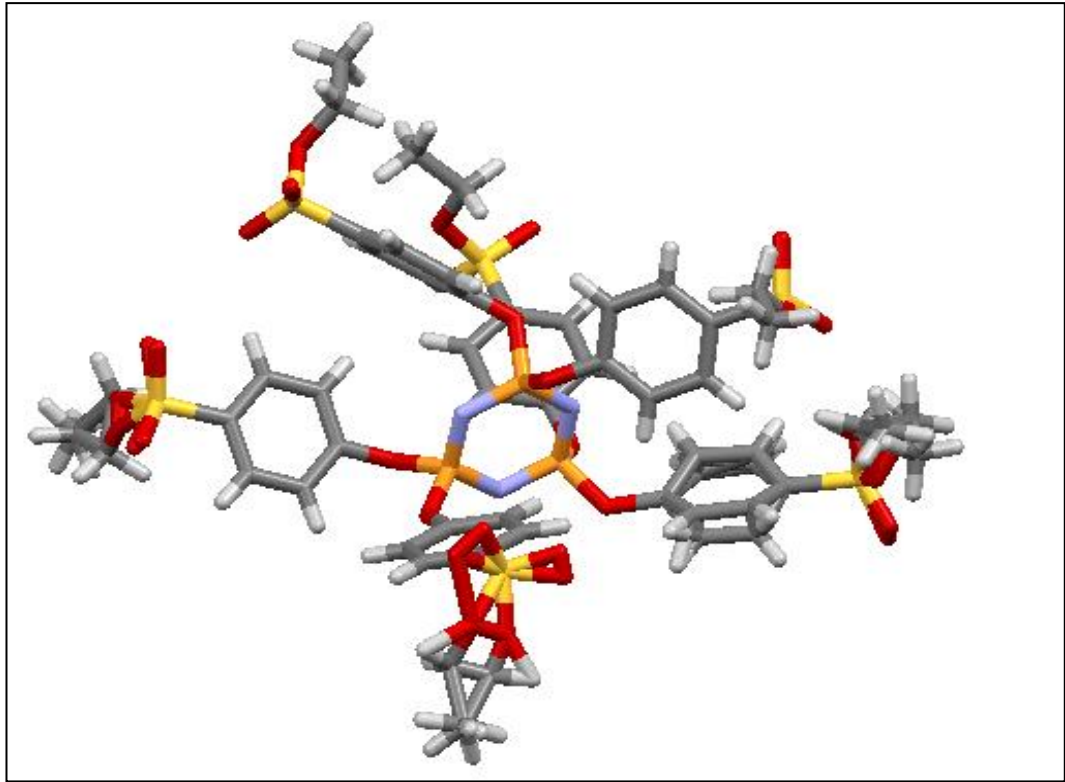
Şekil 4.24: 5 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.



Şekil 4.25: 5 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.25’de 5 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=7,88$ ve $\delta=7,11$ ppm de (ArH) aromatik protonlarına ait pikler ikili, metilen ($-\text{CH}_2$) proton pikleri $\delta=4,22$ ppm’de dörtlü, metil ($-\text{CH}_3$) proton pikleri $\delta=1,36$ ppm de üçlü olarak gözlenmektedir.

5 bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile de aydınlatıldı. THF: Etanol (2:1) sisteminden elde edilen kristaller mikroskop altında seçilerek üç eksenli tek kristal X-ışınları kırınım cihazında Mo kapalı tüp X-ışını ($\text{K}\alpha$, $\lambda=1.71073$ Å) kaynağı ile analiz edildi. Bu bileşiğin tek kristal X-ışını kırınımından elde edilen veriler tablo 4.3’de ve yapısı şekil 4.26’da verildi.



Şekil 4.26: 5 Bileşiğinin tek kristal X-ışını Kırınımı ile Çözülen Yapısı.

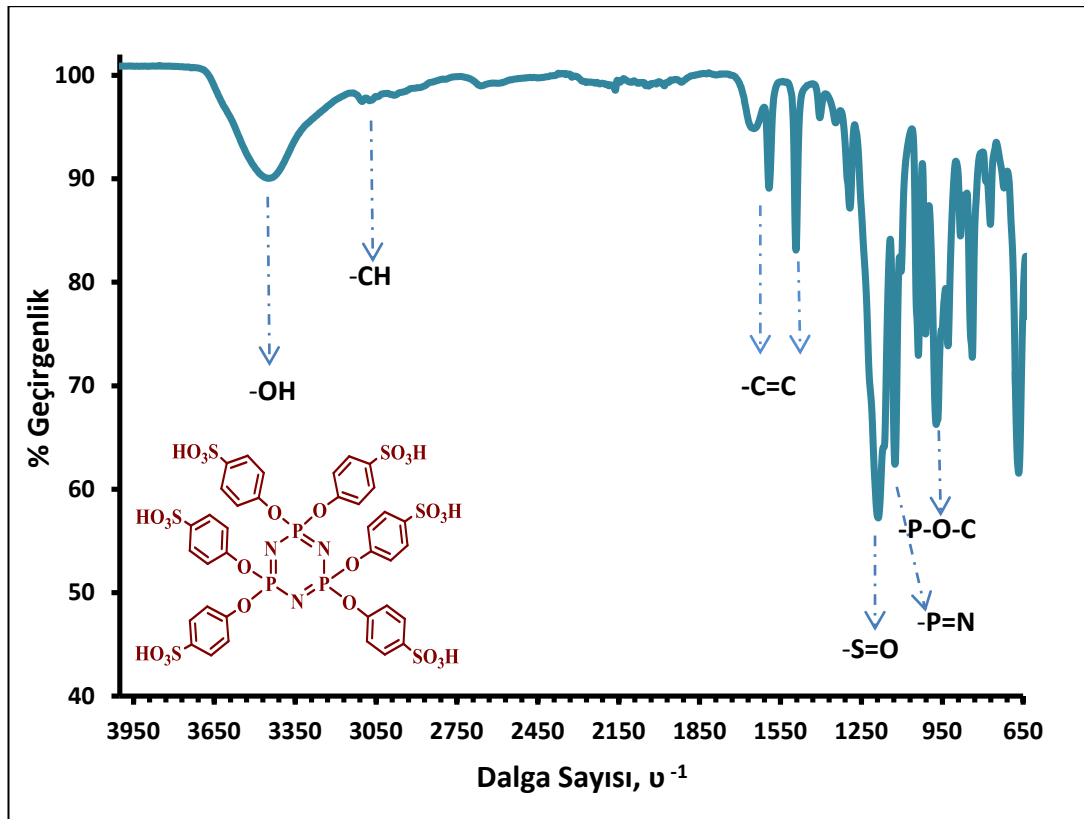
Tablo 4.3: 5 Bileşiminin Yapı Aydınlatma ve Kristal Data Verileri.

Empirical formula	C ₄₈ H ₅₄ N ₃ O ₂₄ P ₃ S ₆
Formula weight	1342.21
Temperature/K	173.15 (2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell Parameters/ <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.9225(2), 13.0558(2), 30.1455(5)
α , β , γ /°	90, 97.7219(16), 90
Volume/Å ³	5819.85(16)
<i>Z</i>	4
Density calc. g/cm ³	1.532
μ /mm ⁻¹	0.402
F(000)	2784.0
Crystal size/mm ³	0.14× 0.13 × 0.1
Radiation	MoK α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range for data collection/°	6.092 to 54.966
Completeness	0.999
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19/-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16/ -37 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Reflections collected	38617
Independent reflections	13195 [<i>R</i> _{int} = 0.0213]
Data/restraints/parameters	13195/0/931
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.009
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0563, <i>wR</i> 2 = 0.1467
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0654, <i>wR</i> 2 = 0.1541
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.19/-0.95

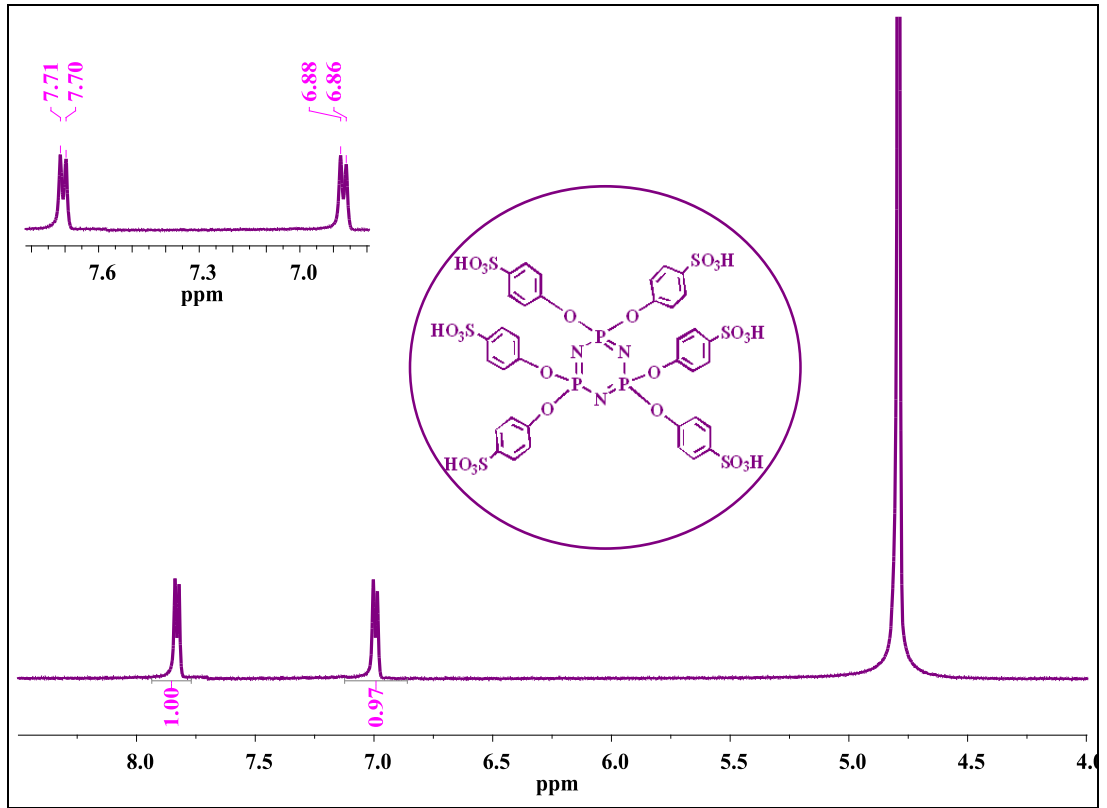
4.3.6. Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen (6) Yapı Analizi

Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklofosfazen bileşiğinin yapı analizi ^1H ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatılmış olup önerilen yapıyı desteklemektedir.

6 bileşiğine ait şekil 4.27’de verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; fenol halkasına bağlı -OH gerilme titreşimine $\nu=3439 \text{ cm}^{-1}$, aromatik C=C gerilme titreşimi $\nu=1594 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1493 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlendiği düşünülmektedir. $\nu=1160 \text{ cm}^{-1}$ $[\text{NP}(\text{OArSO}_3\text{H})_2]$ S=O titreşimine ve $\nu=1126 \text{ cm}^{-1}$ P-N titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.



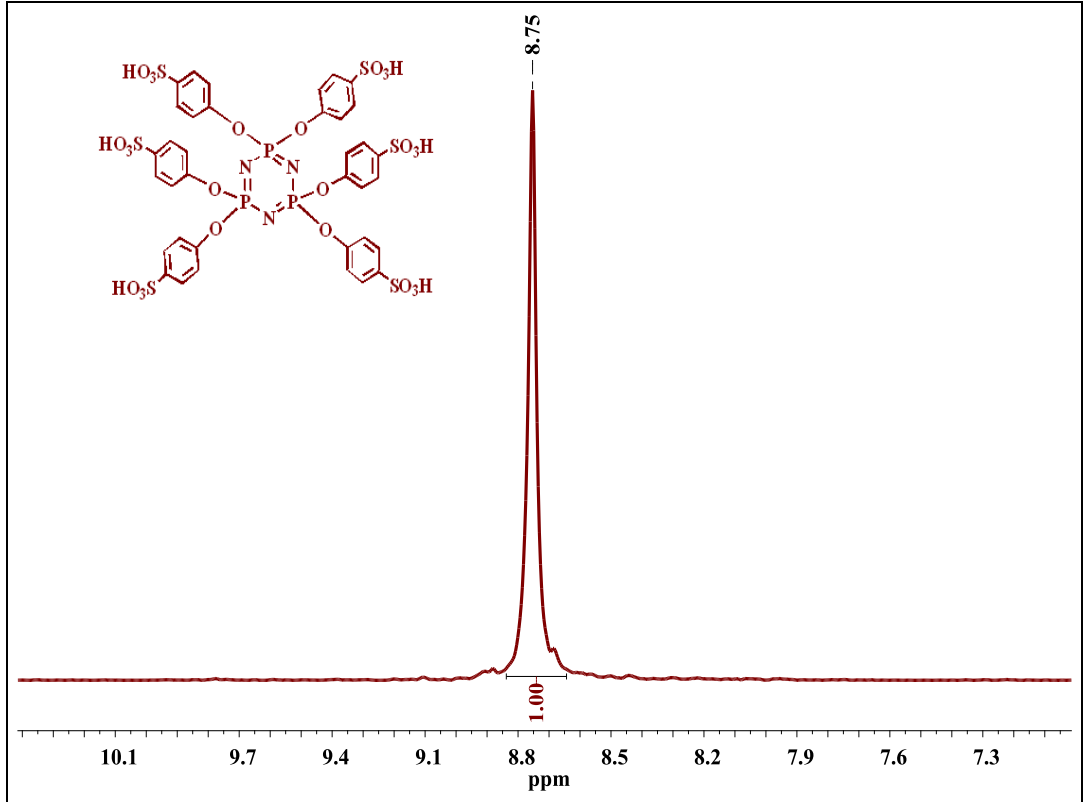
Şekil 4.27: 6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.28: 6 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.28’de verilen 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=7,70$ ve $\delta=6,88$ ppm de (ArH) grubuna ait proton pikleri ikili olarak gözlenmektedir. Spektrumdan ester grubunun hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği gözlenmektedir. Spektrum yapıyı desteklemekte olup literatürle uyum içerisindedir.

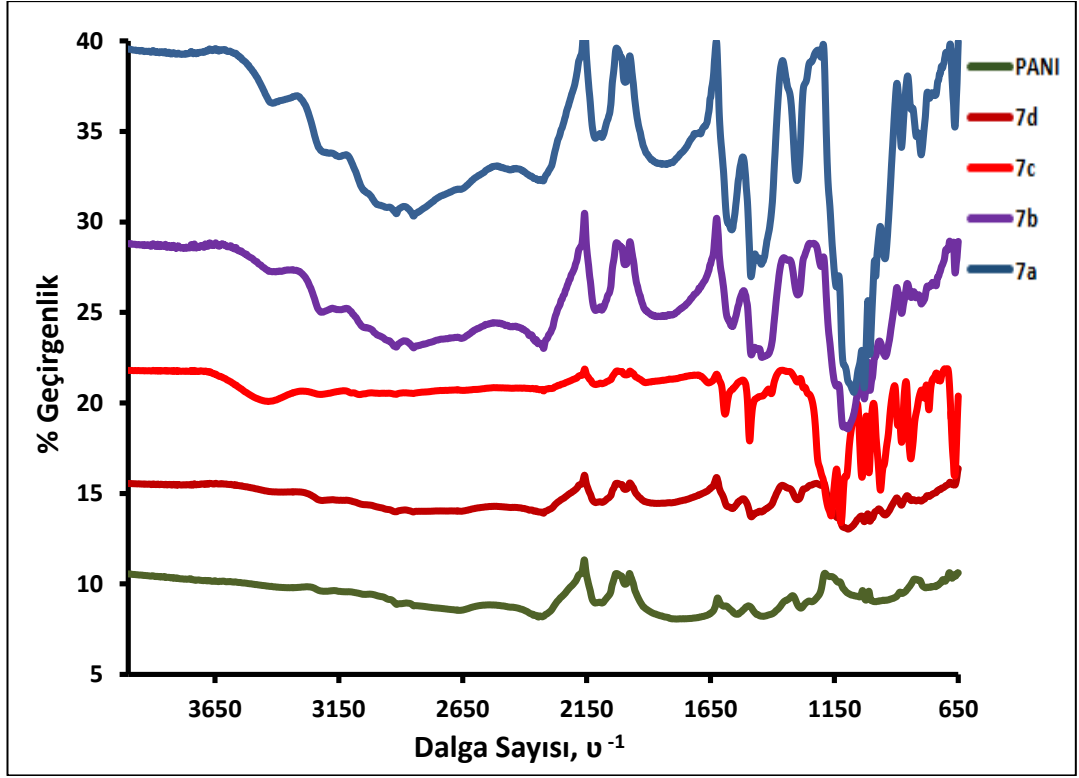
Şekil 4.29’da 6 bileşiğine ait D_2O içerisinde alınmış olan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde $[\text{NP}(\text{OArSO}_3\text{H})_2]$ tam olarak substitüe olmuş fosfazen bileşiğindeki fosfor atomuna ait pik $\delta=8,75$ ppm değerinde tekli olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.29: 6 bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

4.3.7. PANI/Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklofosfazen (7a-d) Yapı Analizi

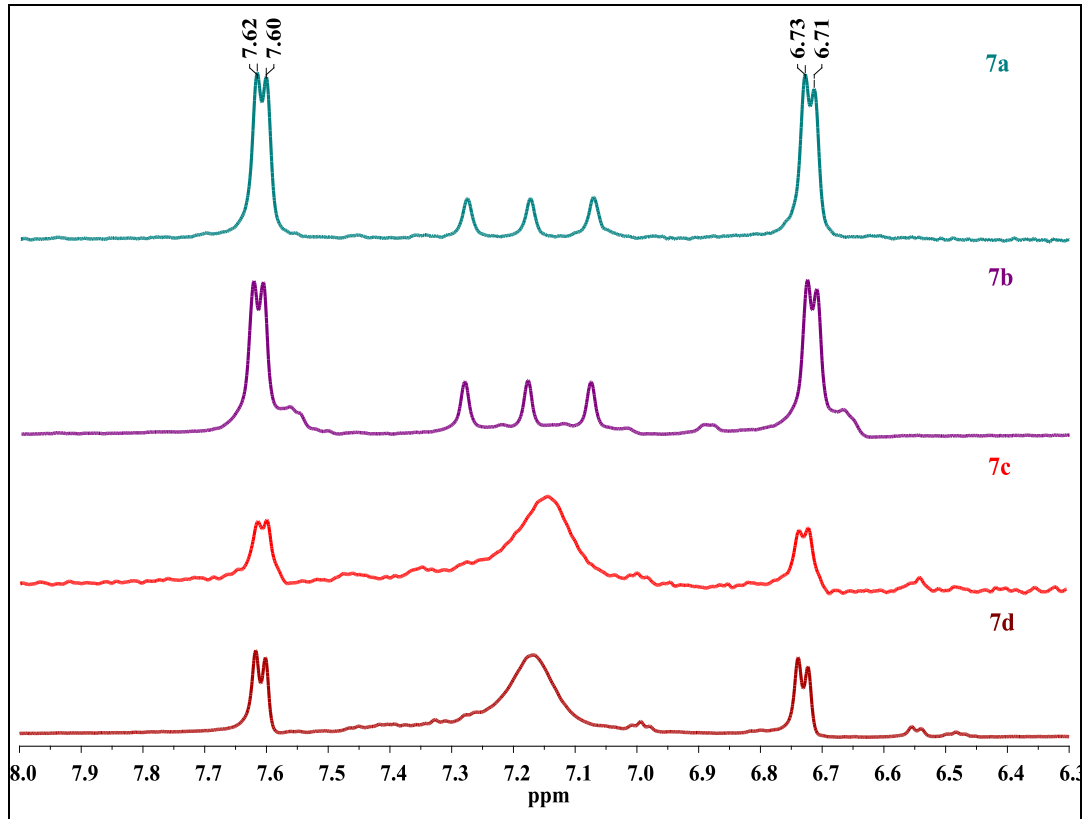
Sülfonik asit substitüe fosfazen ile PANI'nin oluşturduğu kompozitlerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{31}P NMR, UV-Vis teknikleri ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile ve elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile aydınlatıldı. İletkenlik özellikleri DC-akım/gerilim ölçme yöntemleri ile incelendi.



Şekil 4.30:7a-d Kompozitlerinin FT-IR Spektrumu.

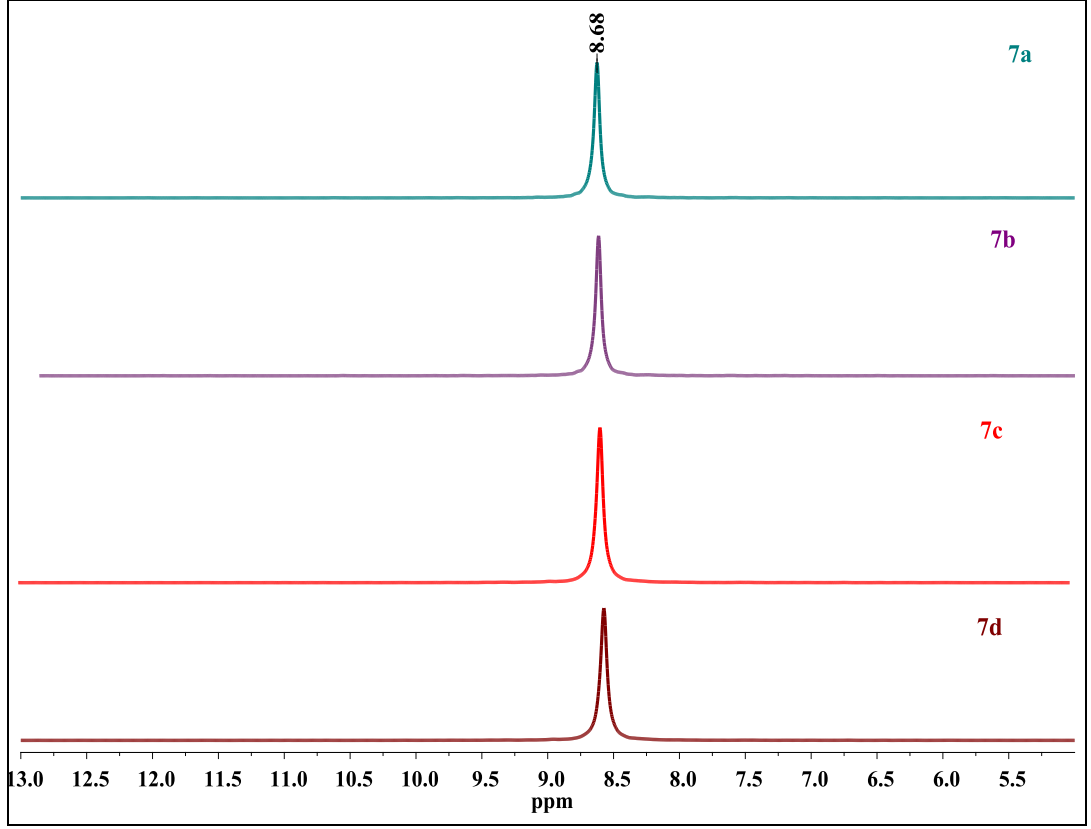
Şekil 4.30’da verilen asit süstitüe siklofosfazen/PANI kompozitlerine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumlarında; $\nu=1481 \text{ cm}^{-1}$ C=C ve N=N titreşimlerine, $\nu=1276 \text{ cm}^{-1}$ C-N titreşimlerine, $\nu=1204 \text{ cm}^{-1}$ P=N titreşimlerine, $\nu=1100 \text{ cm}^{-1}$ karakteristik asit süstitüe fosfazen ile dop edilmiş PANI yapısında bulunan C-N titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.31’de verilen PANI ile sülfonik asit süstitüe siklofosfazenden hazırlanan kompozitlerin DMSO- d_6 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumları incelendiğinde $\delta=7,61$ ve $\delta=6,72$ ppm değerinde gözlenen ikili piklerin sülfonik asit süstitüe fosfazen bileşiğine ait olduğu gözlenirken, $\delta=7,17$ ppm değerindeki pik grubunun PANI’ye ait olduğu gözlenmektedir. Kompozitlerdeki anilin miktarı arttıkça PANI’ye ait olan piklerin daha belirgin hale geldiği gözlenirken en fazla PANI içeren kompozitte pikler iç içe geçerek yayvan tek pik şeklinde gözlenmektedir. Başlangıç maddesi olan hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklofosfazen (6) (şekil 4.28) ile kıyaslandığında aromatik bölgeye ait pik değerlerinin $\delta=7,7$ ve $\delta=6,8$ ppm de dublet olarak ikili gözlenirken, kompozitlerde PANI zincirine ait proton piklerinin olduğu gözlenmektedir. Spektrumlar literatürle uyum içerisinde olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



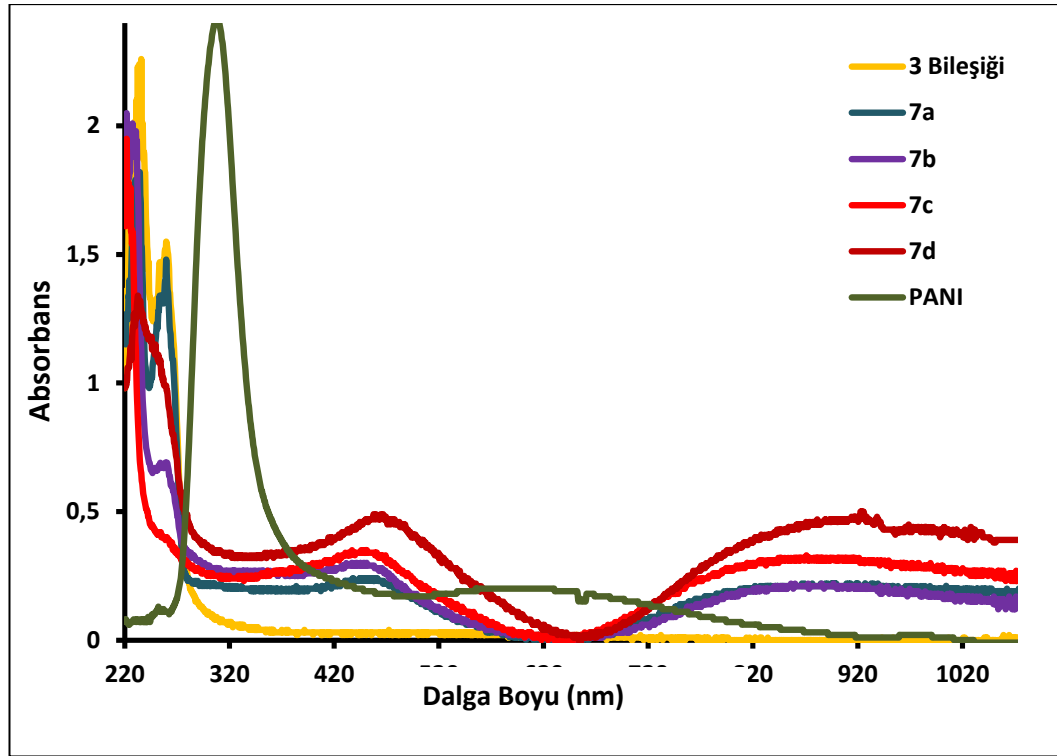
Şekil 4.31:7a-d Kompozitlerinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.32’de verilen DMSO-d₆ içerisinde alınan kompozitlere ait 7(a-d) ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde $\delta=8,68$ ppm’de kompozit yapı içerisinde heksaklorosiklotrifosfazen halkasında bulunan fosfor atomu tekli pik olarak gözlenmektedir. Başlangıç maddesi olan hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklofosfazen (6) bileşiğinin DMSO-d₆ içerisinde alınmış olan ^{31}P NMR spektrumu (şekil 4.29) ile karşılaştırıldığında heksaklorosiklotrifosfazen yapısındaki fosfora ait pik $\delta=8,75$ ppm değerinde gözlenmektedir. Fosfazen yapısının tam olarak süstitüe olduğu ve farklı bir fosfor atomunun olmadığı gözlenmektedir. Spektrumlar önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.32:7a-d Kompozitlerinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.33’de sülfonik asit süstitüe trimer ile hazırlanmış PANI kompozitlerin su içerisinde alınmış olan UV-Vis spektrumları verilmiştir. 7a-d kompozitleri, asit süstitüe fosfazen ve PANI’ye ait ölçümler konsantrasyonları 400 ppm olarak ayarlandıktan sonra alındı. PANI’ye ait UV-Vis spektrumu; N-metil pirolidon (NMP) içerisinde hazırlanarak gerçekleştirildi. Spektrum ölçüm aralığı 220-1070 nm aralığına ayarlandı. Asit substitüe fosfazene ait iki absorpsiyon gözlenmekte olup, bunlar $\lambda = 234$ nm ve $\lambda = 265$ nm olarak ölçüldü. PANI’ye ait absorpsiyon değerleri $\lambda = 310$ nm benzenoid (B) ve $\lambda = 590$ nm de kinoid (Q) bandı olarak gözlenmektedir. Kompozitlerde ise bu değer $\lambda = 270$ ve 460 nm de birbirini takip eden iki omuz şeklinde B bandı maksimum absorbans değerleri gözlemlenirken, Q bandı maksimum absorbansı $\lambda = 924$ nm de gözlenmektedir. Band Teorisine göre band gap (E_g); iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji farkı olarak ifade edilmektedir. λ_{max} değerleri ve verilen eşitlikler (4.2) ve (4.3) kullanılarak optik E_g değeri hesaplanabilmektedir.



Şekil 4.33:7a-d Kompozitlerinin UV-Vis Spektrumları.

$$E_g = h * c / \lambda \quad (4.2)$$

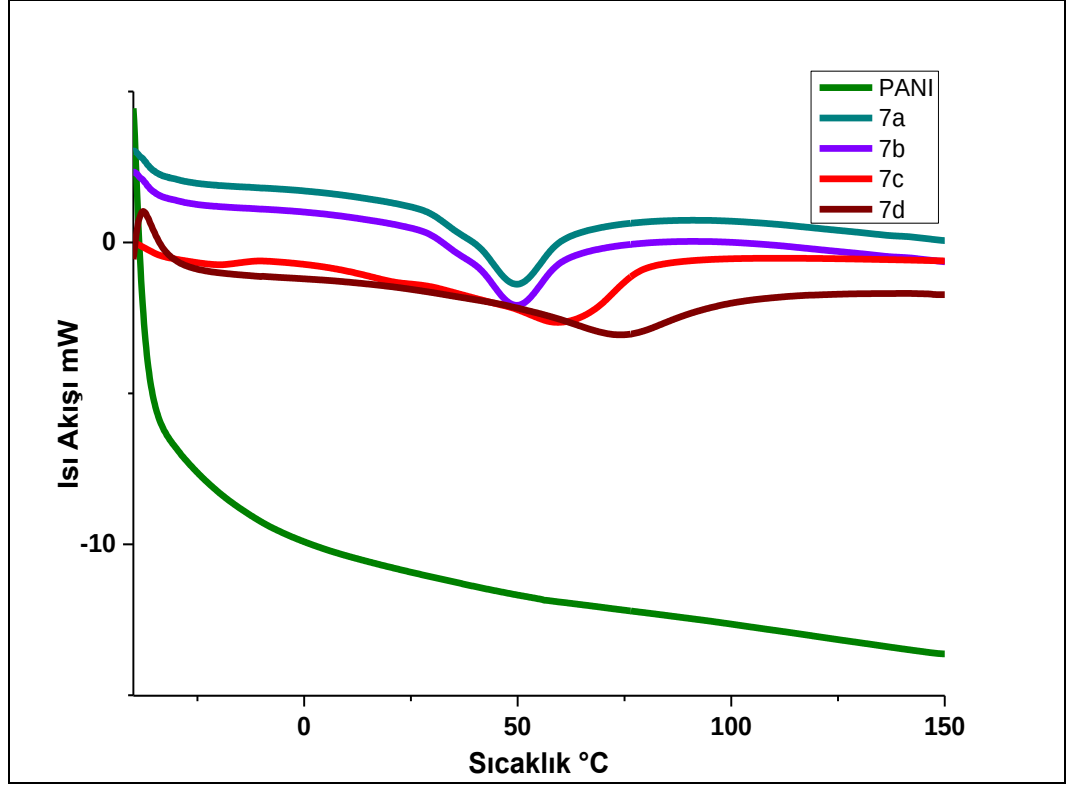
- $H (J): 6.626 \times 10^{-34}$
- $C (m/s): 3.0 \times 10^8$
- $\Lambda (nm): \lambda_{max}$

$$E_g(opt) = 1239.95 / \lambda(nm) \quad (4.3)$$

Tablo 4.4:7a-d Kompozitlerine ait bant boşluğu (E_g).

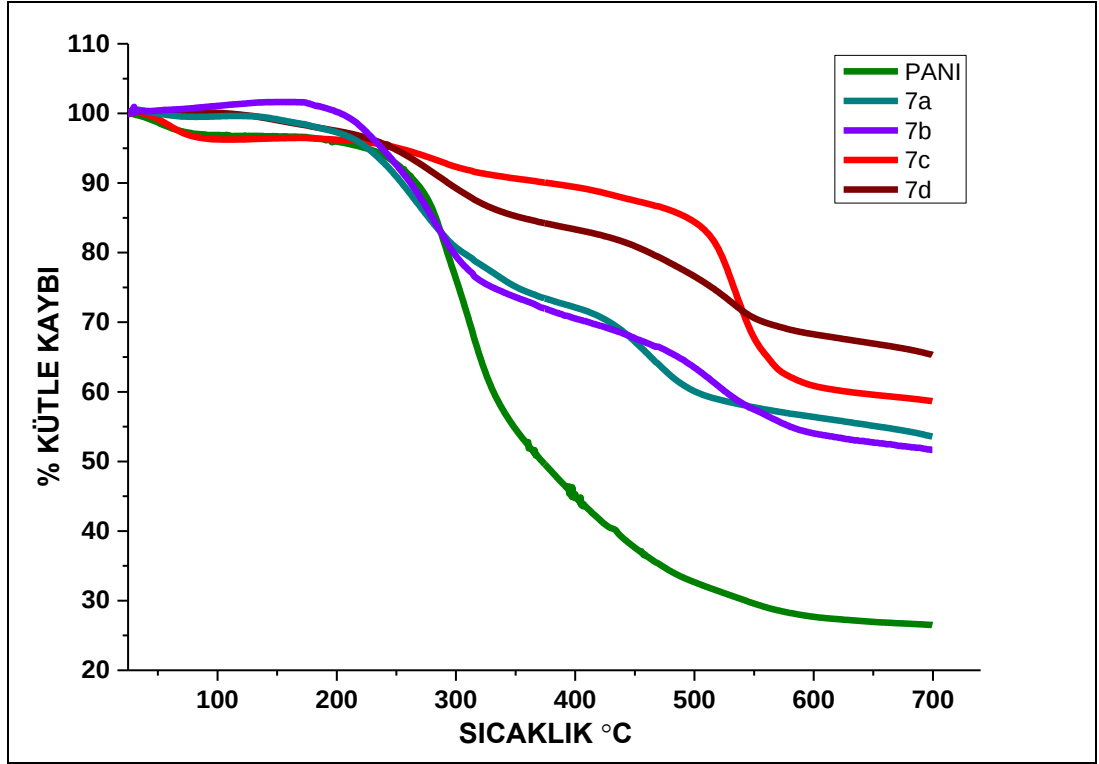
Polimer	$\lambda (nm)$	$E_g (eV)$
7a	847,57	1,46
7b	866,6	1,43
7c	890,4	1,38
7d	924,3	1,34
PANI	721	1.72

PANI-Sülfonik asit süstitüe fosfazenlerin kompozitleri için band boşluğu (Eg), verilen eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır. 1,34-1,46 eV arasında hesaplanan değerlerin PANI için hesaplanan değerlerle ve literatür ile uyum içerisinde olduğu gözlemlendi [76].



Şekil 4.34: 7a-d Kompozitlerinin DSC Termogramı.

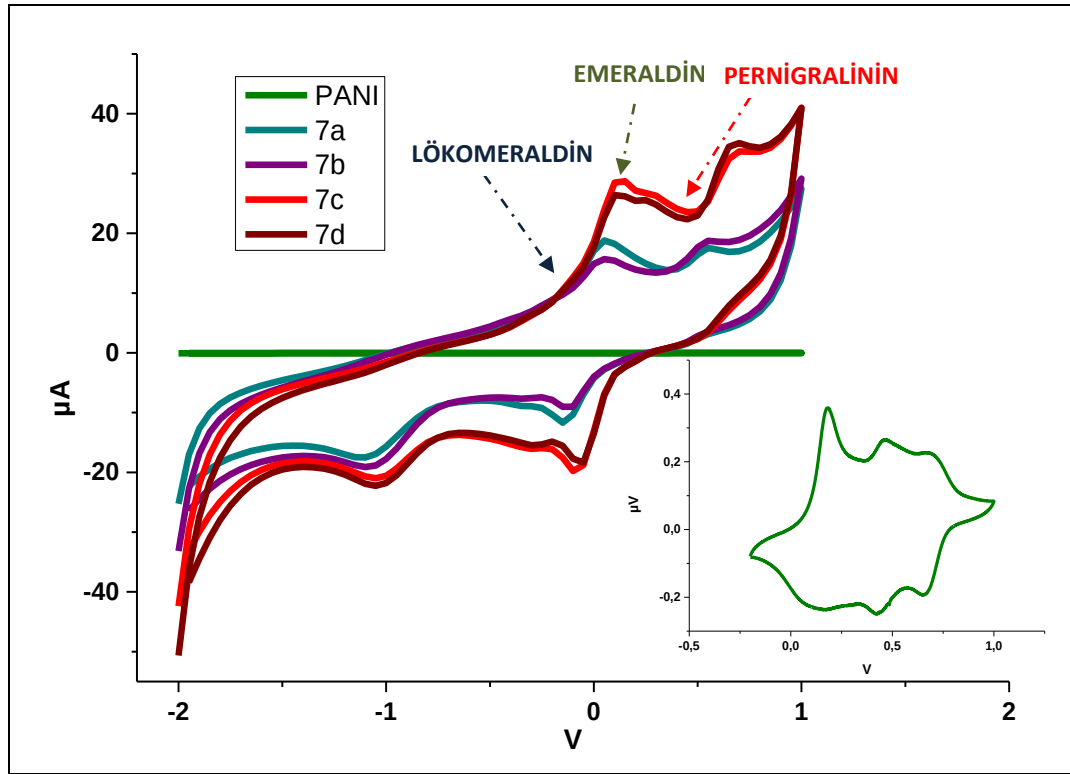
Şekil 4.34’de verilen kompozitlere ait DSC termogramları incelendiğinde camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) sırasıyla 7(a-d); 49,9 °C, 50,2 °C, 57,3 °C, 72,6 °C olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.35: 7a-d Kompozitlerinin TGA Termogramı.

Sülfonik asit süstitüe Fosfazen/PANI kompozitler için verilen TGA termogramları incelendiğinde 7(a-d) kompozitlerinde ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla; 241,5 °C, 249,5 °C, 360 °C, 373 °C iken polianilinin ise 210 °C’de bozunmaya başladığı görülmektedir. 700 °C’de bozunmada kalan madde miktarları ise sırasıyla % 52, % 55, % 60, % 67 olarak gözlenmektedir.

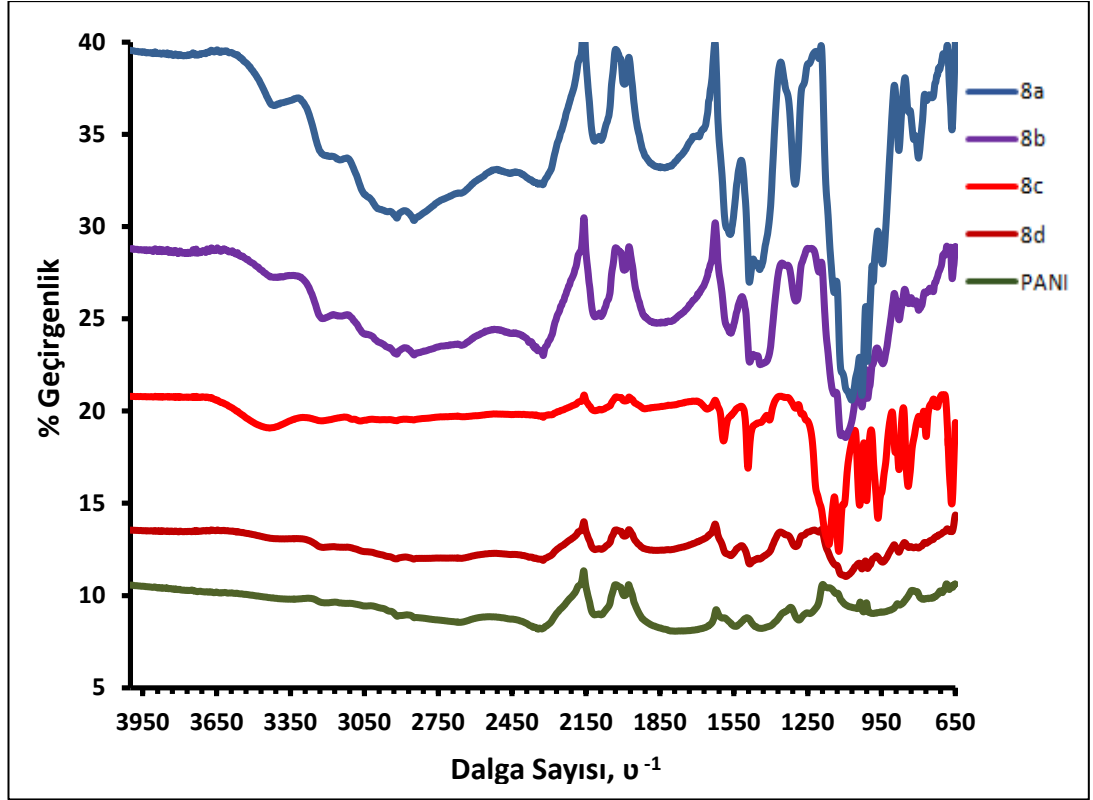
7(a-d) kompozitleri ve PANI’ye ait döngüsel voltametri grafiği Şekil 4.27’de verilmiştir. Ölçümler -2-1.0 V aralık değerinde 400 ppm derişimde alınmıştır. Tarama hızı 100 mVs⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Polianilin ait ölçüm değerleri 0,2-0,9 V değerinde alınmış olup lökoemeraldin, emeraldin, pernigranilin formlarına ait pikler sırasıyla gözlenmiştir. Kompozitlerde oluşan maksimum yükseltgenme potansiyeline ait pikler emeraldin formuna yakın bölgede oluşmaktadır.



Şekil 4.36:7a-d Kompozitlerinin CV Grafikleri.

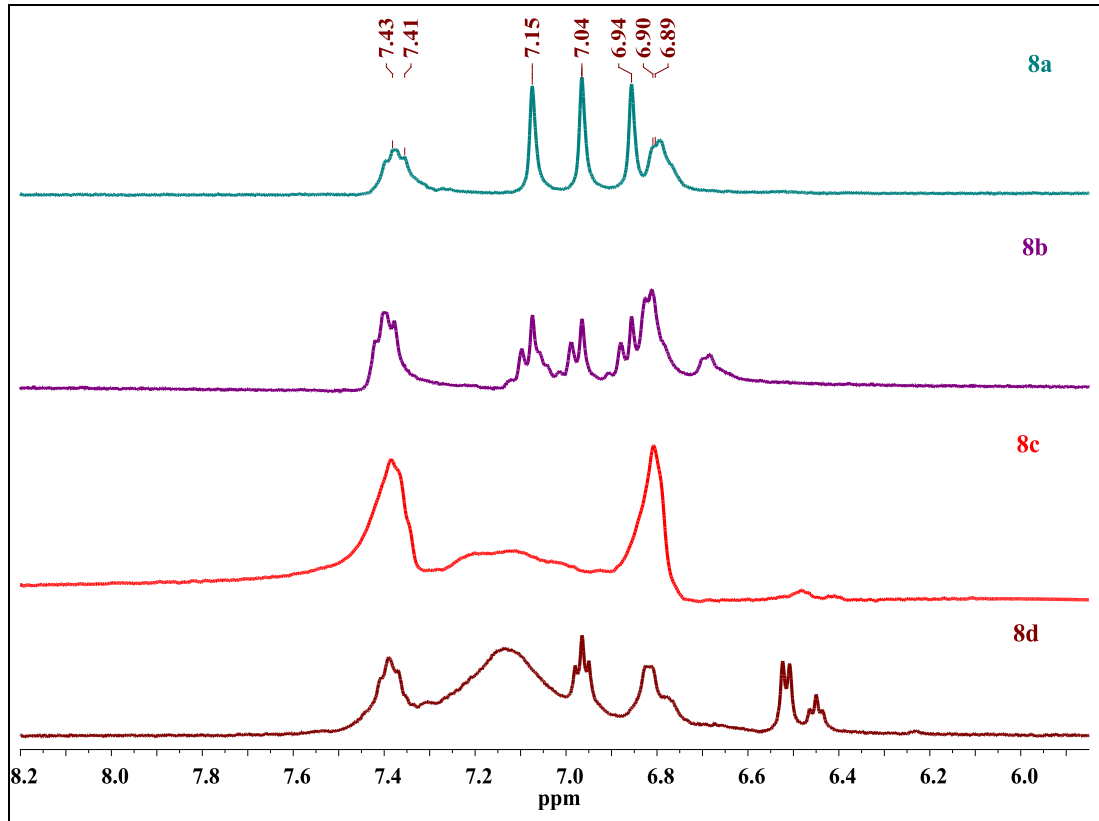
4.3.8. PANI/Hekza(4-fosfonikasitfenoksi) fosfazen Kompozitlerinin (8a-d) Yapı Analizi

Fosfonik asit substitüe fosfazenler ile polianilinin oluşturduğu kompozitlerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{31}P NMR, UV-Vis teknikleri ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile ve elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile aydınlatıldı. İletkenlik özellikleri DC-akım/gerilim ölçme yöntemleri ile incelendi.



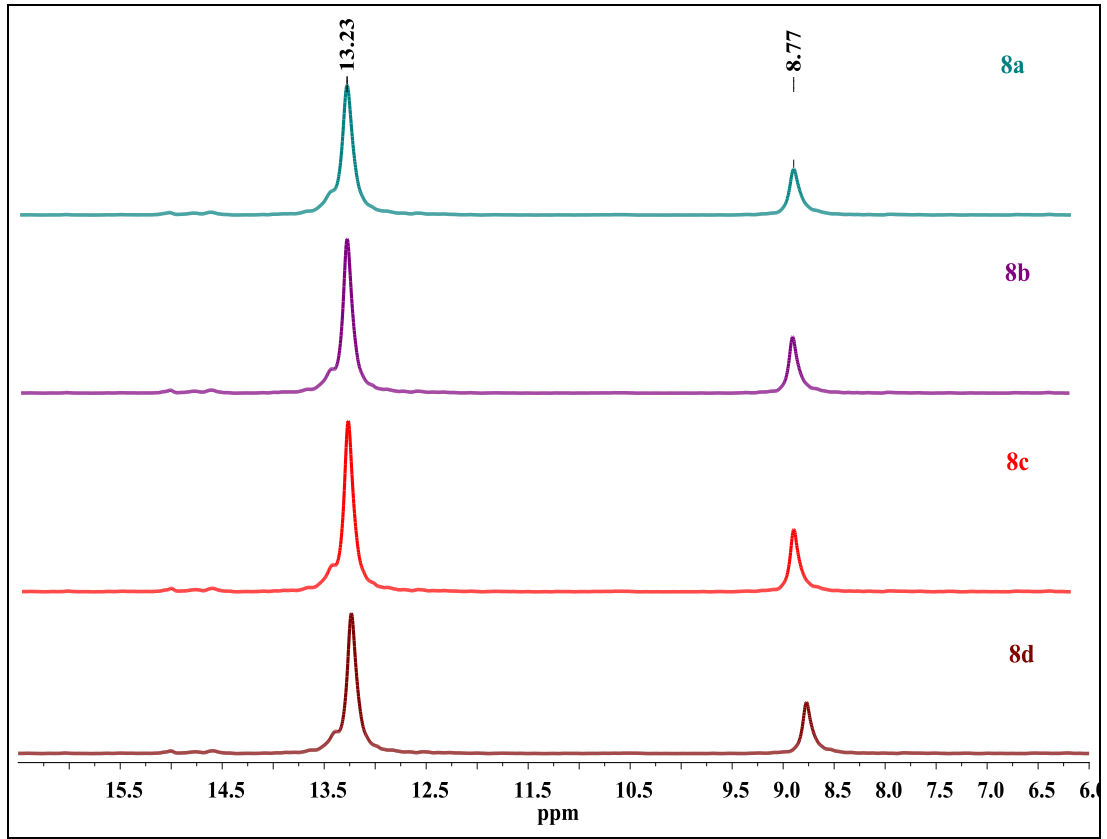
Şekil 4.37: 8a-d Kompozitlerinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.37’ de verilen asit sübstitüe fosfazen/PANI kompozitlerin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumlarında P=N gerilme titreşimleri $\nu=1210 \text{ cm}^{-1}$, aromatik C=C $\nu=1550 \text{ cm}^{-1}$, C=N gerilme titreşimleri $\nu=1440 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir. $\nu=1300 \text{ cm}^{-1}$ C-N gerilme titreşimleri, $\nu=1150 \text{ cm}^{-1}$ P=O gerilme titreşimleri, $\nu=970 \text{ cm}^{-1}$ ’de ki gerilim titreşimi P-O-C ve dop edilmiş PANI yapısında bulunan karakterize C-N gerilim titreşimi $\nu=1127 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlendiği düşünülmektedir.



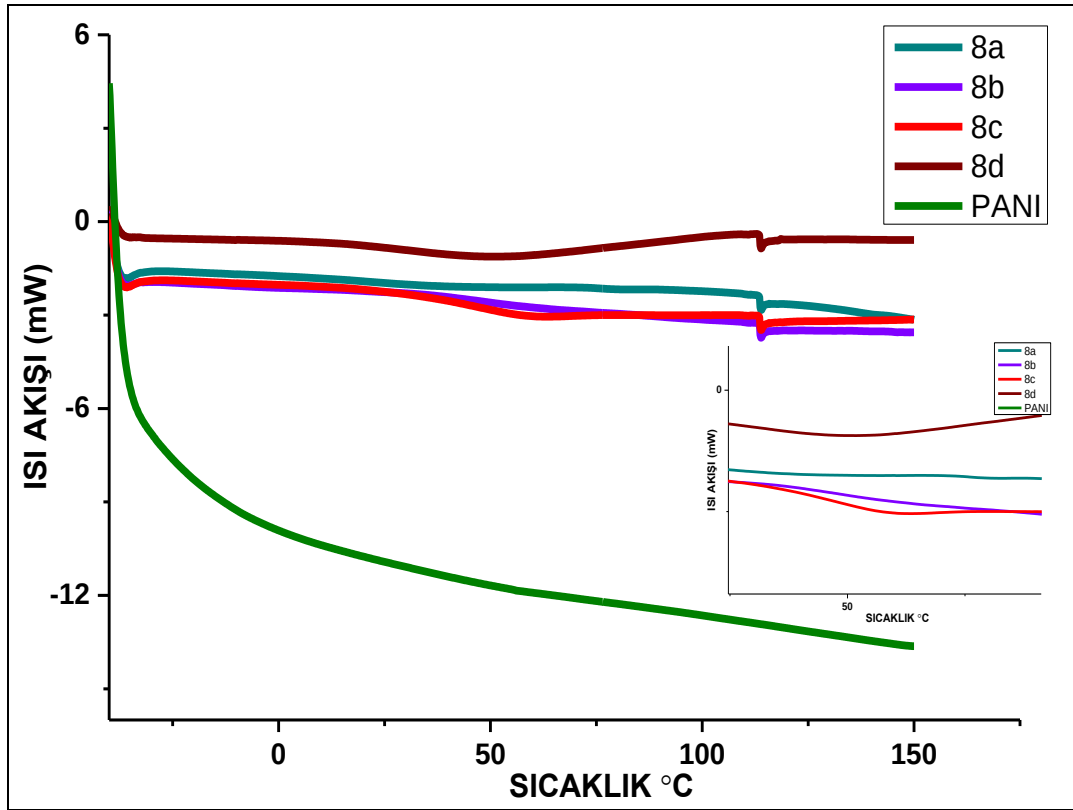
Şekil 4.38: 8a-d Kompozitlerinin ^1H NMR Spektrumları.

Şekil 4.38’de verilen PANI ile fosfonik asit sübstitüe siklotrifosfazenden hazırlanan kompozitlerin DMSO- d_6 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta=6,9$ ve $\delta=7,4$ ppm değerinde gözlenen çoklu pik grubunun fosfonik asit sübstitüe fosfazenin aromatik bölgesindeki proton rezonanlarına ait olduğu gözlenmektedir. $\delta=7,0-7,17$ ppm’de PANI yapısında bulunan aromatik bölge protonlarına ait pikler olduğu ve kompozitlerdeki anilin miktarı arttıkça PANI’ye ait olan piklerin yayvan tekli pikler şeklinde olduğu gözlenmektedir. Başlangıç maddesi olan 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (şekil 4.19) ile kıyaslandığında aromatik bölgeye ait piklerin $\delta=7,0$ ve $\delta=6,3$ ppm de ikili pik şeklinde gözlemlendiği ve kompozitlerde PANI zincirine ait proton piklerinin oluştuğu gözlenmekte ve spektrumlar önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.39: 8a-d Kompozitlerinin ^{31}P NMR Spektrumu.

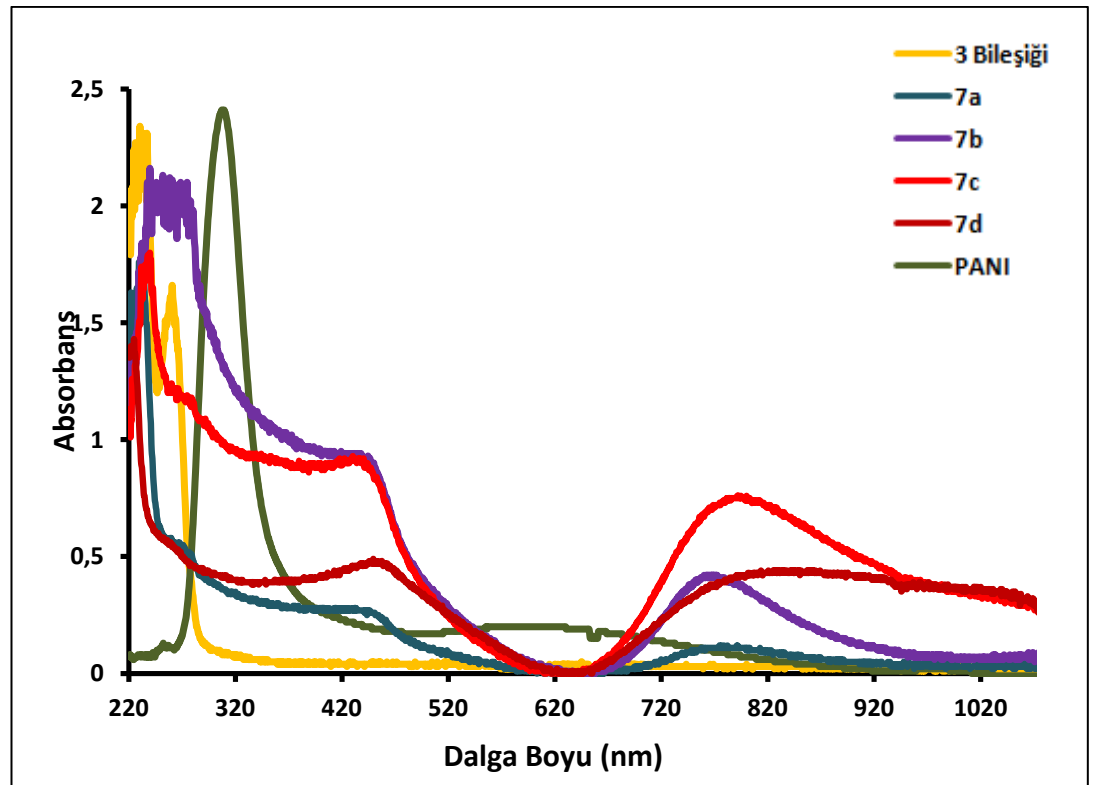
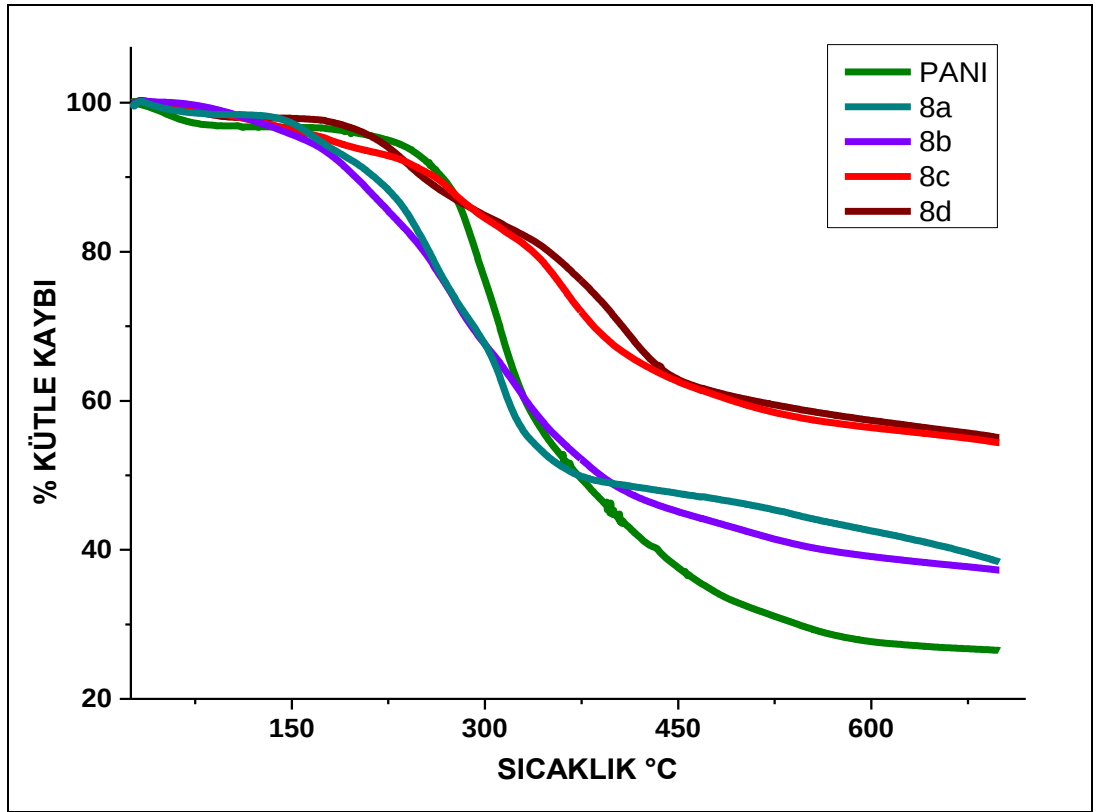
DMSO-d₆ içerisinde alınmış olan fosfonik asit substitüe PANI kompozitlerinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu şekil 4.39’da verilmiştir. Spektrumda fosfazen ve fosfonik asit yapılarında bulunan fosfor atomlarına ait pikler tekli olarak sırasıyla $\delta=13,2$ ve $8,8$ ppm’de gözlenmektedir.



Şekil 4.40: 8a-d Kompozitlerinin DSC Termogramı.

Fosfonik asit süstitüe Fosfazen/PANI kompozitlerine ait DSC termogramları (Şekil 4.40)'da verilmiştir. 8a-d kompozitlerinin Tg değerleri sırasıyla; 42,1 °C, 49,6 °C, 54,9 °C, 59,6 °C'dir.

Şekil 4.41'de verilen PANI ve 8(a-d) kompozitlerinin TGA termogramları incelendiğinde; sırasıyla bozunma sıcaklıkları PANI de 210 °C, kompozitler de ise sırasıyla; 216 °C, 230 °C, 289 °C, 320 °C olarak belirlenmiştir. 650 °C sıcaklık değerinde sırasıyla % 40,1, % 38,9, % 54,3, % 56,2 bozunmadan kalan madde miktarlarıdır.

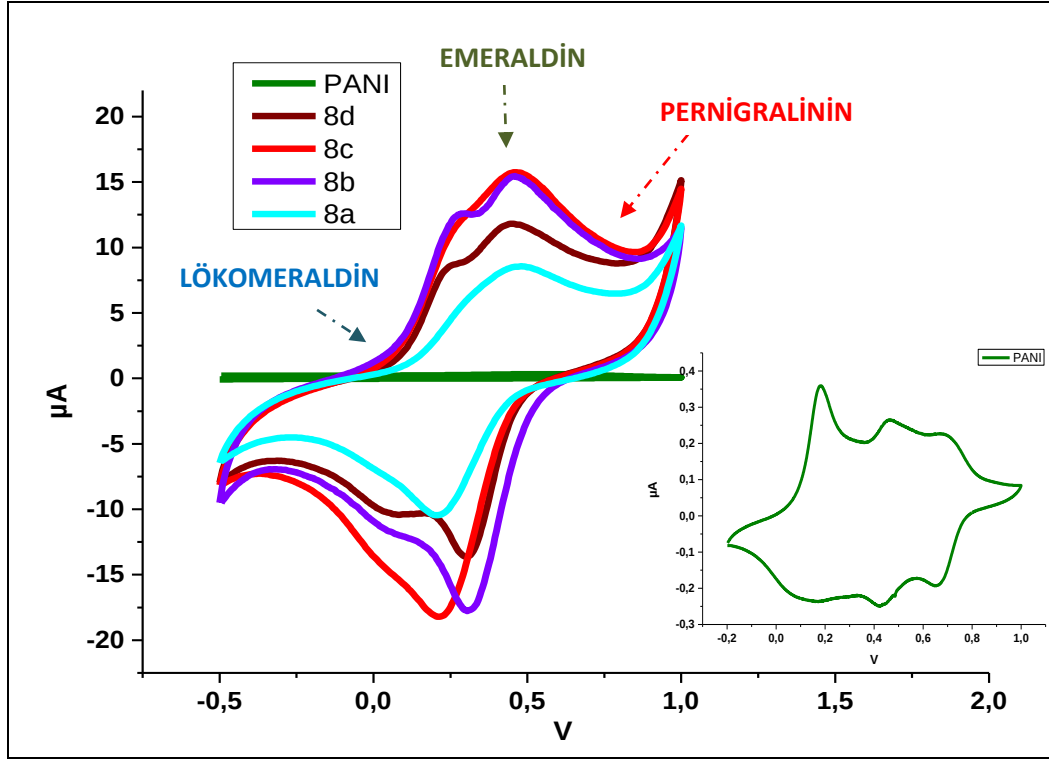


Tablo 4.5: 8a-d Kompozitlerine ait band boşluğu (Eg).

Polimer	λ (nm)	E _g (eV)
8a	763	1,63
8b	772,4	1,61
8c	794	1,56
8d	837,6	1,48
PANI	721	1,72

PANI kompozitleri için band aralık değeri (Eg), verilen denklem (4.3) kullanılarak hesaplanan değerler Tablo 4.5’de verildi. Eg değerleri 1,48-1,63 eV arasında olup literatür ile uyum içerisinde [76].

Şekil 4.42’de fosfonik asit süstitüe trimer ile hazırlanmış PANI kompozitlerin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumları verilmiştir. 8a-d kompozitleri, asit süstitüe fosfazen ve PANI’ye ait ölçümler konsantrasyonları 400 ppm olarak ayarlandıktan sonra alındı. PANI’ye ait ölçüm; N-metil pirolidon (NMP) içerisinde hazırlanarak gerçekleştirildi. Spektrum ölçüm aralığı 220-1070 nm değerine ayarlandı. Asit süstitüe fosfazene ait iki absorpsiyon gözlenmekte olup, bunlar $\lambda = 340$ nm ve $\lambda = 425$ nm olarak ölçüldü. PANI’ye ait absorpsiyon değerleri $\lambda = 310$ nm benzenoid (B) ve $\lambda = 590$ nm de kinoid (Q) bandı olarak gözlenmektedir. Kompozitlerde ise bu değer $\lambda = 340$ ve 425 nm de birbirini takip eden iki omuz şeklinde B bandı maksimum absorbans değerleri gözlemlenirken, Q bandı maksimum absorbansı $\lambda = 837,6$ nm’de gözlenmektedir.



Şekil 4.43: 8a-d Kompozitlerinin CV Grafikleri.

Fosfonik asit substitüe kompozitlerin döngüsel voltametri (CV)ölçümlerine ait grafikler yukarıda verilmiştir. Ölçümler 0,5 V ve 1,0 V aralığında konsantrasyon 400 ppm değerine ayarlanarak, 100 mVs^{-1} tarama hızında yapıldı. Polianiline ait ölçüm değerleri 0,2-0,9 V değerinde alınmış olup lökoemeraldin, emeraldin, pernigranilin formlarına ait pikler sırasıyla gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

5.1. Asit Sübstitüe Fosfazenlerin Termal Kararlılığa Etkisi

Asit sübstitüe fosfazenler ile hazırlanan PANI kompozitlerin termal kararlılıkları TGA termogramı ile 25-700 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile ölçüldü. Kompozitlere ait şekil 4.35 ve 4.41’de verilen termogramlar incelendiğinde kompozitlerdeki PANI miktarının artmasıyla birlikte termal olarak kararlı hale geldiği ve bozunmadan kalan madde miktarlarının da arttığı gözlemlendi. Kompozitlerin belli bir sıcaklık değerine kadar bozunmadan kaldığı ve belirli sıcaklık değerinden sonrada bozunmadan kalan madde miktarının kompozitlerdeki PANI miktarına bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Sülfonik ve fosfonik asit sübstitüe PANI kompozitlerde artan PANI miktarına bağlı olarak bozunmadan kalan madde miktarının da arttığı gözlemlendi. Kompozitlerde PANI ile asit sübstitüe fosfazenin etkileşimleri farklı oranlarda farklı olduğu için bozunmadan kalan madde miktarında değişmektedir. Sülfonik asit sübstitüe kompozitlerde etkileşim daha fazla olması nedeniyle, kompozitlerde ki bozunma sıcaklıkları daha yüksektir. Fosfonik asit sübstitüe kompozitlerde ise termal kararlılık yüksek olmasına rağmen bozunma sıcaklık değerleri fosfonik asit sübstitüe kompozitlerde daha düşük kalmıştır. Tg değeri kompozitlerdeki sülfonik asitin sübstitüsyon derecesiyle de yakından ilgilidir. Sülfonik asit sübstitüsyon derecesi arttıkça zincirler arasında ki etkileşimlerin gücü de artacaktır. Zincirler arasında ki etkileşimin artmasıyla birimler arasındaki serbest hacim azalacağından Tg değeri artacaktır. Kompozitlerin termal kararlılıkları ile ilgili elde edilen sonuçlar Tablo 5.1’ de özetlenmiş olup; PANI<7a<7b<7c<7d ve PANI<8a<8b<8c<8d şeklinde sıralanmıştır.

Tablo 5.1: Asit Sübstitüe Polimerlerin Termal Kararlılıkları.

Kompozit	Td(°C)	% Kalan	Kompozit	Td(°C)	% Kalan
PANI	210 °C	% 23,9	PANI	210 °C	% 23,9
7a	241,5 °C	% 55	8a	216 °C	% 40,1
7b	249,5 °C	% 52	8b	230 °C	% 38,9
7c	360 °C	% 60	8c	259 °C	% 54,3
7d	373 °C	% 67	8d	320 °C	% 56,2

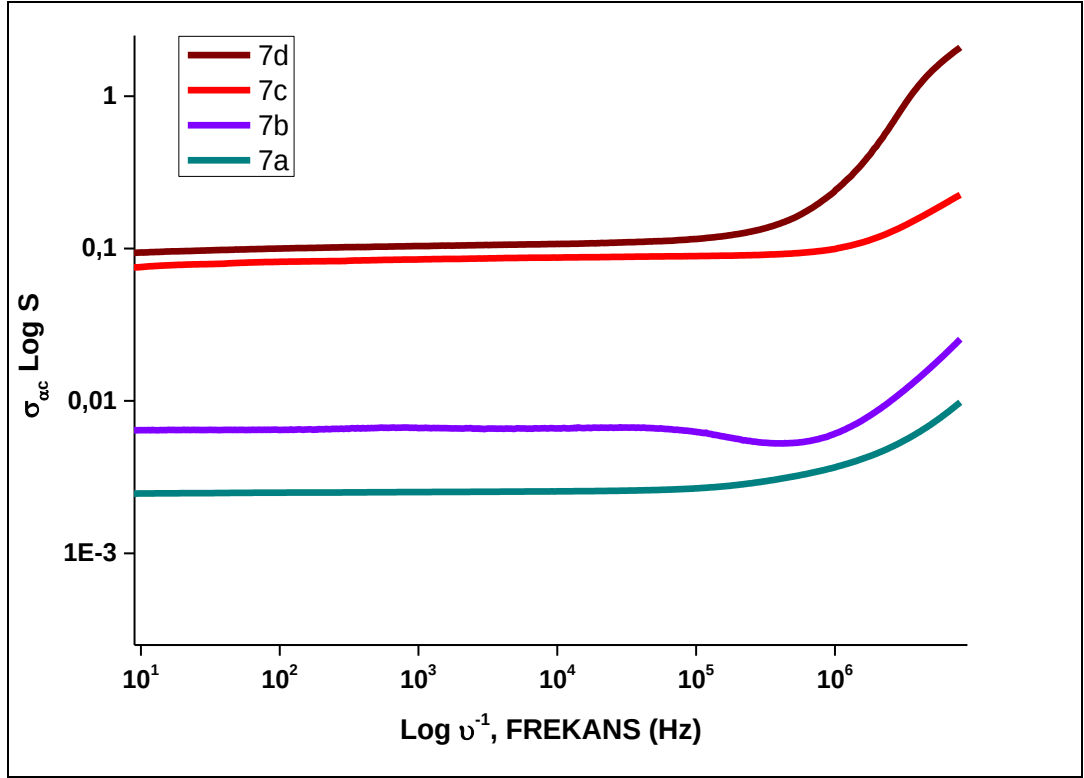
Sülfonik asit substitüe PANI kompozitler için verilen TGA termogramları incelendiğinde 7(a-d) kompozitlerinde sırasıyla; 241,5 °C, 249,5 °C, 360 °C, 373 °C PANI'ye ait 210 °C'de bozunmaya başladığı ve 650 °C'de % 55, % 52, % 60, % 67 bozunmada kalan madde miktarı olarak gözlemlenmiştir.

Yukarıda verilen PANI ve 8(a-d) kompozitlerinin TGA termogramları incelendiğinde; sırasıyla bozunma sıcaklıkları PANI de 210 °C, kompozitler de ise sırasıyla; 216 °C, 230 °C, 289 °C, 320 °C olarak belirlenmiştir. 650 °C sıcaklık değerinde sırasıyla % 40,1, % 38,9, % 54,3, % 56,2 bozunmadan kalan madde miktarlarıdır.

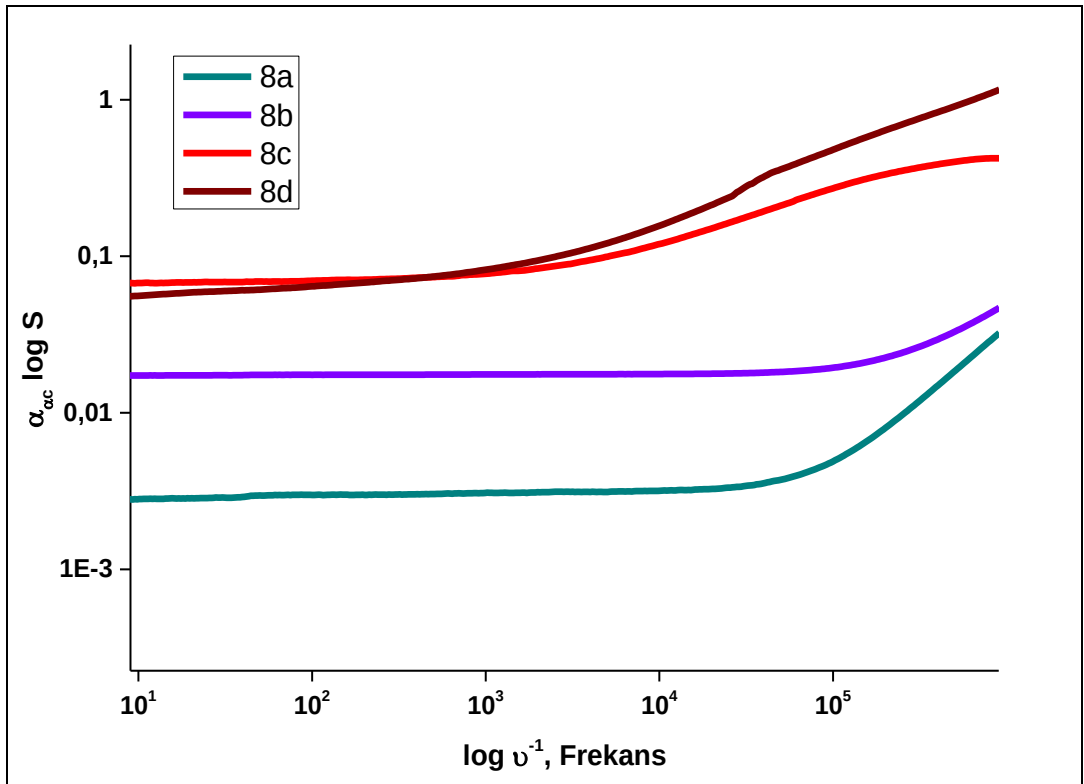
5.2. PANI-Asit Sübstitüe Fosfazen Kompozitlerin İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

PANI/Fosfazen kompozitlerin DC iletkenlik özellikleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Asit sübstitute kompozitlere ait DC iletkenlik özellikleri incelendiğinde; kompozitlerde değişen PANI ve fosfazen miktarına bağlı olarak iletkenliğin değiştiği gözlemlendi. Sülfonik ve fosfanik asit sübstitüe kompozitlerde en fazla iletkenliğe 7d ve 8d kompozitlerinin sahip olduğu gözlemlendi. En fazla PANI içeren kompozitler olarak 7d ve 8d'de ölçülen iletkenlik en yüksek seviyededir.

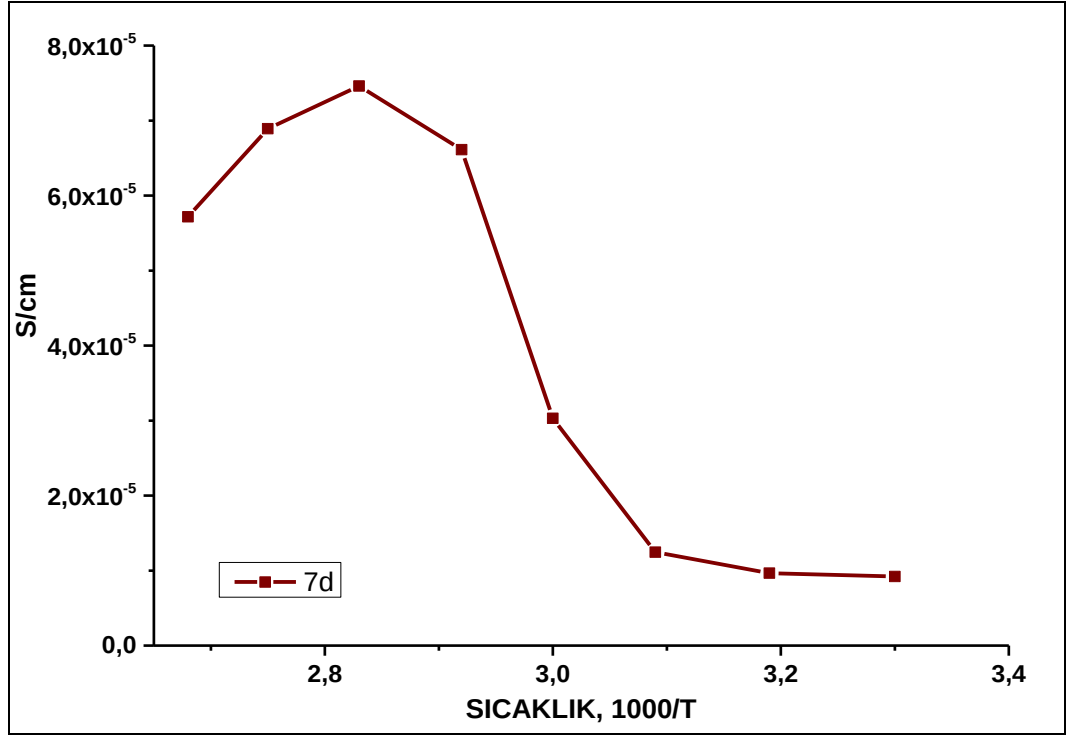


Şekil 5.1: 7a-d Kompozitlerinin İletkenlik Grafikleri.



Şekil 5.2: 8a-d Kompozitlerine ait İletkenlik Grafikleri.

7d kompozitine ait sıcaklıkla ölçülen iletkenlik değerleri ile oluşturulan grafik Şekil 5.3’de verilmiştir. 30-100 °C sıcaklık aralığında iletkenlik ölçümü gerçekleştirilmiş olup grafik incelendiğinde; 70 °C’ye kadar ısıtıldığında kompozite ait iletkenliğin arttığını, sonraki sıcaklıklarda ise dopant olarak kullanılan bileşiğin yapıdan ayrılması ile iletkenliğin düştüğü gözlenmektedir.



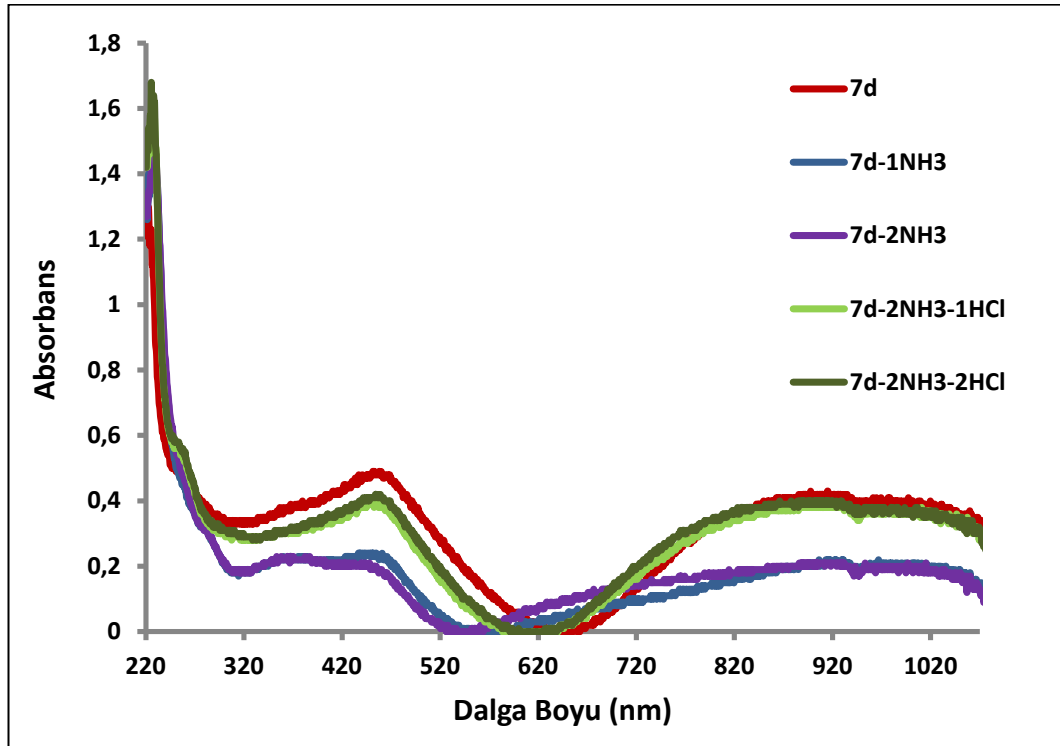
Şekil 5.3: 7d Kompoziti İletkenliğinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

5.3. PANI-Asit Sübstitüe Fosfazen Kompozitlerin UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi

Asit sübstitüe trimer ile hazırlanmış PANI kompozitlerin UV-Vis ölçümleri sulu çözeltileri hazırlanarak alındı. Konsantrasyonları 400 ppm olarak ayarlanmış olup, 220-1070 nm dalga boyunda çalışıldı. Şekil 4.33’de verilen grafik incelendiğinde sülfonik asit sübstitüe fosfazen yapısına ait iki absorpsiyon arka arkaya gözlenmekte olup, bunlar $\lambda = 234$ nm ve $\lambda = 265$ nm’dir. Fosfonik asit sübstitüe fosfazene ait şekil 4.33’ de verilen grafik incelendiğinde; birbirini takip eden iki omuz şeklinde absorpsiyon gözlenmekte olup, bunlar $\lambda = 230$ nm ve $\lambda = 261$ nm olarak ölçüldü. PANI’ye ait ölçümde maksimum absorbans değeri, $\lambda = 310$ nm benzenoid (B) ve $\lambda = 585$ nm de kinoid (Q) bandı olarak gözlenmekte olup fosfonik

asit ve sülfonik asit sübstitüe kompozitlerde maksimum Q bandı absorbans değerleri, $\lambda = 837,6$ nm ve $\lambda = 924$ nm dalga boyunda gözlemlendi. UV-Vis spektrumlarında, kompozitlere bağlı olarak ölçülen maksimum absorbans değerlerinde kırmızıya kayma gözlenirken, PANI oranındaki artış ile (1:0.5, 1:1, 1:3, 1:6) kompozitlerin maksimum absorbans şiddetinde artış gözlemlendi.

Şekil 5.4 ve 5.5’de verilen grafikler kompozitlerin sırasıyla NH_3 ve HCl ile muameleleri sonucunda elde edilen ölçümleri göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde ortama 5 M NH_3 0,1 μL ilavesi ile asit sübstitüe fosfazen ve PANI arasında ki etkileşim zayıflayarak her NH_3 ilavesinde anilin form değiştirerek çözeltisinin rengini mora dönüştürdü. Gözlenen maksimum absorbans değerinde azalma gözlemlendi. Kompozit örneklerinin üzerine NH_3 çözeltisinden sonra 5 M 0,1 μL HCl çözeltisinin eklenmesiyle ortamda (+) yük artarak PANI ve asit sübstitüe fosfazen arasındaki etkileşimin artması sonucu maksimum absorbans değerinde artış gözlemlendi ve PANI form değiştirerek kompozit çözeltisinin renginin yeşile dönmesine neden oldu.

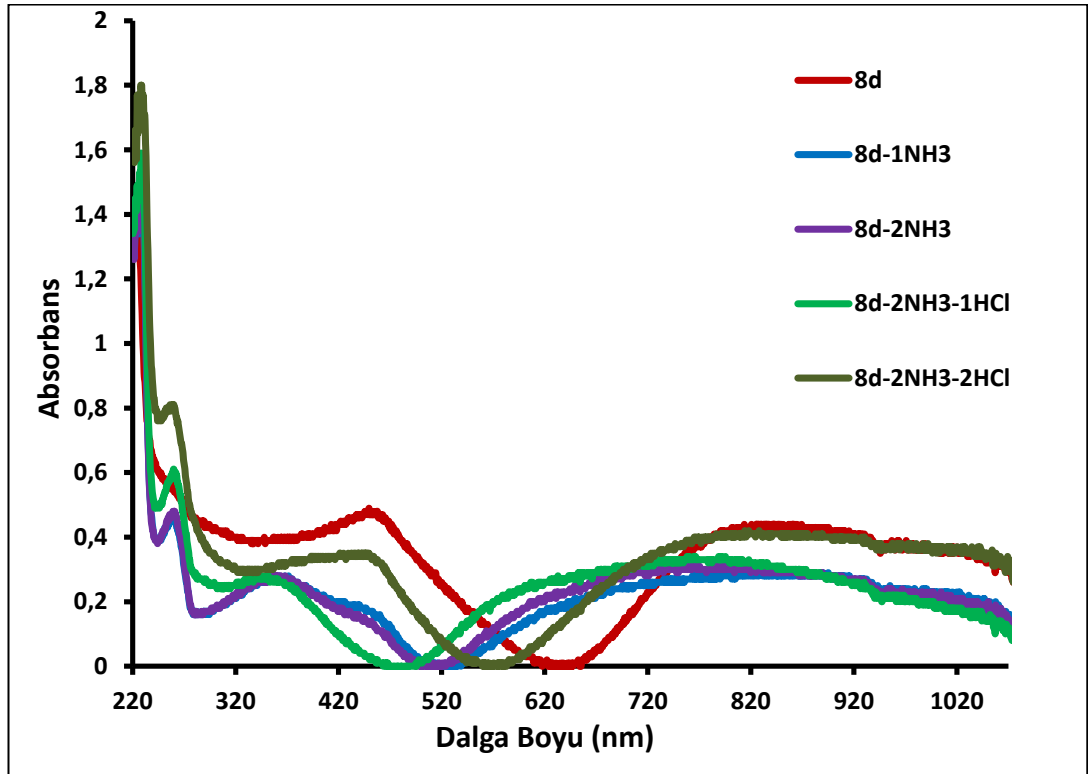


Şekil 5.4: 7d Kompozitinin UV-Vis Spektrumun NH_3 ve HCl İlavesi ile Değişimi.

Şekil 5.4’de verilen 7d kompozitinin NH_3 ve HCl ile muamelesi sonucu gözlenen absorbans değerinde sırasıyla azalma ve artma gözlemlendi. 7d kompozitine

5M 0,1 μ L NH₃ ilavesi ile yeşil renkteki çözelti mavi renge dönüştü ve gözlenen maksimum absorbans değerinde azalma gözlenerek hipsokromik kayma meydana geldi ($\lambda = 425 \rightarrow 368$ nm).

Şekil 4.42’de verilen fosfonik asit sübstitüe fosfazenle oluşturulan kompozitlerin sırasıyla 5 M 0,1 μ L NH₃ ve HCl ile muameleleri sonucu ölçülen UV-Vis spektrumları verilmiştir. NH₃ ilavesiyle maksimum absorbans değerinde düşme gözlenirken, HCl muamelesi ile gözlenen absorbans değerinde artış gözlemlendi (350 $\rightarrow$ 446 nm) ve çözelti rengi anilinin form değiştirmesi ile maviden yeşile döndüğü gözlemlendi. Bunun sebebi PANI ve asit sübstitüe madde arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmakta olup btokromik kayma meydana geldi.



Şekil 5.5: 8d Kompozitinin UV-Vis Spektrumunun NH₃ ve HCl İlavesi ile Değişimi.

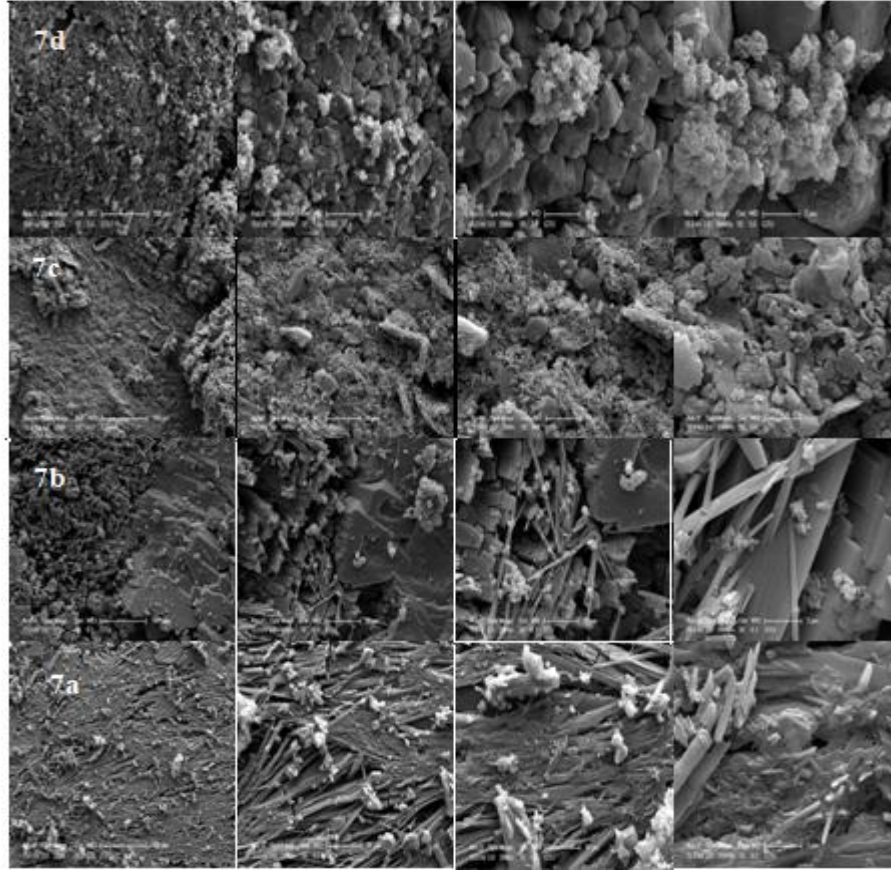
5.4. PANI-Asit Sübstitüe Fosfazen Kompozitlerin Camısı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi

PANI Tg(°C) değerine sahip değildir.			
Kompozit	Tg(°C)	Kompozit	Tg(°C)
7a	49,9 °C	8a	42,1 °C
7b	50 °C	8b	49 °C
7c	57,3 °C	8c	54,9 °C
7d	72,6 °C	8d	59,6 °C

Tablo 5.2: PANI ve Kompozitlere ait DSC Verileri.

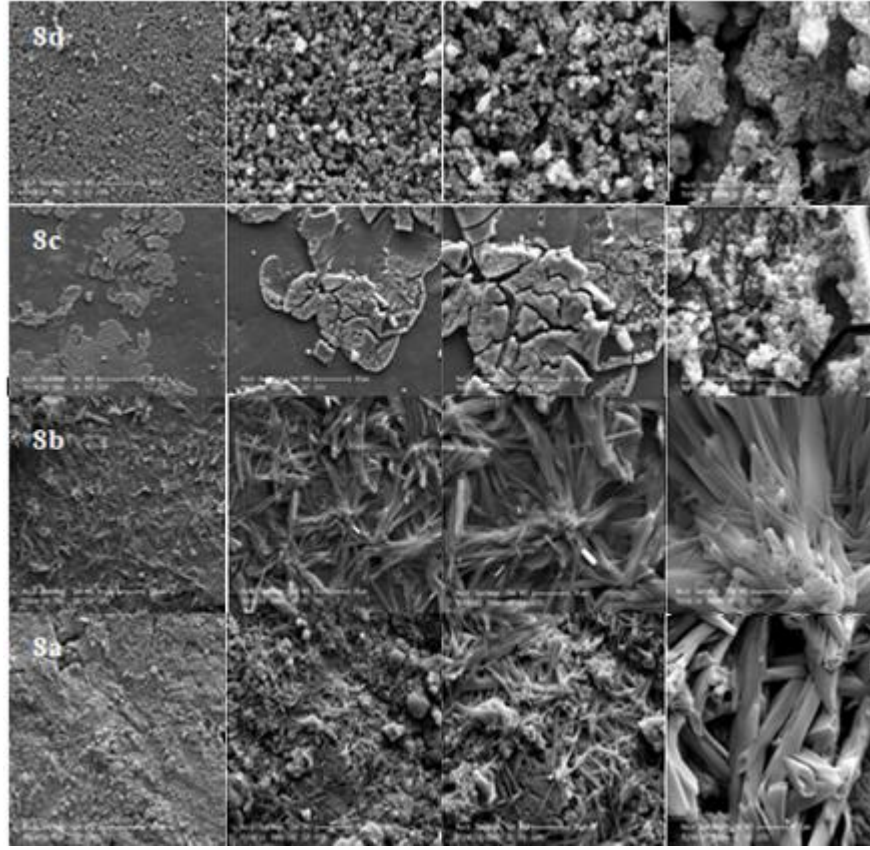
Tablo 5.3’de PANI ve kompozitlerin DSC termogramlarına ait veriler verilmiştir. Şekil 4.34 ve 4.40’da verilen PANI ile hazırlanmış kompozitlere ait DSC termogramları incelendiğinde artan PANI oranına bağlı olarak kompozitlerde Tg değerinde artış gözlemlendi. PANI termoset özellik gösteren bir polimer olduğu için Tg değerine sahip değildir. DSC termogramları incelendiğinde PANI/Fosfazen kompozitlerinin oluşumu ile düşük sıcaklıklarda işlenebilen formda yapıların elde edildiği gözlemlendi.

5.5. PANI-Asit Sübstitüe Fosfazen Kompozitlerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 5.6: 7a-d Kompozitlerinin Sem Mikro Fotoğrafları.

Sülfonik asit sübstitüe fosfazenlerle oluşturulan PANI kompozitlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. PANI oranının az bulunduğu 7a kompoziti incelendiğinde yapı daha lif şeklinde gözlemlenirken, PANI miktarı arttıkça gözenek sayısının arttığı ve yapının daha süngerimsi bir hal aldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.7: 8a-d Kompozitlerinin Sem Mikro Fotoğrafları.

Fosfonik asit sübstitüe PANI kompozitlerin yüzey özellikleri SEM mikro fotoğraflarıyla incelenmiştir. Artan PANI miktına bağılı olarak kompozit yapılarının süngerimsi bir hal aldıkları gözlenmiştir. Sülfonik asit sübstitüe kompozitler ile karşılaştırıldıklarında içerdikleri PANI miktarıyla doğru orantılı olarak yapının gözenekliliğinin arttığı ve süngerleşme olduğu gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Rauno Temmer, (2014), "Electrochemistry and novel applications of chemically synthesized conductive polymer electrodes", University of Tartu, (16).
- [2] Çelebi E. B., Hacivelioglu F., (2017), "Preparation of sulfonic acid functional proton conducting phosphazenes by covalent protection", Polymer Chemistry, 8, 3022-3033.
- [3] Runge F. F., (1834), "Ueber einige Produkte der steinkohlendestillation (On some products of coal distillation)", Annalen Der Physik Und Chemie, 107, 65.
- [4] Letheby H., (1862), "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", Journal of the Chemical Society, 15, 161-163.
- [5] Densstedt, M.; Zimmermann, J., (1888), "Ueber die durch einwirkung von salzsaure auf die pyrrole entstehenden basen", Berichtede der deutschen chemischen Gesellschaft 21(1), 1478-1481.
- [6] Angeli, A.; Alessandri, L., (1916), "The electrochemistry of conducting polymers", Gazzetta Chimica Italiana 46, 279-285.
- [7] Bolto B.A., Mcneill R., Weiss D.E., (1963), "Electrnic conduction in Polymers. III. Electrnic properties of polypyrrole", Australian Journal of Chemistry 16(6), 1090-1103.
- [8] Okamoto, Y.; Brenner, W., (1964), "Chapter 7: Polymers ,in "Organic semiconductors", Editor, Reinhold Pub . Corp.: New York, USA, 125-158.
- [9] Dall'Olio A., Dascola G., Varacca V., Bocchi V., (1968), "Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole", Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C 267(6), 433-435.
- [10] Greene R.L., Street G.B., and Suter L.J., (1975), "Superconductivity in polysulfur nitride (SN_x)", Physical Review Letters., 34, 577.
- [11] Shikirawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., (1977) "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (16), 578-580
- [12] Fritzsche J., (1840), "Ueber das Anilin, ein neues zersetzungsproduct des indigo", Journal fur praktische Chemie, 20, 454.

- [13] Green A. G., Woodhead A. E., (1910), "Aniline-black and allied compounds. Part I", *Journal of the Chemical Society Transactions*, 97, 2388-2403.
- [14] Yasui T., (1935), "Electrolytic oxidation of aniline oil", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 10, 305-311.
- [15] DeSurville R, Josefowicz M, Yu L. T., Perichon J, Buvet R., (1968), "Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors", *Electrochimica Acta*, 13, 1451-1458
- [16] Pron A., Rannou P., (2002), "Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors", *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190.
- [17] Wallace G., Spinks G., (2007), "Conducting polymers-bridging the bionic interface", *Royal Society of Chemistry*, 6, 665–671.
- [18] Nicolas-D. D., Poncin-E. F., (2003), "Polyaniline as a New sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, 475, 1-15.
- [19] MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J., (1987), "Polyaniline: A new concept in conducting polymers", *Synthetic Metals*, 18, 285-290.
- [20] Shimano J. Y., MacDiarmid A. G., (2001), "Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity", *Synthetic Metals*, 123, 251-262.
- [21] A.G. MacDiarmid, (2001), "Synthetic Metals : A novel role for organic polymers", *Synthetic Metals*, 125, 11-22.
- [22] Ravichandran R., Sundarrajan S., Venugopal J.R., Mukherjee S., Ramakrishna S., (2010), "Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering", *Journal of the Royal Society Interface*, rsif20100120.
- [23] Cao Y., Smith P., Heeger A. J., (1992), "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers", *Synthetic Metals*, 48, 91–97.
- [24] Cao Y., Qiu J., Smith P., (1995), "Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies", *Synthetic Metals*, 69, 187– 190.
- [25] Cao Y., Smith P., Yang C., (1995), "Effect of solvent and co-solvents on the processibility of polyaniline: II. Spectroscopic and diffraction studies", *Synthetic Metals*, 69, 191–192.

- [26] Olinga T. E., Fraysse J., Travers J. P., Dufresne A., Proń A., (2000), "Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups", *Macromolecules*, 33, 2107–2113.
- [27] Kulszewicz-Bajer I., Zagórska M., Nizioł J., Proń A., Luzny W., (2000), "Esters of 5 sulfo i- phthalic acid as new dopants improving the solution processibility of polyaniline: Spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer", *Synthetic Metals*, 114, 125–131.
- [28] Ikkala O. T., Pietilä L., Ahjopalo L., Österholm H., Passiniemi P. J., (1995), "On the molecular recognition and associations between electrically conducting polyaniline and solvents", *Journal of Chemical Physics*, 103, 9855–9863.
- [29] Salzner U., Lagowski J. B., Pickup P. G., Poirier R. A., (1997), "Design of low band gap polymers employing density functional theory-hybrid functionals ameliorate band gap problem", *Computational Chemistry*, 18, 1943-1953.
- [30] Shimamura K., Karasz F. E., Hirsch J. A., Chien J. C. W., (1981), "Crystal structure of trans-polyacetylene", *Macromolecular Rapid Communications*, 2, 473-480.
- [31] Wallace G. G., Smyth M., Zhao H., (1999), "Conducting electroactive polymer-based biosensors", *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 245-251.
- [32] Calvo PA, Rodriguez J, Grande H, Mecerreyes D, Pomposo JA., (2002), "Chemical oxidative polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid and m-hydroxycinnamic acid-related compounds", *Synthetic Metals*, 2002;126:111–6.
- [33] Choi S., Park S., (2002), "Electrochemistry of Conductive Polymers., XXVI. effects of electrolytes and growth methods on polyaniline morphology", *Journal of the Electrochemical Society* ;149: E26–34.
- [34] Camalet J.L., Lacroix J.C., Aeiya S., Chane C. K. I., Lacaze P.C., (1999), "Electrodeposition of polyaniline on mild steel in a two step process", *Synthetic Metals*, 102, 1386-1387.
- [35] S.R. Forrest, (2004), "The Path to Ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic", *Nature*, 428, 911–918.
- [36] M.A.M. Leenen, V. Arning, H. Thiem, J. Steiger, R. Anselmann, (2009), "Printable electronics: Flexibility for the future", *Physica Status Solidi A*, 206, 588–597.
- [37] A.I. Minett, J.N. Barisci, G.G. Wallace, (2002), "Immobilisation of anti-listeria in a polypyrrole film", *Reactive and Functional Polymers*, 53, 217–227.

- [38] W.J. Sung, Y.H. Bae, (2000), "A glucose oxidase electrode based on electropolymerized conducting polymer with polyanion–enzyme conjugated dopant", *Analytical Chemistry*, 72, 2177–2181.
- [39] J. Wang, M. Jiang, (2000), "Toward genoelectronics: Nucleic acid doped conducting polymers", *Langmuir*, 16, 2269–2274.
- [40] K. Ogura, H. Shiigi, T. Oho, T. Tonosaki, (2000), "A CO₂ sensor with polymer composites operating at ordinary temperature", *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 4351–4355.
- [41] A. Narayanan, O.P. Varnavski, T.M. Swager, T. Goodson, (2008), "Multiphoton fluorescence quenching of conjugated polymers for TNT detection", *Journal of the Physical Chemistry C*, 112, 881–884.
- [42] B.Z. Lubentsov, O.N. Timofeeva, M.L. Khidekel', (1991), "Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI–H₂O, PANI–NH₃", *Synthetic Metals* 45, 235–240.
- [43] MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J., (1987), "Polyaniline: A new concept in conducting polymers", *Synthetic Metals*, 18, 285-290.
- [44] Gordon G. W., Geoffrey M. S., Leon A.P., Kane-Maguire, Peter R. T., (2003), "Conductive Electroactive Polymers", Second Edition, CRC Press LLC.
- [45] Angelopolos M., Asturias G.E., Ermer S.P., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Akhtar M., Kiss Z., and Epstein A.J. (1988), "Polyaniline: Solutions, films and oxidation state", *Molecular Crystals Liquid Crystals Incorporating Nonlinear*, 160, 151-163.
- [46] Akhtar M., Weakliem H. A., Paiste R. M., Gaughan K., (1988), "Polyaniline thin film electrochromic devices", *Synthetic Metals*, 26, 203-208.
- [47] Fosong, W., Jinsong, T., Lixiang, W., Hongfang, Z. and Zhishen, M., (1988), "Study on the crystallinity of polyaniline", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporatin Nonlinear Optics*, 160, 175-184.
- [48] MacDiarmid A.G. and Epstein A.J. (1995), "Secondary doping in polyaniline" *Synthetic Metals*, 69, 85-92.
- [49] Chiang J.C., MacDiarmid A.G., (1986), "Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime", *Synthetic Metals*, 13, 193-205.
- [50] Tanaka J., Mashita N., Mizoguchi K. and Kume K., (1989), "Molecular and electronic structures of doped polyaniline", *Synthetic Metals*, 29, 175-184.

- [51] Wallace G. G., Spinks G. M., Teasdale P. R., (2003), "Conductive Electroactive Polymers", CRS Press LLC, Second Edition, 131.
- [52] Zotti G., Cattarin S., Comisso N., (1988), "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 239, 387-396.
- [53] Meneguzzi A., Pham M. C., Ferreira C. A., Lacroix J. C., Aeiyaeh S., Lacaze, (1999), P. C., "Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel" *Synthetic Metals*, 102, 1390-1391.
- [54] Duic, L. J., Mandic Z., Kovacecek F., (1994), "The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 105-111.
- [55] Cao Y., Andreatta A., Heeger A. J., Smith P., (1989), "Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline", *Polymer*, 30, 2305-2311.
- [56] Gordon G. W., Geoffrey M. S., Leon A.P., Kane-Maguire, Peter R. T., (2003), "Conductive Electroactive Polymers," Second Edition, CRC Press LLC.
- [57] MacDiarmid A.G., Epstein A.J. (1989), "Polyanilines: a novel class of conducting polymers" *Faraday Discussion of the Chemical Society.*, 88, 317-332.
- [58] Malinauskas A., (2001), "Chemical deposition of conducting polymers", *Polymer*, 42, 3957-3972.
- [59] Liebig J., (1834), "Nachtrag der redaction", *Annalen der Chemie*, 11, 139-150.
- [60] Gerhardt C., (1846), "Considérations sur les equivalents de quelques corps simples et composés", *Annales de Chimie et de Physique*, 18, 3, 188.
- [61] Gladstone, J. H., Holmes, J. D., (1864), "On chlorophosphure of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17, 225-237.
- [62] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17, 225.
- [63] Stokes H. N., (1895a), "On the chloronitrides of phosphorus", *American Chemical Society*, 17, 275.
- [64] Stokes H. N., (1895b), "Ueber chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen verbindungen", *Chemische Berichte*, 28, 437.

- [65] Stokes H. N., (1896), "On trimetaphosphimic acid and its decomposition products", *Journal of American Chemical Society*, 18, 8, 629.
- [66] Schenk R., Romer G., (1924), "Über die phosphornitrilchloride und ihre umsetzungen (I.)" *Chemische Berichte* 57B, 8, 1343-1355.
- [67] Christopher W. A, (1994), "Linear, cyclic and polymeric phosphazenes", *Coordination Chemistry Reviews*, 130, 137-173
- [68] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson P. J., (2005), "Revisiting the electronic structure of phosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 44, 8407-8417.
- [69] Hobbs E., Corbridge D. E. C., Raistrick B., (1953), "The crystal structure of monosodium phosphoramidate, $\text{NaHPO}_3\text{NH}_2$ ", *Acta Crystallographica*, 6, 621-626.
- [70] Hoard L. G., Jacobson R. A., (1966), "The Structure of N-methyltrichlorophosphinimine dimer", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 0, 1203-1207.
- [71] Allcock H. R., (1972), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", *Journal of the American Chemical Society*, 72,(4), 315-356.
- [72] Siegel L. A., Van Den Hende J. H., (1967), "The crystal structure of molecular inclusion compounds of tris (o-phenylenedioxy) phosphonitrile trimer", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 0, 817-820.
- [73] Allcock H.R.,(2012), "Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials", *Soft Matter*, 8, 7521–7532
- [74] Allcock H. R., (2003), "Chemistry and applications of polyphosphazenes", 978-0-471-44371-1, Wiley-Interscience.
- [75] Lejeune N., Dez I., Jaffres P. A., Lohier J. F., Madec P. J., Santos J. S. O., "Synthesis, crystal structure and thermal properties of phosphorlated cyclotriphosphazenes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2008), 2008, 138-143.
- [76] Stafstrom S., Brédas J. L., Epstein A. J., Woo H. S., Tanner D. B., Huang W. S., MacDiarmid A. G., (1987), "Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies", *Physical Review Letters*, 59, 1464.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep ALTINBARIN 1993 yılında Elazığ Sivrice’de doğdu. İlkokulu, Kazım Karabekir İlköğretim Okulu’nda bitirdikten sonra, liseyi Neşet Yalçın Lisesi’nde tamamladı. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2010-2015 yılları arasında lisans öğrenimine Kocaeli Üniversitesi’nde tamamladıktan sonra 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.