T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARARLI AZOT- OKSİT RADİKAL İÇEREN POLİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜRKAN SAYAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARARLI AZOT- OKSİT RADİKAL İÇEREN POLİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜRKAN SAYAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. FERDA HACIVELİOĞLU

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STABLE NITROGEN-OXIDE RADICAL CONTAINING POLYPHOSPHAZENES

GÜRKAN SAYAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. FERDA HACIVELİOĞLU

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/06/2016 tarih ve 2016/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gürkan SAYAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE : Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında hem lityum iyon piller için katot aktif hem de boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri için elektrolit özelliği gösterebilecek kararlı azot-oksit radikalleri taşıyan yeni polifosfazenler sentezlendi. Bu amaçla ilk olarak; poli(dikloro)fosfazen, hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Poli(dikloro)fosfazen üzerine 4-hidroksi TEMPO'nun nükleofilik sübstitüsyonu ile radikalik azot-oksit grubu taşıyan polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2), 4-hidroksi TEMPO ve dietilen glikol monometil eterin sübstitüsyonu ile poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi))fosfazen (3), 4-hidroksi TEMPO ve trietilen glikol monometil eterin sübstitüsyonu ile poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi))fosfazen (4) polimerleri sentezlendi.

Kararlı aromatik azot-oksit grubu taşıyan polifosfazenlerin sentezi için 4-bromfenol ve 3,5-dibromo fenol reaktifleri ile polidiklorofosfazenin nükleofilik sübstitüsyonu reaksiyonu gerçekleştirilerek polibis(4-bromofenoksi)fosfazen (5) ve polibis(3,5-di-bromofenoksi)fosfazen (8) sentezlendi. Bu polimerlerin (5,8), bütil lityum varlığında 2-metil-2-nitrosopropan ile reaksiyonu gerçekleştirilerek hidroksil amin türevleri sentezlenip, yükseltgenme ajanları ile radikalik azot-oksit içeren, polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (7) ve polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi)fosfazen (10) polimerleri sentezlendi.

Bu polimerler uygun yöntemler ile saflaştırıldıktan sonra yapıları: ^{1}H, ^{31}P NMR, FT-IR spektroskopik teknikleriyle aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile elektrokimyasal özellikleri CV yöntemi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Kararlı azot-oksit radikaller, Polifosfazen, Elektrolit.

SUMMARY

In this study, new polyphosphazenes were synthesized that carry stable nitrogen oxide radicals which may show either characteristics of cathode active for li-ion batteries or characteristics of an electrolyte for dye sensitized solar batteries. For this, firstly poly(dichloro)phosphazene was polymerized with ring opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene (trimer). Polibis (N-oxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy)phosphazene (2) was synthesized by nucleophilic substitution of 4-hydroxy TEMPO on poli(dichloro)phosphazene which includes radicalic nitrogen-oxide group, poly((N-oxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy)-co-(methoxyethoxyethoxy)) phosphazene (3) that was synthesized with substitution of 4-hydroxy TEMPO and diethylene glycol monomethyl ether, poly (N-oxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy)-co-(methoxyethoxyethoxyethoxy))phosphazene (4) that was synthesized with substitution of 4-hydroxy TEMPO and triethylene glycol monomethyl ether onto poly(dichloro)phosphazene.

For the synthesis of polyphosphazenes that carry stable aromatic nitrogen oxide group, polybis(4-bromophenoxy)phosphazene (5) and polybis(3,5-dibromophenoxy)phosphazene (8) were synthesized by carried out nucleophilic substitution reaction of polydichlorophosphaze with 4-bromophenol and 3,5-dibromophenol reactives. These polymers' (5,8) hydroxylamine derivatives were synthesized by the realization of their reaction with 2-methyl-2-nitrosopropane with the existence of butyl lithium and their polybis (4-(N-tert-Butyl-N-nitroxide)phenoxy) phosphazene (7) ve polybis (3,5-di-(N-tert-Butyl-N-nitroxide)phenoxy)phosphazene (10) polymers that contains nitrogen oxide radical were synthesized with oxidizing agents.

Next, these polymers were purified with appropriate methods. Their structures were determined by using ^{1}H, ^{31}P NMR and FT-IR spectroscopic techniques. DSC and TGA techniques used for investigation of the thermal properties of polymers and CV method was used to find out the electrochemical properties.

Key Words: Stable nitrogen-oxides radicals, Polyphosphazene, Electrolyte.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, bana bu konuyu tez çalışmam olarak öneren, her konuda desteğini gördüğüm, engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle bana yön verip, zor anlarda motive eden sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem okuldaki çalışmalarımda hem de okul dışında ilgi ve yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Nazmiye KILIÇ ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince dostluklarını esirgemeyip, iyi günde kötü günde yanımda olan, İlke GÜNŞİLİ'ye, Rahim DÖNMEZ'e, Yağmur TEZCAN'a ve Ezel ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Hayatımda her daim ilgilerini ve desteklerini eksik etmeyen değerli kuzenlerime, Esin ERAY'a ve Serkan YAVUZ'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği geçen canım aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca 114Z454 ve 114Z762 numaralı projeler ile çalışmalarıma sağladığı maddi destek için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Kararlı Organik Radikaller	5
2.1.1. Organik Radikallerin Çeşitleri	5
2.1.1.1. Trifenilmetil Radikali	5
2.1.1.2. Nitroksit Radikalleri	6
2.1.1.3. Fenoksil Radikalleri	7
2.1.1.4. Hidrazil Radikali	9
2.1.2. Organik Radikallerin Kullanım Alanları	10
2.1.2.1. Lityum İyon Piller	10
2.1.2.2. Organik Radikal Piller	14
2.1.2.3. Katalizörler	16
2.1.2.4. Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pilleri	16
2.2. Polifosfazenler	20
2.2.1. Polifosfazenlerin Sentez Yöntemleri	22
2.2.1.1. Halka Açılma Polimerizasyonu	22
2.2.1.2. Makromoleküler Sübstitüsyon	23
2.2.1.3. Kondenzasyon Reaksiyonları	25
2.2.1.3.1. Yaşayan Katyonik Polimerizasyon	26
2.2.1.3.2. Termal Polimerizasyon	27
2.2.1.3.3. Anyonik Polimerizasyon	27
2.2.1.3.4. Azit Bozulması Yoluyla	27

2.2.2. Polifosfazenlerin Yapısal Özellikleri 28
2.2.3. Polifosfazenlerin Kullanım Alanları 29
3. MALZEME ve YÖNTEM 30
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler 30
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar 31
4. DENEYSEL KISIM 32
4.1. Genel İşlemler 32
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması 32
4.1.2. THF'nin Kurutulması 32
4.1.3. Halojen Testi 32
4.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi 33
4.2. Sentez Çalışmaları 33
4.2.1. Poli(diklorofosfazen) (1) Sentezi 33
4.2.2. Polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2) Sentezi 34
4.2.3. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi))fosfazen (3) Sentezi 35
4.2.4. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi))fosfazen (4) Sentezi 36
4.2.5. Polibis(4-bromofenoksi)fosfazen (5) Sentezi 37
4.2.6. Polibis(4-N-tert-butil-N-oksilaminofenoksi)fosfazen (6) Sentezi 38
4.2.7. Polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (7) Sentezi 39
4.2.8. Polibis (3,5-dibromofenoksi)fosfazen (8) Sentezi 39
4.2.9. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi)fosfazen (9) Sentezi 39
4.2.10. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi)fosfazen (10) Sentezi 40
5. BULGULAR 42
5.1. Poli(dikloro)fosfazen (1) Yapı Analizi 42
5.2. Polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2) Yapı Analizi 42
5.3. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (3) Yapı Analizi 45
5.4. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi)) fosfazen (4) Yapı Analizi 49
5.5. Polibis(4-bromofenoksi)fosfazen (5) Yapı Analizi 54

5.6. Polibis(4-N-tert-butil-N-oksilaminofenoksi)fosfazen (6) Yapı Analizi 57
5.7. Polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (7) Yapı Analizi 59
5.8. Polibis (3,5-dibromofenoksi)fosfazen (8) Yapı Analizi 62
5.9. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen (9) Yapı Analizi 62
5.10. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (10) Yapı Analizi 64
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR 70

KAYNAKLAR 74
ÖZGEÇMİŞ 83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
CV	:	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
DCM	:	Diklorometan
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DSSC	:	Boya Duyarlılaştırılmış Fotovoltaik Hücre
ESR	:	Elektron Spin Rezonans
EV	:	Elektrikli Araçlar
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HEV	:	Hibrit Elektrikli Araçlar
ICE	:	İçten Yanma Motorlu Taşıtlar
MNP	:	2-metil-2-nitrosopropan
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PF	:	Polidiklorofosfazen
PHEV	:	Şarj Edilebilir Elektrikli Araçlar
REP	:	Rüzgar ve Güneş Kaynaklı Enerji Tesisleri
SOMO	:	Singly Occupied Molecul Orbital
Td	:	Bozunma sıcaklığı
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı
UV-Vis	:	Ultra viole-Görünür Bölge spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	1850-2010 yılları arası fosil yakıtlardan kaynaklanmış karbon emisyonu.	1
1.2:	HEV'lerin pazar gelişimi.	2
2.1:	Gomberg'in sentezlediği Trifenilmetil radikali ve oksijen ile reaksiyonu.	5
2.2:	Trifenilmetil radikali ve dimeri arasındaki denge.	6
2.3:	Azot-oksit bileşikleri örnekleri.	6
2.4:	Ullman'ın nitronil nitroksit sentezi.	7
2.5:	Benzonitronil nitroksit sentezi.	7
2.6:	Fenoksil radikalinin rezonans yapısı.	8
2.7:	Galvinoksil radikali.	8
2.8:	Yang'ın biradikali.	9
2.9:	N,N´-Difenil-N´-pikrilhidrazil radikali.	9
2.10:	Organik radikallerin bazı uygulama alanları.	10
2.11:	İkincil pillerde şarj-deşarj gösterimi.	11
2.12:	İkincil pillerin kütlesel ve hacimsel enerji yoğunlukları karşılaştırması.	13
2.13:	Organik pilin radikal polimer katot elektrotu.	14
2.14:	Kararlı azot-oksit radikali içeren organik polimerler ve bu polimerlerin teorik kapasiteleri.	15
2.15:	Alkollerin yükseltgenmesi için TEMPO katalizörü kullanımı.	16
2.16:	Silikon tipi fotovoltaik hücre yapısı.	17
2.17:	Boya duyarlılaştırılmış fotovoltaik hücre yapısı.	18
2.18:	NHE elektroda karşı bazı yarı iletken oksit moleküllerinin enerji seviye aralıkları ile elektrolitlerin redoks potansiyel grafiği.	19
2.19:	Kararlı N-O radikallerinin bir DSSC de elektron transfer mekanizması.	19
2.20:	Halkalı fosfazenlerin sentezi.	21
2.21:	$(NPCl_2)_n$ (n=3-7) yapıları.	21
2.22:	Lineer polifosfazenlerin genel gösterimi.	21
2.23:	Trimerin halka açılma polimerizasyonu.	22
2.24:	Trimer üzerinde iyon oluşumu.	23
2.25:	Poli(dikloro)fosfazen makromolekülünün monolitik sübstitüsyon reaksiyonları.	24

2.26: Poli(dikloro)fosfazen makromolekülünün fonksiyonlandırılması. 24
2.27: Fonksiyonlandırılmış trimer halkasının polimerizasyonu. 25
2.28: Me_3SiNPR_3'ten kondenzasyon reaksiyonu ile polimer sentezi. 26
2.29: Yaşayan katyonik polimerizasyon mekanizması. 26
2.30: Organofosforanimin'den polimer sentezi. 27
2.31: Azit bozulması ile polifosfazen sentezi. 27
4.1: Poli(diklorofosfazen) sentezi. 33
4.2: Polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2) sentezi. 34
4.3: Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi)) 35
fosfazen sentezi. 35
4.4: Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko- 36
(metoksietoksietoksietoksi)) fosfazen sentezi.
4.5: Polibis(4-bromofenoksi)fosfazen sentezi. 37
4.6: Polibis(4-N-tert-butil-N-oksilaminofenoksi)fosfazen sentezi. 38
4.7: Polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen sentezi. 39
4.8: Polibis (3,5-dibromofenoksi)fosfazen sentezi. 39
4.9: Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen sentezi. 40
4.10: Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi)fosfazen sentezi. 41
5.1: 1 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 42
5.2: 2 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 43
5.3: 2 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 44
5.4: 2 polimerinin FT-IR spektrumu. 44
5.5: 2 polimerinin TGA termogramı. 45
5.6: 2 polimerinin (CV) grafiği. 45
5.7: 2 polimerinin ESR spektrumu. 46
5.8: 3 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 47
5.9: 3 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 47
5.10: 3 polimerinin FT-IR spektrumu. 48
5.11: 3 polimerinin TGA termogramı. 49
5.12: 3 polimerinin CV grafiği. 49
5.13: 3 polimerinin ESR spektrumu. 50
5.14: 4 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 51
5.15: 4 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 51
5.16: 4 polimerinin FT-IR spektrumu. 52

5.17: 4 polimerinin TGA termogramı. 53
5.18: 4 polimerinin CV grafiği. 53
5.19: 4 polimerinin ESR spektrumu. 54
5.20: 5 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 55
5.21: 5 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 55
5.22: 5 polimerinin FT-IR spektrumu. 56
5.23: 5 polimerinin TGA termogramı. 57
5.24: 6 polimerinin FT-IR spektrumu. 58
5.25: 6 polimerinin TGA termogramı. 58
5.26: 7 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 59
5.27: 7 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 60
5.28: 7 polimerinin FT-IR spektrumu. 60
5.29: 7 polimerinin CV grafiği. 61
5.30: 7 polimerinin ESR spektrumu. 62
5.31: 8 polimerinin FT-IR spektrumu. 63
5.32: 8 polimerinin TGA termogramı. 63
5.33: 9 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 64
5.34: 9 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 65
5.35: 9 polimerinin FT-IR spektrumu. 65
5.36: 9 polimerinin TGA termogramı. 66
5.37: 10 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu. 67
5.38: 10 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu. 67
5.39: 10 polimerinin FT-IR spektrumu. 68
5.40: 10 polimerinin CV grafiği. 68
5.41: 10 polimerinin ESR spektrumu. 69
6.1: Elektrolitlerin UV spektrumu. 71
6.2: DSSC cihazlarının hazırlanma basamakları. 73
6.3: 2, 3, 4 polimerlerinin elektrolit olarak kullanıldığı DSSC cihazlarının J/V grafiği. 73

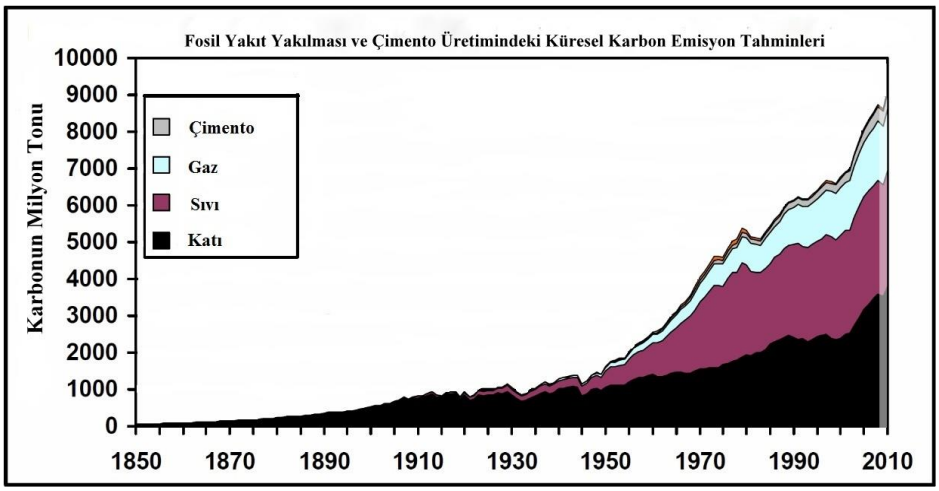
TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		**Sayfa**
3.1:	Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	30
3.2:	Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	31
6.1:	DSSC için kullanılan elektrolitler.	73

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlara dayanan şuan ki enerji ekonomisi, petrol kaynaklarına talepteki sürekli artış, yenilenebilir olmayan kaynakların tükenmesi ve çevreye vermiş olduğu zararlı etkilerinden dolayı ciddi bir risktir.

Günümüzde kullanılan fosil yakıt enerjisiyle alakalı endişelendirici diğer bir durum ise son kırk yılda sürekli artan CO_2 emisyonu ve sera gazı etkisidir. Örneğin, 1970-2005 yılları arasında CO_2 seviyesi neredeyse iki katına çıkmış ve bu durum iklim değişikliklerinin yanı sıra küresel ısınma eğiliminde değişime neden olmuştur [1].



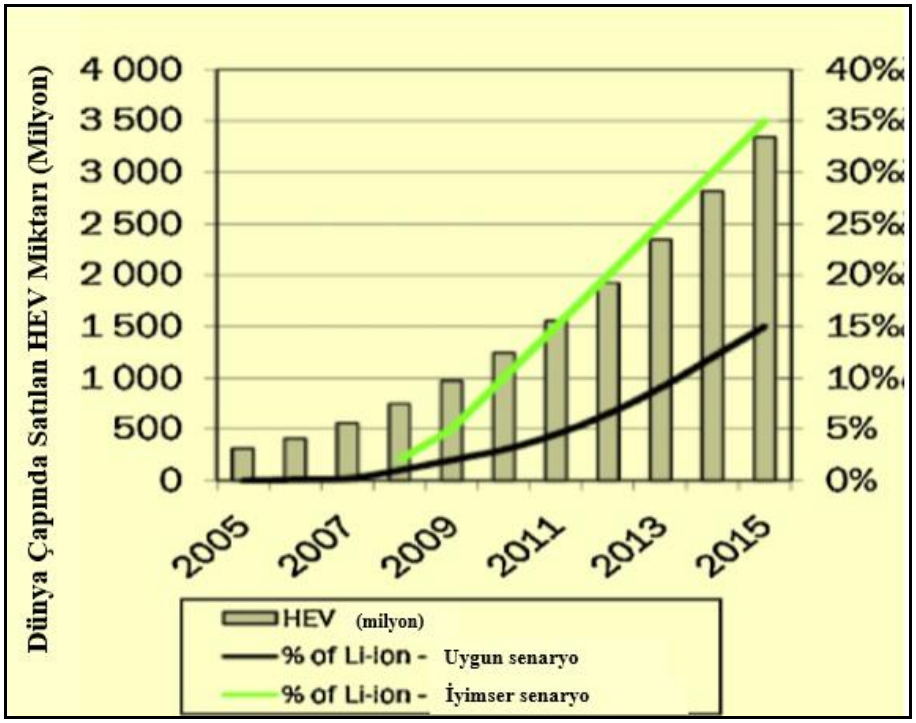
Şekil 1.1: 1850-2010 yılları arası fosil yakıtlardan kaynaklanmış karbon emisyonu.

Bu nedenlerle artan enerji ihtiyacının karşılanması, mevcut enerji kaynaklarının verimli kullanılması ve çevre kirliliğinin azaltılması bakımından temiz enerji kaynakları ve enerji depolama sistemleri üzerine yapılan bilimsel araştırmalar son yıllarda büyük hız kazanmıştır. Elektrik enerjisi yüksek verimle diğer enerji çeşitlerine kolaylıkla dönüştürülebildiğinden, elektrik enerjisinin depolanması, taşınması konusundaki çalışmalar Volta pilinin icadından günümüze kadar birçok araştırmaya konu olmuştur ve olmaya da devam edecektir. Enerjinin verimli olarak depolanması açısından verimli batarya teknolojilerinin geliştirilmesi başta elektrikli otomobiller olmak üzere birçok alanda insan hayatını kolaylaştırmaya yönelik uygulamalarda yerini almaktadır.

CO_2 yayılımı ve buna bağlı olarak şehirlerdeki hava kirliliği, içten yanma motorlu (ICE) taşıtların, sıfır emisyonlu elektrikli araçlar (EV), emisyon kontrollü

hibrit elektrikli araçlar (HEV) veya şarj edilebilir elektrik araçlarla (PHEV) değiştirilmesiyle çözülebilir. Bu yüzden yenilenebilir enerji kullanımına yatırım dünya çapında artmakta ve bunlar içerisinde ise en çok tercih edilen rüzgâr ve güneş kaynaklı enerji tesisleri (REP) dikkat çekmektedir. Bu kaynakların sürekli kullanılması, yüksek verimde enerji depolama sistemleri gerektirmektedir. Güç kaynaklarının talep ettiği enerji depolama ve dağıtımı için süper kapasitörler ve bataryalar gibi elektrokimyasal sistemlerin kullanılması, bu alanda önemli bir rol oynamaktadır [2]. REP'lerdeki bataryaların faydası içerdikleri enerji verimi ve ömürlerine doğrudan bağlıdır. Nitekim enerji veriminin yüksek değeri sayesinde lityum iyon bataryaların, geleneksel bataryalardan daha yüksek enerji geri dönüş faktörü sağlaması beklenmektedir [3]. REP'lere ek olarak, lityum iyon bataryalar da sürdürülebilir ulaşım için tercih edilen güç kaynakları olarak görülebilir [4].

Elektrokimyasal batarya ile ICE'nin HEV'lerdeki sinerjik bileşiminde yakıt ekonomisine katkıları ispatlanmış böylece emisyon kontrolü için saf benzinli otomobillerden daha üstün değilse bile benzer olumlu sürüş performanslarındaki kadar yüksek oranda yakıttan yararlanma sağlanmıştır. Gerçekten de sinerjik olarak çalışan içten yanmalı motor ve elektrik motoru içeren HEV'lerin, prototiplerinin üretiminden sonra ticari ürüne geçiş beklenenden hızlı gerçekleşmiştir [5].



Şekil 1.2: HEV'lerin pazar gelişimi.

Güneş enerjisi birçok yenilenebilir enerji formunun kaynağıdır. Fotovoltaik hücrelerin birçok türü olmasıyla beraber temel olarak güneş ışınlarından gelen fotonların özel yapılı maddenin elektronlarını uyarması sonucu elektrik akımı eldesi prensibine dayalı olarak çalışır. İnorganik silikon tabanlı fotovoltaik aygıtların hem hücre hem de modül olarak özel teknikler gerektiren üretim süreçleri, yüksek maliyeti, rijit yapısı gibi birçok dezavantajı vardır. Düşük verimine rağmen, kolay üretimi, basit yapısı ve ucuzluğu nedeniyle boya duyarlılaştırılmış fotovoltaik hücreler (DSSC), güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için kullanılan fotovoltaik hücrelerin tercih edilebilir bir sınıfıdır [6]. Nitekim DSSC'lerin mucidi olan Gratzel en son olarak %21 laboratuvar ölçekli verime ulaşmayı başarabilmiştir [7]. Bu fotovoltaik hücrelerin pratik uygulama ve üretim açısından en büyük problemlerinden biri boya molekülü ile uyumsuz yükseltgenme-indirgenme potansiyeline sahip sıvı iyodür/triiyodür elektrolittir. Ayrıca bu elektrolit koyu renginden dolayı hücre verimini düşürmekte ve karşıt elektrolitte korozyona neden olmaktadır.

Organik radikaller, çok kısa yarı ömürleri nedeniyle kararsız (labil) olarak düşünülür ve son derece reaktiftir. Fakat eşleşmemiş elektron etrafında sterik koruma ve eşleşmemiş elektronun rezonansa katılmasıyla yapılacak kimyasal modifikasyonlar kararlı radikallerin elde edilebilmesine olanak sağlar [8]. Kararlı radikallerin en önemli örneği, oksijen merkezli eşleşmemiş elektronu N-O bağındaki rezonans sayesinde kararlı hale getiren ve metil grupları ile sterik olarak korunan 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksi (TEMPO) bileşiğidir [9]. Azot oksit radikallerde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi nedeniyle lityum iyon bataryalarda inorganik metal oksit yapılı katot yerine organik katot malzemesi olarak veya hem anot hem de katot malzemesi olarak doğrudan organik bataryaların yapımında kullanılabileceği gösterilmiştir [10]. Bu radikallerin aktifliği ve yükseltgenme indirgenme potansiyeli azot oksit grubunun kimyasal çevresinin değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir [11]. Bu özellikleri nedeniyle, kararlı azot oksit radikalleri içeren bileşiklerin DSSC'ler için uygun bir redoks çifti olarak kullanılabileceği düşünülmüş ve ilk uygulamaları da Gratzel tarafından yapılmıştır [12]. Fosfazen bileşiklerinin inorganik ana zincirleri, organik alternatiflerine göre (örn; poliasetilen) görünür bölge absorbsiyonu yapmazlar ve yalıtkan özelliktedirler. Bu nedenle de fotovoltaik hücrelerde kullanım açısından oldukça ilgi çekici moleküllerdir. Diğer yandan lineer fosfazen türevlerinin (polifosfazenler) elde edilmesi sırasında organik alternatiflerinin sentezi için kullanılan radikalik

polimerizasyon yöntemleri kullanılmaz ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizması organik polimerlerinkinden farklıdır. Fosfazen bileşikleri radikallere karşı oldukça dayanıklıdır.

"Polifosfazenlerin basit yer değiştirme reaksiyonları ile termosetlerden elastomerlere, suda çözünen polimerlerden hidrofobik polimerlere kadar değişen, fiziksel ve kimyasal özellikleri sübstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilir" [13].

Ayrıca, etilenglikol türevi polifosfazenlerin, lityum iyon bataryalarda polimer elektrolit, yakıt hücrelerinde katalizör bağlayıcı ve gaz difüzyon tabakası olarak kullanılmı oldukça büyük ilgi çekmiştir [14]. Diğer yandan bu polimerlerin boya duyarlılaştırılmış güneş hücrelerinde iyot/triiyodür redoks çiftini kararlaştırıcı ve güneş hücresinin verimini artırıcı etkisi polifosfazenlerin ileri teknolojik uygulamalarında katkısı açısından önemli bir gelişmedir [15].

Bu tez çalışmasında yeniden şarj edilebilir lityum iyon piller için katot aktif malzemesi ve/veya boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri için elektrolit olarak kullanabilecek, kararlı azot-oksit radikalleri taşıyan polifosfazenlerin hazırlaması amaçlandı. Elde edilen polimerlerin yapıları ^{31}P, ^{1}H NMR ve FT-IR teknikleri ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle, elektrokimyasal özellikleri ise CV yöntemiyle incelendi. Ayrıca radikal içeren polimerlerden uygun olanların DSSC uygulaması yapıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

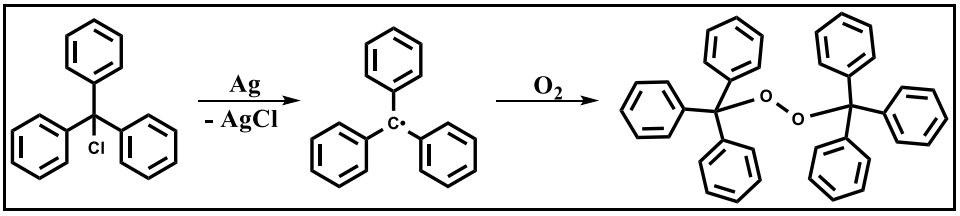
2.1. Kararlı Organik Radikaller

Radikaller en az bir tane ortaklaşmamış elektronu içeren ve çok reaktif ya da kararsız türler olarak düşünülen moleküller olarak tanımlanır. Radikallerin kararlığına göre; kararsız, kalıcı ve kararlı radikaller olmak üzere üçe ayrılır. Moses Gomberg tarafından 1900'de sentezlenen ilk kararlı radikalden beri birçok farklı kararlı radikaller sentezlenmiştir [16]-[17]. Bunlardan bazıları, trifenilmetil, fenalenil, niroksit, verdazil, fenoksil, ditiyadiazolil radikalleridir. Organik radikaller temel bilim açısından sadece spin eşleşmesi ve etkileşimlerinin incelendiği moleküller olarak görülemez. Bu moleküller katalizörler, sensörler, boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri gibi birçok pratik uygulamalar da kullanılmaktadır.

2.1.1. Organik Radikallerin Çeşitleri

2.1.1.1. Trifenilmetil Radikali

İlk kararlı organik radikal olan Trifenilmetil 1900 yılında Moses Gomberg tarafından tesadüfen bulunmuştur [16]. Radikalin karakterizasyonu, oksijen ile basit reaksiyonu sonucunda perokside dönüşmesiyle kanıtlanmıştır.

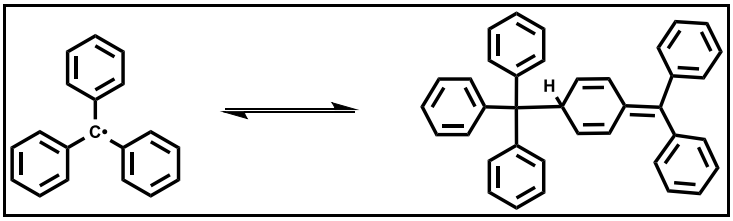


Şekil 2.1: Gomberg'in sentezlediği Trifenilmetil radikali ve oksijen ile reaksiyonu.

Gomberg, Trifenilmetil klorürü Ag veya Zn metali ile muamele etmiş ve daha sonra peroksitle oksitleyerek renkli bir çözelti saptamıştır.

Trifenilmetil radikali seyreltik oksijensiz çözeltisinde dimeri ile denge halinde bulunmaktadır ki bu da radikalin merkezdeki metil karbonunda sabit durmayıp, orto

ve para pozisyonlarına delokalize olduğunun kanıtıdır. Orto ve para hidrojenin eşleşmesinin meta hidrojenine göre daha büyük olması ESR çalışmaları ile desteklenmiştir [18].

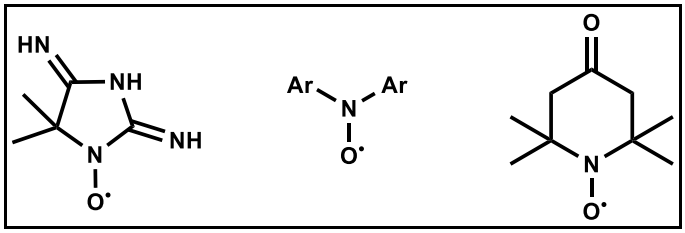


Şekil 2.2: Trifenilmetil radikali ve dimeri arasındaki denge.

Trifenilmetil radikalini kararlı yapabilmek için çeşitli orto ve para sübstitüe türevleri sentezlenmiştir [19]-[20]. Radikal kararlılığına sübstitüent etkisi, radikallerinin dimerlerinin ayrışmalarına ait denge sabitinin ESR spektroskopisi ile belirlenerek ölçülmüştür. Neumann vd. kaptodatif etkili radikallerin, simetrik disübstitüe triarillerden biraz daha kararlı olduğu sonucunu çıkarmıştır [19].

2.1.1.2. Nitroksit Radikalleri

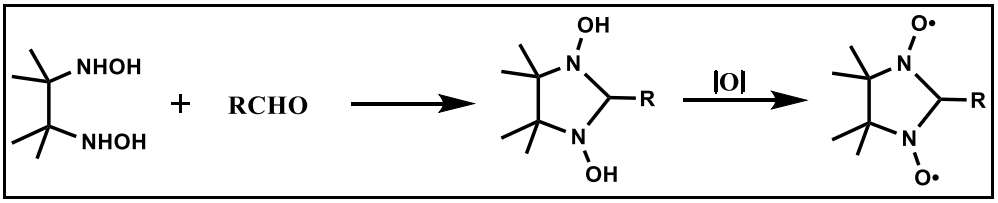
Kararlı organik radikalin (trifenilmetil) bulunmasından sonra, ilk organik nitroksit radikali Piloty ve Schwerin tarafından 1901 yılında elde edilmiştir [21]. Bundan yarım asır sonra, 1951 yılında Holden vd. ESR spektroskopisi ile yapıyı açıklığa kavuşturmuştur [22]. Nitroksit radikallerinin bazı türevlerinin, hava, su ve diğer radikal reaksiyonlar açısından yüksek kararlılık göstermesi en çok çalışılan kararlı radikal sınıfında olmasına neden olmuştur. 1959'da Lebedev vd., spin etiketleri olarak en geniş kullanılan radikal sınıfı TEMPO türevlerinin geliştirilmesini başlatan 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone-1-oxyl (4-oxo-TEMPO)'in sentezini başarmıştır [23]-[25].



Şekil 2.3: Azot-oksit bileşikleri örnekleri.

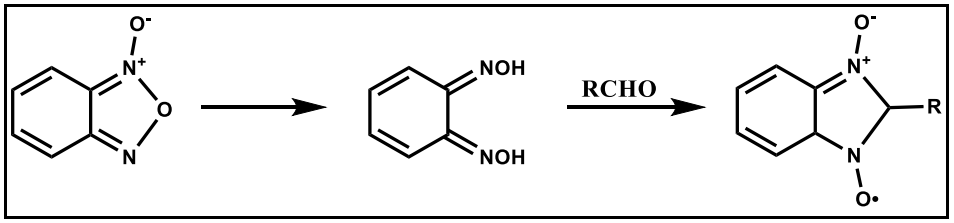
Nitroksit radikallerindeki spin yoğunluğu temelde azot ve oksijen atomlarının üzerinde bulunur fakat oksijen atomu üzerinde biraz daha fazladır.

Nitronil nitroksitlerin kimyası, delokalize olmuş nitroksit radikallerinin rezonansı, Ullman vd., tarafından geliştirilmiştir [26]. Ullman'ın nitronil nitroksit sentezi, aldehitlerin bishidroksilamin ile kondenzasyonunu takip eden kurşun oksit oksidasyonuyla ilerler. Nitroksitlerde aynı olarak nitronil nitroksitlerin spin yoğunluğu oksijen ve azot atomlarının üzerinde bulunur ve π singly occupied molekül orbitalde (SOMO) düğüm düzleminin varlığından dolayı sübstitüe grup üzerinde de az miktarda spin yoğunluğu vardır. Nitronil nitroksitler kararlı nitroksitler için ön koşulu sağlar ve böylece geniş bir çeşitlilikle sübstitüe grupları içeren türevleri sentezlenebilir [27]-[29].



Şekil 2.4: Ullman’ın nitronil nitroksit sentezi.

Benzonitronil nitroksit ilk olarak Tamura vd., tarafından 1997'de kristal olarak izole edilmiştir [30]-[31]. Nitronil nitroksitin bu sınıfı kaynaşmış halka üzerinde spin delokalizasyonu göstermesine ve güçlü moleküller arası etkileşimler nedeniyle düzlemsel yapıyı benimsemesine rağmen, henüz çok fazla dikkat çekmemiştir [32].

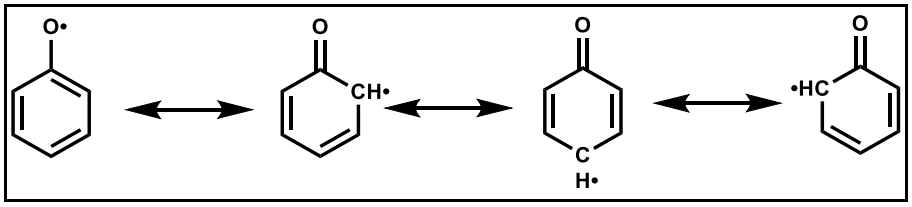


Şekil 2.5: Benzonitronil nitroksit sentezi.

2.1.1.3. Fenoksil Radikalleri

Fenoksiller, radikallerin önemli bir sınıfıdır. 1914'te [33], fenoksil radikali Plummer tarafından bulunmuş olmasına rağmen yapının varlığı ESR ile 1960’larda

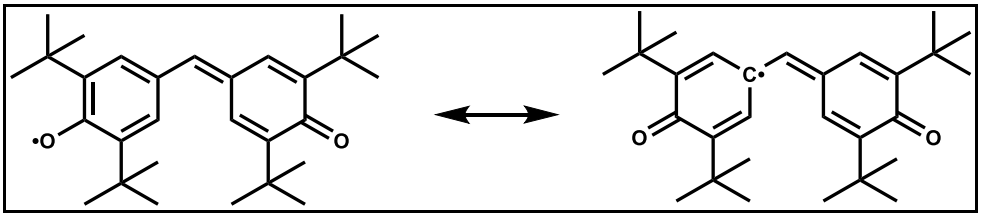
ispat edilmiştir [34]. Fenoksil radikallerinin kararlılığı orto ve para pozisyonlarında hacimli fonksiyonel gruplarının sübstitüe edilmesiyle yapılabilir. Bu durum rezonans formları yazılarak anlaşılabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Fenoksil radikalinin rezonans yapısı.

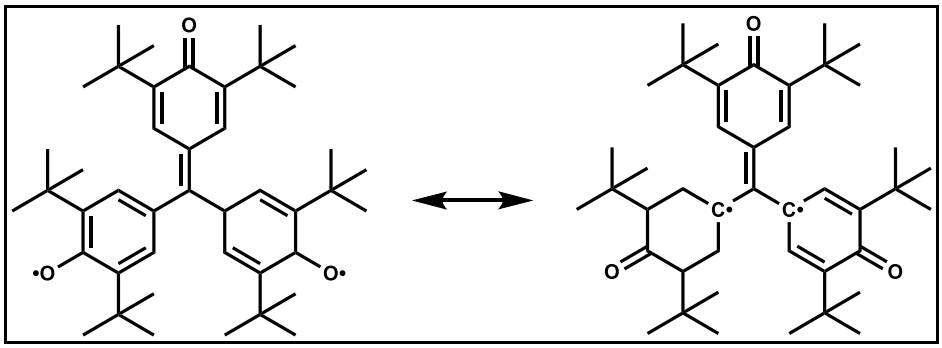
Bilgisayarlı çalışmalar oksijen atomu üzerindeki spin yoğunluğu orto ve para konumundaki karbon atomlarından biraz daha fazla olduğunu göstermiştir [35]. Lahti vd., para pozisyonunda elektronca zengin sübstitüentler, sübstitüe olmamış fenoksil radikalleri kadar fazla spin yoğunluğuna sahip olabileceğini söylemiştir [36].

Coppinger radikali olarak da bilinen Galvinoksil radikali 1957'de sentezlenmiştir [37] ve son derece yüksek kararlılığı ve kendine has manyetik özelliklerinden dolayı çok özel bir ilgi görmektedir [38]-[39].



Şekil 2.7: Galvinoksil radikali.

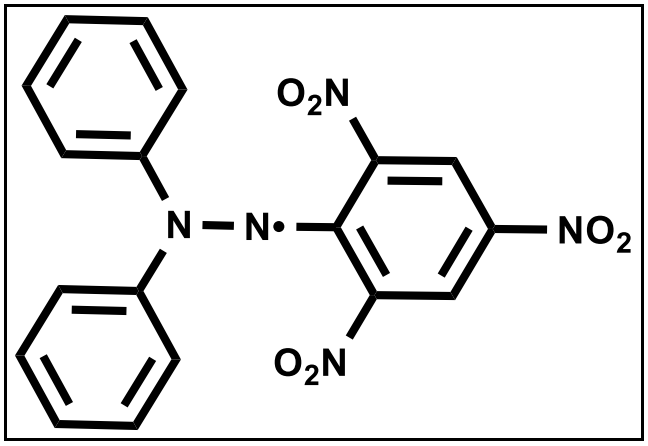
Bu sınıfın diğer ilginç bir molekülü 1960 yılında elde edilen Yang'ın biradikalidir [40]. Bu biradikal üçlü temel halde bulunur. Neredeyse spin yoğunluğunun %50'si merkez karbona bağlı üç karbon atomuna dağılmıştır. Böylece Yang'ın biradikali trimetilenmetanın delokalize türevi olarak sınıflandırılabilir [41]-[42].



Şekil 2.8: Yang'ın biradikali.

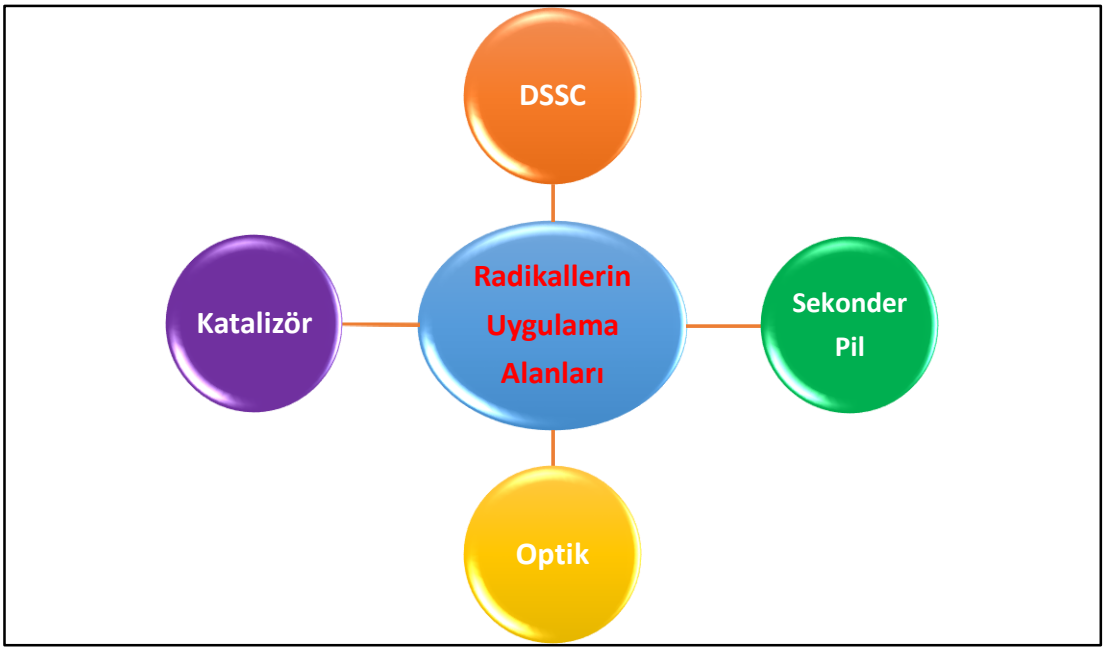
2.1.1.4. Hidrazil Radikali

Hidrazil radikalleri 1922'de Goldschmidt tarafından bulunmuştur [17]. Hidrazil radikallerinin çoğu kalıcı radikaller sınıfına girerken, sadece birkaçı kararlı olarak bilinir. Hidrazil radikallerinin en kararlı türevlerinden biri N,N´-Difenil-N´-pikrilhidrazil'dir (DPPH). DPPH'nin aşırı kararlılığı ve seçici reaktivitesinden dolayı, 1- EPR spektroskopisi için standart olarak, 2- polimer kimyasında elektron tutucu olarak, 3- antioksidantlarda indikatör olarak oldukça sık kullanılır [43]-[44].



Şekil 2.9: N,N´-Difenil-N´-pikrilhidrazil radikali.

2.1.2. Organik Radikallerin Kullanım Alanları



Şekil 2.10: Organik radikallerin bazı uygulama alanları.

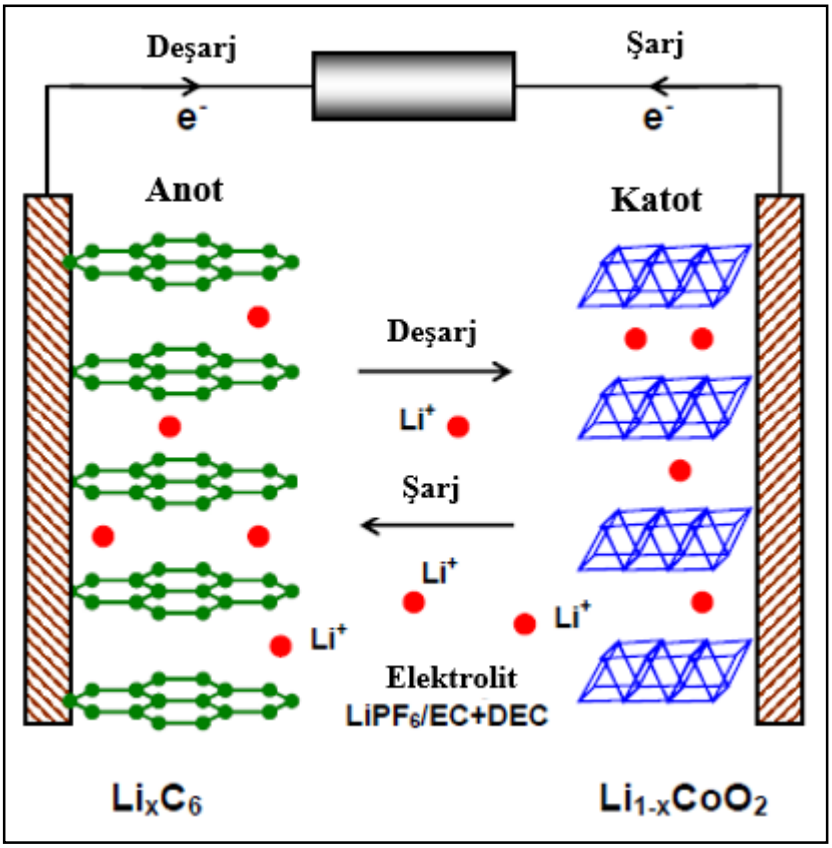
Organik radikaller, eşsiz yapısal ve elektronik özelliklerinden dolayı son 20 yılda hem temel hem de uygulama alanlarından doalyı araştırmacıların oldukça ilgisini çekmiştir [45]-[47]. Radikaller elektron alıcı veya verici ve redoks aktif merkez olarak hareket edebilir. Organik malzemeler, kolay işlenebilen, hafif, organik çözücülerde çözünen ve optik olarak şeffaf olması beklenir. Organik radikaller, katalizörler [48]-[49], organik alan etkili transistörler (OFETs) [50]-[52], sensörler [53], manyetik iletken malzemeler [54], boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri [55]-[56], kuantum mıknatısları [57] ve ikincil piller [58]-[59] gibi birçok uygulama alanında kullanılır. Ayrıca ligand olarak kullanılıp geçiş metalleri ile metal-organik kompleksler oluşturur ve ferromanyetizm, ferrimanyetizm ya da anti-ferromanyetizma özellikleri incelenmiştir [60]-[61].

2.1.2.1. Lityum İyon Piller

Pil, içinde bulunan aktif malzemenin indirgenip-yükseltgenmesi ile kimyasal enerjiyi depolayan ve depolanan bu enerjiyi istenildiğinde elektrik enerjisine dönüştüren cihaz olarak tanımlanır. Basit olarak indirgenme reaksiyonun olduğu

elektrot katot (pozitif elektrot), yükseltgenme reaksiyonun olduğu elektrot anot (negatif elektrot) ve elektrolitten oluşur [62]. Pillerin gerek duyulan voltaj ve kapasiteye ulaşması için seri veya paralel olarak birbirine bağlanması sonucu bataryalar elde edilir.

Piller çalışma prensibine göre birincil (1°, primer) ve ikincil (2°, sekonder) olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil piller, tekrar şarj edilebilme özelliğine sahip olmayan pillerdir, bir kez deşarj olup sonra atılırlar. Ucuz ve hafiftirler. İkincil piller, tekrar şarj edilebilen pillerdir. Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdükten sonra harici bir elektrik enerjisi uygulandığında elektrokimyasal işlem tersine zorlanır. Pil deşarj olurken, elektronlar anottan katoda doğru hareket eder ve anot yükseltgenir, şarj olurken ise tersi şekilde, elektronlar katottan anoda doğru akış gösterir ve yükseltgenme katotta gerçekleşir.



Şekil 2.11: İkincil pillerde şarj-deşarj gösterimi.

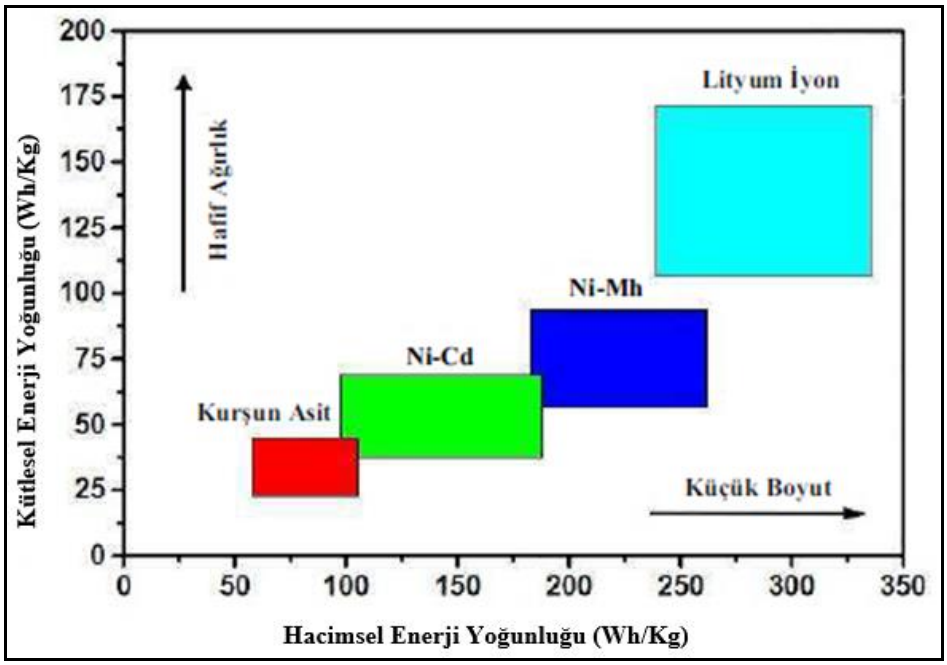
Birincil pillerin enerji yoğunluklarının yüksek olması ve şarj tutma yeteneğinin daha güçlü olmasına rağmen ikincil piller tekrar şarj edilebilme özelliğinin yanı sıra,

yüksek güç yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düşük sıcaklıklarda iyi performans gösterme özellikleri ile daha fazla uygulama alanında kullanılmaktadır [63].

Enerji yoğunluğu; deşarj sırasındaki enerji miktarına denir. Enerji/kütle (Wh/Kg) veya enerji/hacim (Wh/L) birimleri ile ifade edilir. Teorik enerji yoğunluğu (Wh/Kg), pilin gerilimi kadar sistemin kapasitesi olarak tanımlanır. Halbuki pildeki aktif olmayan elektrolit, akım taşıyıcıları gibi bileşenler enerji yoğunluğunun azalmasına sebep olur [64]. Şekil 2.12'de bazı şarj edilebilir pillerin enerji yoğunluğu karşılaştırılması verilmiştir [65].

Güç yoğunluğu; pile verilen veya pilden alınan enerjinin hızına denir, W ya da kW ile gösterilir. Spesifik güç (W/Kg), pilin gerilimi ile deşarj akımı (A/Kg) hızları çarpımına eşittir. Deşarj hızı C-oranı olarak da verilir. 1C, bir pilin kapasitesinin 1 saatte tamamen deşarj edilmesini sağlayan akımdır. 2C ise pilin kapasitesinin yarım saatte tamamen deşarj edilmesini sağlayan akımdır [66].

1991 yılında, Sony ve Asahi Kasei ilk ticari lityum iyon pilini piyasaya sürmüştür. Bu pilde, katot malzemesi olarak $LiCoO_2$ ve anot malzemesi olarak grafit kullanılmıştır. Lityum iyon piller, kurşun asit, Ni/Cd, Ni/MH gibi şarj edilebilir pil türlerine göre yüksek pil potansiyeli ve altı kata kadar daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Düşük sıcaklarda diğer ikincil pillere göre daha verimli çalışırlar. Başka bir avantajı ise, kullanılmadığı sürede boşalma hızının yavaş olmasıdır. Hiçbir akım çekilmeyen lityum iyon piller ayda ortalama %5 boşalırken, diğer ikincil piller ortalama %20-30 oranında boşalırlar. Bu sebeplerden dolayı ticari taşınabilir elektronik pil pazarına lityum iyon piller egemen olmuştur [67].



Şekil 2.12: İkincil pillerin kütlesel ve hacimsel enerji yoğunlukları karşılaştırması.

Lityum iyon piller; katot, anot, elektrolit ve separatör olmak üzere dört ana bileşenden oluşmaktadır. En çok kullanılan ticari negatif elektrot grafittir (LiC_6). Pozitif elektrotta ise genellikle üç malzeme tercih edilir; bir tabakalı oksit (örneğin $LiCoO_2$), bir polianyon (örneğin $LiFePO_4$) veya bir spinel (örneğin $LiMn_2O_4$). Lityum metali (alkali metal) neme karşı çok duyarlı olduğundan elektrolit seçimi önemlidir. Diğer ikincil pillerde kullanılan elektrolitler bu sistem için uygun değildir. Genellikle lityum tuzu ($LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$ vb.) içeren organik karbonat çözeltileri elektrolit olarak kullanılır. Separatör ise anot ile katot arasında doğrudan elektronik etkileşimi önleyip elektrotların birbiri arasında iyon transferini sağlar. Organik elektrolitlerin zayıf iyonik iletkenliği olduğundan dolayı separatör, lityum iyon pillerde daha ince ve mekanik olarak daha güçlü olmalıdır.

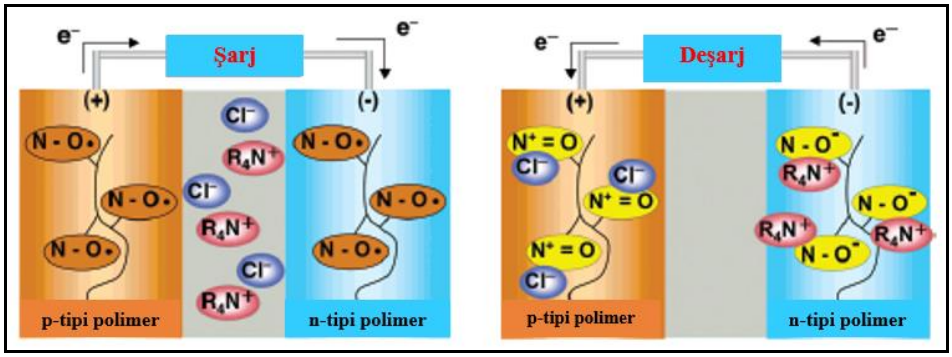
Lityum iyonları, şarj/deşarj esnasında sürekli olarak katot ile anot arasında gidip gelmektedir. Şarj esnasında lityum iyonları katottan anoda doğru hareket ederken, deşarj sırasında iyonlar tersi yönde hareket edip anottan katoda doğru ilerler. Dolayısıyla klasik lityum iyon pillerde şarj ve deşarj olaylarına eşlik eden bir kütle transferi söz konusudur. Bu durum pilin C kapasitesini sınırlar ve pil gereğinden hızlı şarj veya deşarj edildiğinde aşırı olarak ısınır.

Lityum iyon piller yüksek sıcaklıklarda veya aşırı şarj edilmesi durumunda, şarj edilmiş katotlar oksijen gazı salınımı ile bozunabilir. Katotun bozulmaması için

koruyucu bir devreye ihtiyaç vardır ve elektrot materyalleri pahalıdır. Tersinir iyon değişimi yavaş olmasıyla beraber kapasite kaybı yaşanmaktadır. Lityum iyon pillerindeki bu dezavantajları giderebilmek için yeni katot aktif yapıların araştırma geliştirme faaliyetleri büyük bir hızla devam etmektedir.

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin inorganik katot aktif maddelerine alternatif bir diğer bir sınıfı, iletken, redoks aktif ve kararlı radikal polimerlerdir [68]. Nitroksit gibi organik kararlı radikalleri taşıyan polimerler nispeten yüksek deşarj gerilimi (4.3V vs Li/Li+), akımı ve gravimetrik kapasiteleri nedeniyle Li iyon bataryalar için katot adayı olarak oldukça ilgi çekicidir [11]. Polimerik elektro-aktif maddeler şarj edilebilir lityum iyon pillerde halen kullanılmakta olan inorganik malzemelere göre hafiflik, ayarlanabilir redoks potansiyeli gösterebilmeleri, plastiklik nedeniyle mekanik esneklik, çok hızlı elektrokimyasal reaksiyon vermeleri nedeniyle yüksek güç yoğunluğu ve kolay işlenebilme gibi birçok avantaja sahiptir [69].

2.1.2.2. Organik Radikal Piller



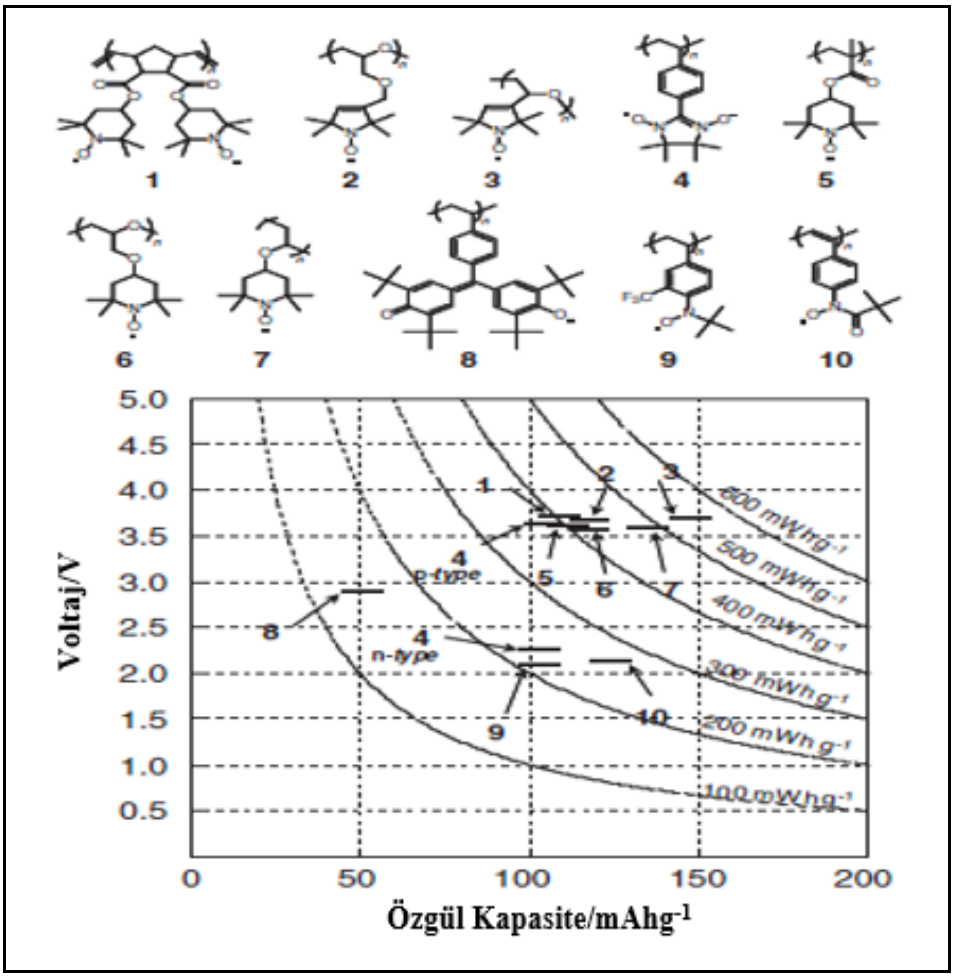
Şekil 2.13: Organik pilin radikal polimer katot elektrotu.

Organik radikallerin en çok çalışılan uygulamalarından biride ikincil pillerde hem katot hem de anot malzemesi olarak kullanılmasıdır. Organik radikallerin üstün elektrokimyasal özelliklerinden dolayı tekrar şarj edilebilir piller için elektrot malzemesi olarak onları ideal bir aday yapar. Nitroksit ve fenoksil radikalleri sırasıyla p-tipi ve n-tipi elektrot malzemesi olarak kullanılırken, nitronil nitroksit tüm organik bataryaların hazırlanabilmesi için ambipolar malzeme olarak hizmet edebilir [70]. Son zamanlarda Li-iyon pillerin üstün döngüsel kararlığı ve şarj-deşarj kapasitesinin mükemmelliği ile organik radikal veya organik radikal polimer esaslı piller ilgi çekici olmuştur [71]-[73].

Trifenilmetil, fenoksil, hidrazil gibi birçok kararlı radikal tür olmasına rağmen kararlı azot oksit radikaller birim molekül başına taşıdığı elektron sayısının veya diğer bir deyişle teorik kapasitesinin fazla olması ve radikalin döngüsel kararlılığı nedeniyle diğer radikallere göre pil uygulamalarında daha çok tercih edilir. Bir radikal katot veya anot malzemesinin teorik kapasitesi 1 eşitliği kullanılarak hesaplanır. Teorik kapasite,

$$C\ (\frac{\mathrm{mAh}}{\mathrm{g}}) = \frac{96485\times \mathrm{R}}{\mathrm{Ma}\times 3600} \tag{2.1}$$

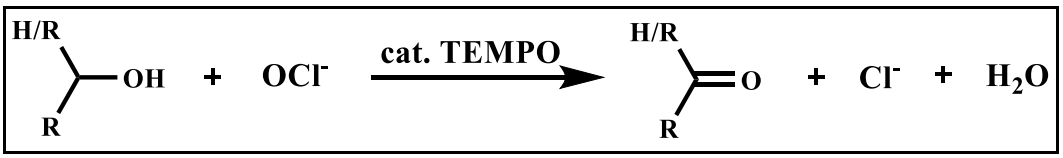
denklemiyle hesaplanır. Şekil 2.14'te bazı radikaller ve bu radikallerin teorik kapasite grafiği verilmiştir (11). Şekil 2.14'ten de anlaşılacağı üzere azot oksit radikalleri daha yüksek teorik kapasiteye sahiptir.



Şekil 2.14: Kararlı azot-oksit radikali içeren organik polimerler ve bu polimerlerin teorik kapasiteleri.

2.1.2.3. Katalizörler

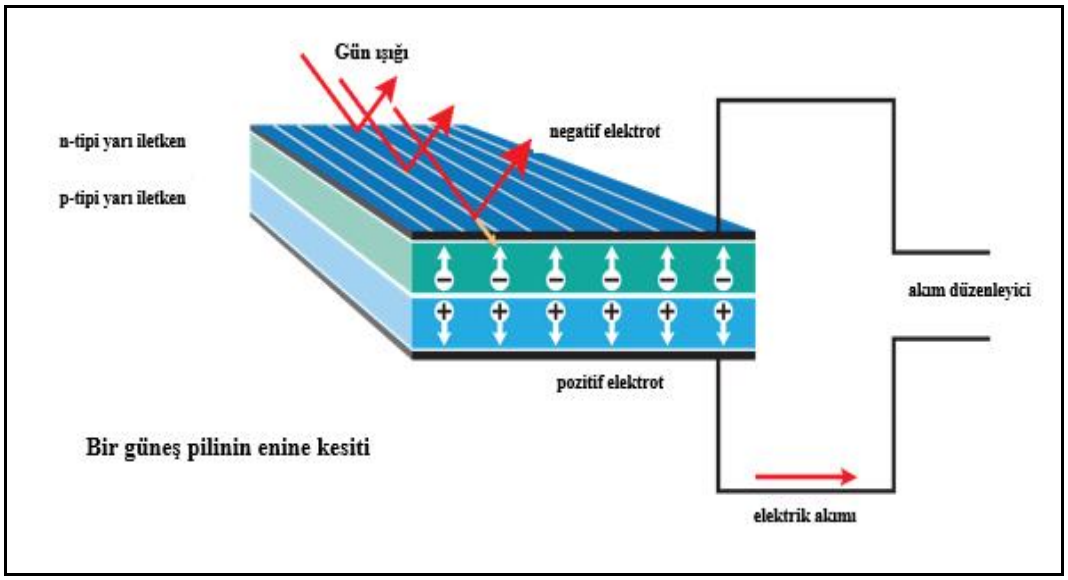
Nitroksit radikalleri, endüstriyel uygulamaların pek çok alkol yükseltgeme reaksiyonlarında kimyasal/stereo seçici organik katalizör olduğu bulunmuştur. Nitroksit kataliz reaksiyonları primer alkollerin aldehit veya karboksilik asitlere, sekonder alkollerin ketonlara yükseltgenmesinde kullanılır [49].



Şekil 2.15: Alkollerin yükseltgenmesi için TEMPO katalizörü kullanımı.

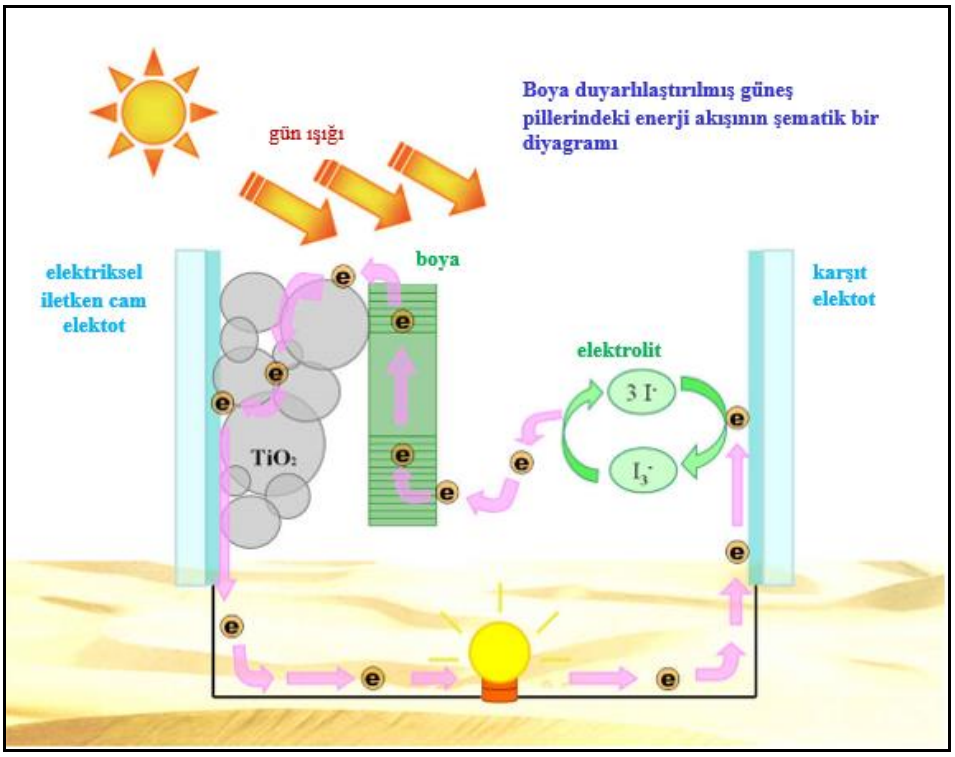
2.1.2.4. Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pilleri

Güneşten gelen ışığı organik molekül tabakası ile absorbe eden ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlara güneş pilleri veya fotovoltaik piller denir. Bu açıdan bakıldığında güneş hücreleri de yakıt hücreleri gibi ikincil piller olarak sınıflandırılabilir. Fotovoltaik hücrelerin birçok çeşidi olmasına rağmen (silikon yarı iletken, inorganik-organik hibrit, organik yarı iletken, quantum dot vb.) temel olarak güneş ışınlarından gelen fotonların özel yapılı maddenin elektronlarını uyarması sonucu elektrik akımı eldesi prensibine dayalı olarak çalışır. Bu anlamda yüksek verimli fotovoltaik hücreler; silikonun katkılanmasıyla elde edilen p- ve n-tipi yarı iletken tabakalar arasında elektron akışı ile çalışan inorganik silikon tabanlı teknolojidir. Bu teknoloji ile üretilen güneş pillerinin hem hücre hem de modül olarak özel teknikler gerektiren üretim süreçleri nedeniyle maliyeti yüksek iken verim ~%40 civarına ulaşmıştır [74].



Şekil 2.16: Silikon tipi fotovoltaik hücre yapısı.

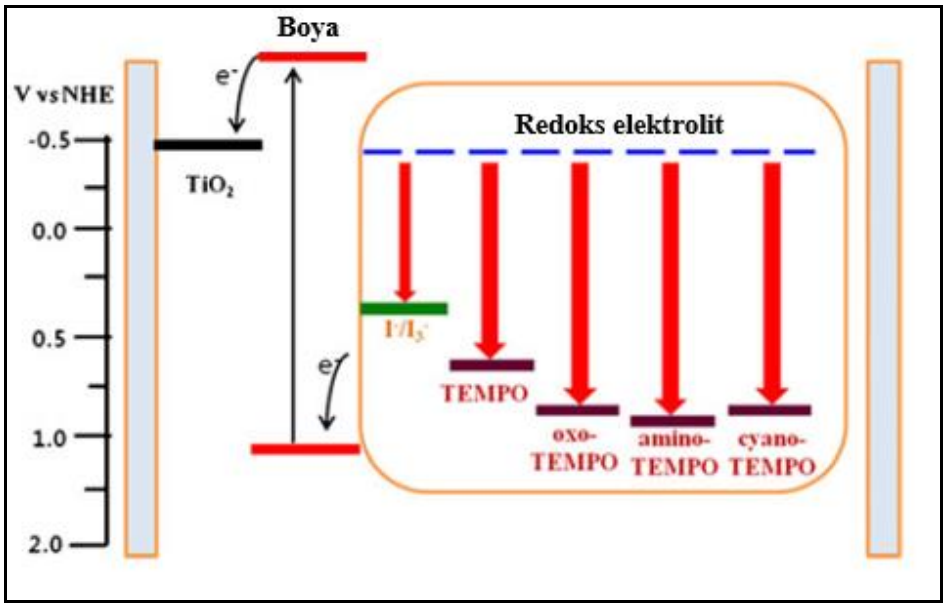
Organik fotovoltaik (OPV) teknolojisi alanında birçok araştırma yapılmasına rağmen verim açısından inorganik silikon tabanlı fotovoltaik hücre verimlerine yaklaşmak pek mümkün olmamıştır [75]. Günümüzde kullanılan inorganik silisyum tabanlı güneş pilleri, inorganik yarıiletkenlerin (Si, Ga, As v.b.) yüksek vakumu, çeşitli fotolitografik işlem basamakları, yüksek işlem sıcaklıkları gerektirmesinden kaynaklanan yüksek üretim maliyetine sahip olması, bu pillerin geniş bir alanda kullanılmasını engellemektedir. 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından ortaya atılan boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri (DSSC), bir bitkinin fotosentez yapmasına benzer çalışma prensibiyle, kolay üretimi ve çok düşük maliyeti gibi avantajlarıyla ilgi çekici bir fotovoltaik hücre çeşidi olmuştur [76].



Şekil 2.17: Boya duyarlılaştırılmış fotovoltaik hücre yapısı.

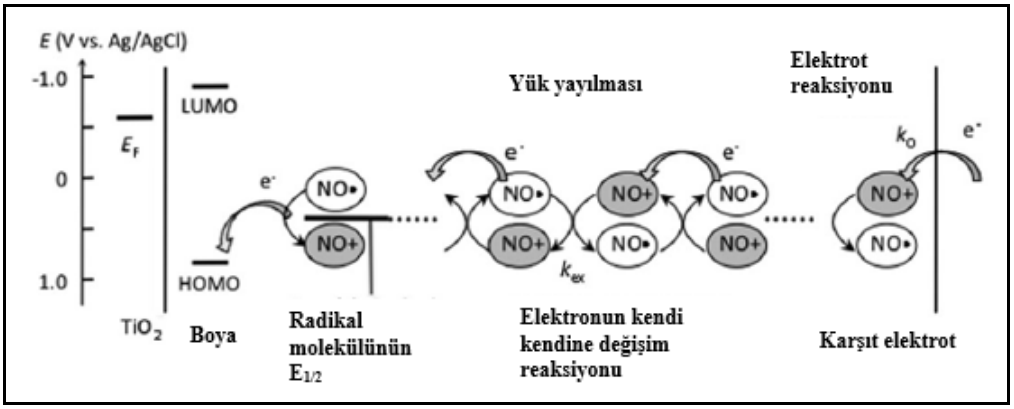
Tipik bir DSSC de ışığa duyarlı boya molekülünden ışık uyarımı (Dye*) ile koparılan elektronun TiO_2'in değerlik tabakasına girmesi sağlanır (Şekil 2.17) (TiO_2+e^-/Dye^+). Elektronunu kaybederek yükseltgenen boya molekülü (Dye^+) ise asetonitril çözeltisinde dengede olan iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftinin I^- bileşeni tarafından indirgenirken dış devreden sağlanan elektronlar da redoks çifti ile temasta olan karşıt elektrot ile denge haline geri getirilir(I_3-+2e^-=3I^-). Bu işlem sırasında I^- anyonu çözeltide difüzyon ile yük taşıyıcı olarak rol almaktadır. Dolayısıyla DSSC'de akım üretimi için TiO_2-Dye ve redoks çifti ara yüzündeki şarj ayrımı ve çözeltinin şarj taşıma hızı oldukça önemlidir [6].

I^-/I_3^- redoks çiftinin TiO_2 fermi enerji düzeyi ve Dye (~1V vs NHE) ile uyumsuz redoks potansiyeli (~0.4V vs. NHE) (Şekil 2.18), halojenlere has özelliğinden dolayı karşıt elektrotun korozyonuna sebep olması ve artan konsantrasyon ile boya molekülünden daha yüksek derecede görünür bölge absorbsiyonu gibi önemli birçok dezavantajları vardır [77].



Şekil 2.18: NHE elektroda karşı bazı yarı iletken oksit moleküllerinin enerji seviye aralıkları ile elektrolitlerin redoks potansiyel grafiği.

Azot oksit radikallerinin bu teknolojide en büyük avantajlarından biri I^-/I_3^- redoks çifti ile ışığa duyarlı boya molekülünün HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki potansiyel fark uyumsuzluğunun kimyasal modifikasyonla değiştirilebilmesidir (Şekil 2.18) [78]. Ayrıca kararlı azot oksit radikallerinin çok hızlı indirgenme-yükseltgenmeleri nedeniyle dış devreden karşıt elektroda sağlanan elektronların, çok hızlı bir şekilde ışığa duyarlı boya molekülünün rejenere etmesi de sistem performansının artırılması açısından oldukça önemlidir (Şekil 2.19) [56].



Şekil 2.19: Kararlı N-O radikallerinin bir DSSC de elektron transfer mekanizması.

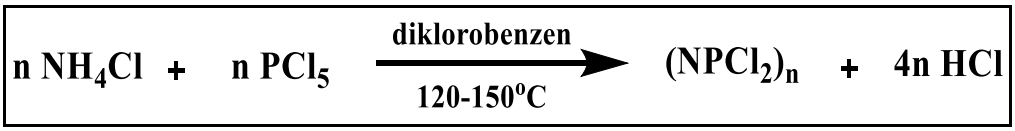
Bir DSSC'de katı, sıvı veya jel elektrolit kullanılabilir. Sıvı elektrolitler DSSC çalışmasında çözücü kaybı ile çevre kirliliğine sebep olur. Ayrıca elektrolit

konsantrasyonun azalması çalışma kinetiğini olumsuz etkiler. Katı elektrolit kullanımında ise elektrotlar arasında düzgün homojen bir temas sağlanamamıştır [79]. Jel elektrolit ise bu problemlere çözüm olabilecek türdür. Jel elektrolitlerin kullanılmasıyla hazırlanan DSSC'lerde verim daha fazla artmıştır [80]. Etilenglikol türevi polifosfazenlerin (MEEP); lityum iyon bataryalarda polimer elektrolit, yakıt hücrelerinde katalizör bağlayıcı ve gaz difüzyon tabakası olarak kullanılmıştır [14]. Ayrıca etilen glikol türevi fosfazen bileşiklerinin DSSC'lerde I^-/I_3^- redoks çifti ve farklı nano yapılı TiO_2-Dye yüzeyleri arasında şarj ayrımını sağlamak için ara yüz olarak [15] ve bu bileşiklerin bazı karbonat bileşikleri ile jel elektrolit olarak kullanılmıştır [81].

Fosfazen bileşiklerinin inorganik ana zincirleri, organik alternatiflerine göre (örn; poliasetilen) görünür bölge absorbsiyonu yapmazlar ve yalıtkan özelliktedirler. Bu nedenle de fotovoltaik hücrelerde kullanım açısından oldukça ilgi çekici moleküllerdir. Diğer yandan lineer fosfazen türevlerinin (polifosfazenler) elde edilmesi sırasında organik alternatiflerinin sentezi için kullanılan radikalik polimerizasyon yöntemleri kullanılmaz ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizması organik polimerlerinkinden farklıdır. Fosfazen bileşiklerinin ana zincirleri radikallere, oksidasyon ve indirgenmeye karşı oldukça dayanıklıdır [14].

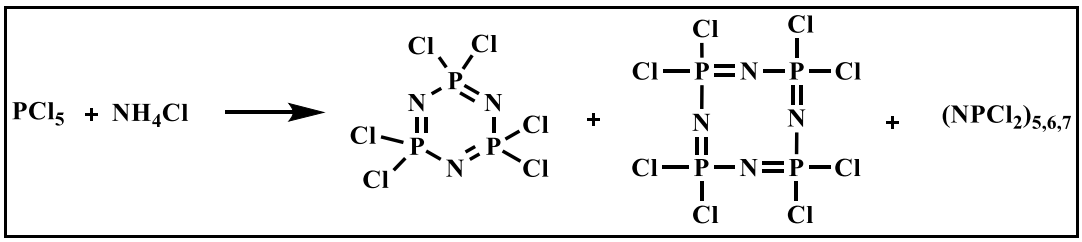
2.2. Polifosfazenler

1834 yılında Rose, Wohler, Liebig tarafından, amonyumklorür (NH_4Cl) ve fosforpentaklorür (PCl_5) reaksiyonu sonucu Fosfazenlerin ilk bileşiği olan hekzaklorosiklotrifosfazen sentezlenmiştir [82]-[83]. Fakat bu bileşiğin yapısı o yıllarda tam olarak açıklanamamıştır. 19. Yüzyılın sonlarına doğru, Gerhardt, Laurent, Gladstone- Holmes ve Wichelhaus, buhar yoğunluk ölçümlerinden faydalanarak, hekzaklorosiklotrifosfazeni $(NPCl_2)_3$ izole etmiş, yapısını aydınlatmış ve molekül ağırlığını bulmuşlardır [84]-[85]. Halkalı $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ bileşiklerinin sentezi 1924'te Schenck ve Römer'in, NH_4Cl ve PCl_5 reaksiyonundan bu bileşikleri yüksek verimle elde etmesiyle günümüzde de kullanılmaya devam etmektedir [86].



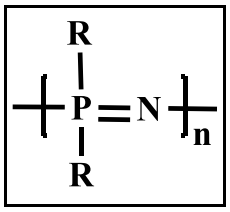
Şekil 2.20: Halkalı fosfazenlerin sentezi.

Stokes, 1895-1898 yılları arasındaki çalışmalarıyla n=4-7 arasında olan fosfazenleri $(NPCl_2)_n$ saflaştırmış, bunların halkalı yapıda olduklarını ve ısıtıldıklarında elastomerik polimerlere dönüştüğünü bulmuştur. Bu malzeme inorganik kauçuk olarak da bilinmektedir. [87].



Şekil 2.21: $(NPCl_2)_n$ (n=3-7) yapıları.

Polifosfazen molekülü, birbirini takip eden fosfor ve azot atomlarından oluşur ve her bir fosfor atomuna iki tane sübstitüe grup bağlanmıştır. Polifosfazen molekülünün molekül ağırlığı genellikle yüksektir, çoğu örneğinde on beş bin (n=15000) veya daha fazla tekrar eden birim bulunur.



Şekil 2.22: Lineer polifosfazenlerin genel gösterimi.

Günümüze kadar binlerce polifosfazen türevi sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bu açıdan polifosfazenler en fazla ve en çok çeşit inorganik-organik polimer olarak sınıflandırılabilir. Bu çeşitliliğin sebebi fosfazen iskeletine birçok farklı grubun basit nükleofilik reaksiyonlarla bağlanabilmesinden kaynaklanmaktadır.

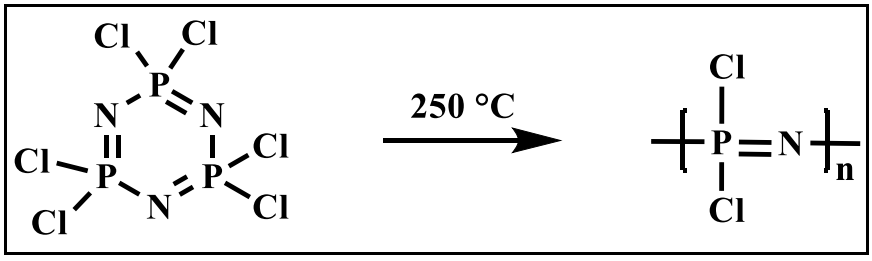
Farklı yan grupların bağlanmasıyla oluşturulan özelliklerin aralığı diğer tüm polimer sistemlerinden daha geniştir. Böylelikle, polifosfazenler, elastomer, biyomalzeme, polimerik ilaçlar, hidrojeller, sıvı kristal malzemeler, yanmaz lifler veya

yarı iletkenler olarak çeşitlendirilebilir. Bu çeşitlilik; 1-halka açılma polimerizasyonu, 2- makro moleküllerin sübstitüsyon reaksiyonları ve 3- kondenzasyon reaksiyonları ile polimerleştirme metotları kullanılarak elde edilir [88].

2.2.1. Polifosfazenlerin Sentez Yöntemleri

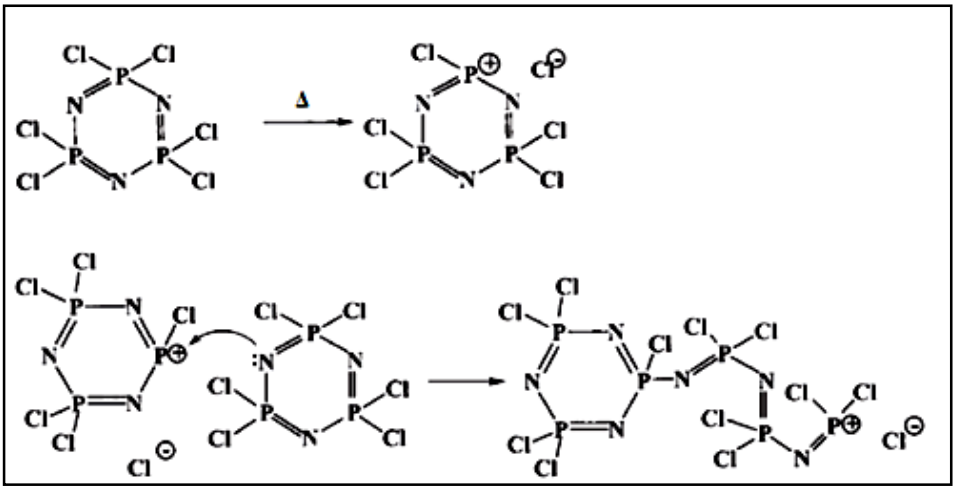
2.2.1.1. Halka Açılma Polimerizasyonu

Poli(organofosfazen) sentezi için temel metot, reaktivitesi yüksek polimerik poli(dikloro)fosfazen ara ürünü üzerinden gerçekleştirilen makromoleküler yer değiştirme reaksiyonu yoluyladır. Makromolekül ara ürünü halka açılma polimerizasyonu ile yapılır. Hekzaklorosiklotrifosfazen 230 ile 300 °C arasında havası boşaltılmış cam bir tüp ya da reaktörde ısıtıldığı zaman polimerleşir ve şeffaf kauçuk elde edilir. Bu polimer poli(diklorofosfazen) olarak adlandırılır ve inorganik kauçuk olarak bilinir.



Şekil 2.23: Trimerin halka açılma polimerizasyonu.

Bu polimerizasyon mekanizması için tartışmalar hala devam etmekle birlikte polimerizasyon reaksiyonunun halkalı yapının ısıtılmasıyla fosfor-klor bağının iyonlaşması sonucu fosfazenyum iyonu oluşumuyla başladığı görüşü yaygındır. İyonlaşan tür, iyonik bir başlatıcı gibi davranarak başka bir halkada bulunan azot atomuna atak eder ve zincir büyüme reaksiyonunu başlatır. Ayrıca eser miktarda su varlığının polimerizasyon hızını artırdığı ve az miktarda nem veya protonik reaktiflerin katalitik etki yaptığı bilinmektedir [89].



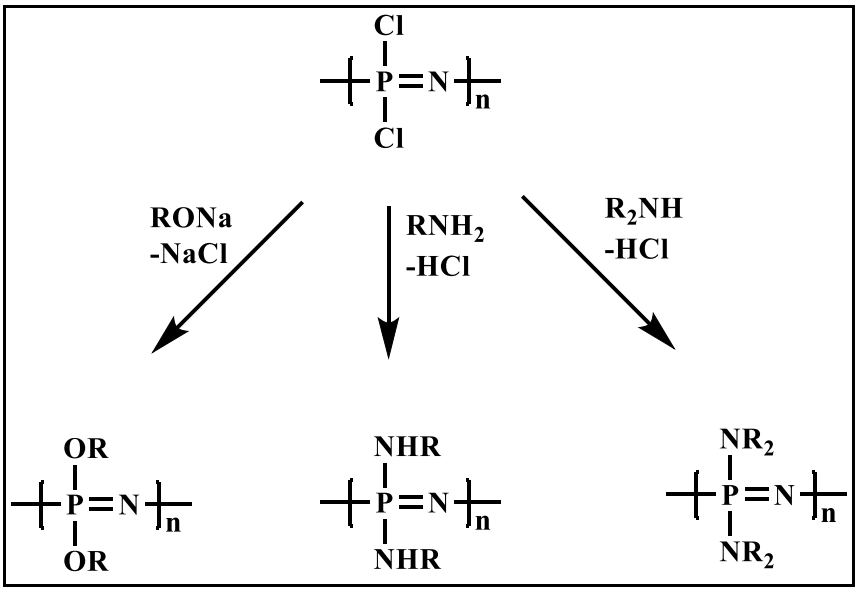
Şekil 2.24: Trimer üzerinde iyon oluşumu.

Gelişigüzel koşullar altında gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında çapraz bağlı ürünler oluşur. Çapraz bağlı polimer organik solventlerde sadece şişer, çözünmez. 350°C'nin üzerinde termal bozunmaya belirgin bir direnç gösterir.

Poli(diflorofosfazen) de, trimerin ($N_3P_3F_6$) halka açılma polimerizasyonu ile elde edilebilir [90].

2.2.1.2. Makromoleküler Sübstitüsyon

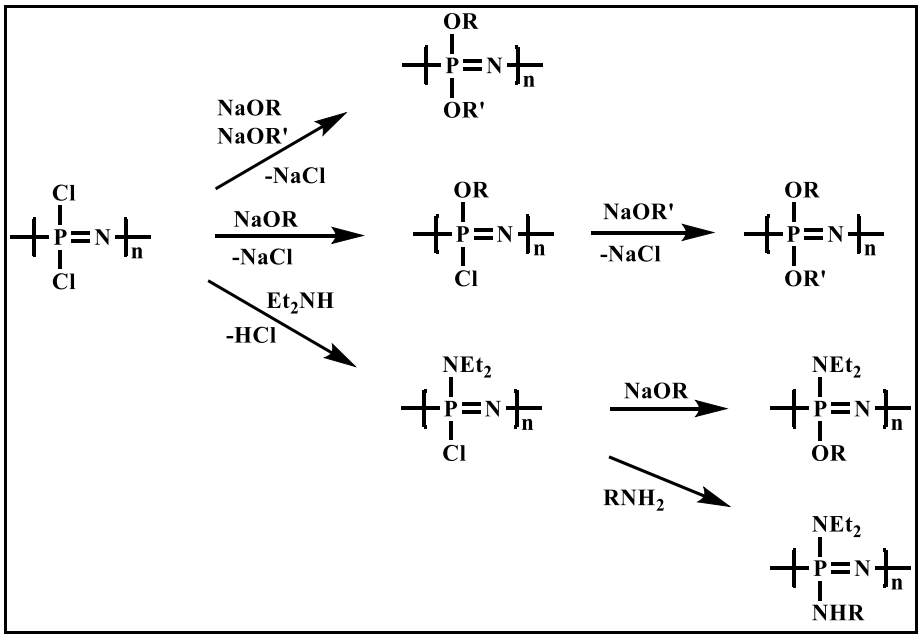
Organik yüksek polimerler üzerine sübstitüsyon çalışmaları post modifikasyon olarak adlandırılır ve yan grupların düşük reaktivitesinden dolayı sıklıkla hayal kırıklığına sebep olur. Bununla birlikte yüksek reaktiviteye sahip P-Cl veya P-F bağının makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonları genellikle hızlı ve başarılıdır. Böylece, çapraz bağlı olmayan poli(diklorofosfazen), alkoksit, ariloksit veya aminlerin çözeltileriyle muamele edildiğinde kolayca halojen grubu yer değiştirir. Organolityum gibi reaktifler, poli(diflorofosfazen)deki flor atomları ile alkil veya aril gruplarıyla yer değiştirebilir, fakat bu durum zincir bölünmelerine sebep olur.



Şekil 2.25: Poli(dikloro)fosfazen makromolekülünün monolitik sübstitüsyon reaksiyonları.

Poli(diklorofosfazen) makromolekülünde bulunan yaklaşık 30000 klor atomu sübstitüsyon reaksiyonuyla yer değiştirmesi çok önemli bir özelliktir. Bu yer değiştirmede yan grup kopması kanıtlanmamıştır.

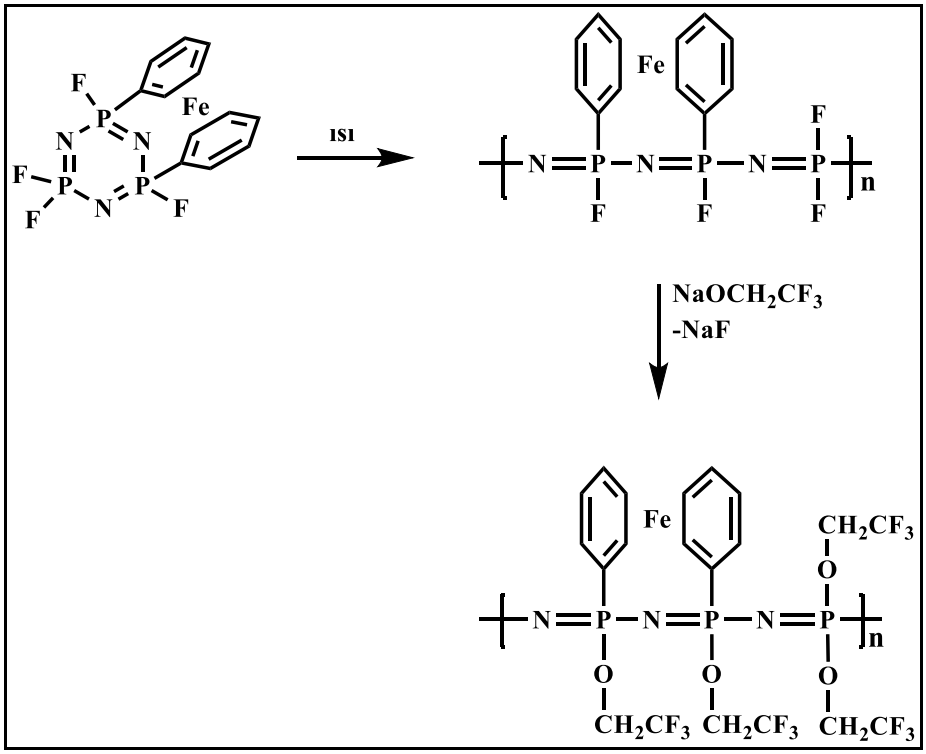
Makromolekülde klor atomları tek bir nükleofil ile yer değiştirebileceği (monolitik) gibi farklı nükleofillerle de yer değiştirebilir. Böylelikle farklı özellikte çeşitli polifosfazen türevleri hazırlanabilir.



Şekil 2.26: Poli(dikloro)fosfazen makromolekülünün fonksiyonlandırılması.

Poli(diklorofosfazen) üzerinde 250'den fazla farklı reaktifle yan grup çeşitliliği elde edilmiştir. Bu çeşitlilikte lineer alkoksitler, floralkoksitler, aromatik ariloksitler, aromatik azo bileşikleri, steroitler, aromatik ve alifatik aminler, amino asitler, çeşitli organometalik gruplar kullanılmıştır. Dahası bu yan grupların birçoğu da sübstitüsyon reaksiyonundan sonra tekrar türevlendirilebilir.

Makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonlarına benzer olarak, halkalı trimer türevindeki halojen grupları organik veya organometalik gruplarla yer değiştirilmesinden hazırlanan halkalı fosfazen türevleri polimerleştirilerek farklı özelliklerde polifosfazenler hazırlanabilir. Fakat bu durumda polimerizasyon koşullarının yeniden belirlenmesine ihtiyaç vardır.



Şekil 2.27: Fonksiyonlandırılmış trimer halkasının polimerizasyonu.

2.2.1.3. Kondenzasyon Reaksiyonları

Fosforaniminin kondenzasyon polimerizasyon tekniği temel alınarak geliştirilen alternatif metottur. Genel formülleri, $Me_3SiN{=}PR_3$'dir ve R grubu halojen veya bir organik grup olabilir.

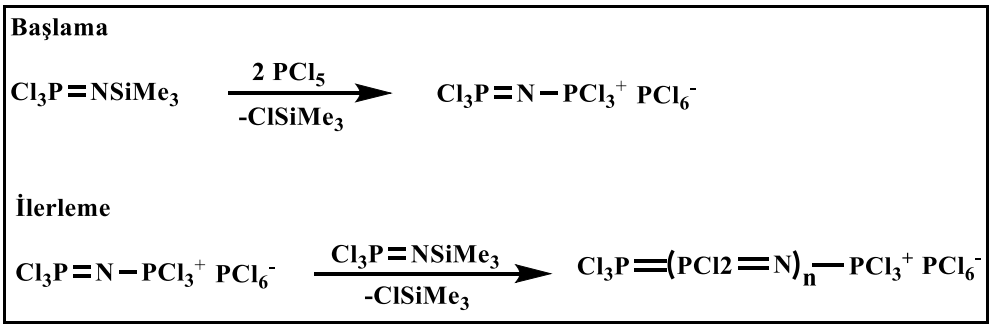
Şekil 2.28: Me_3SiNPR_3'ten kondenzasyon reaksiyonu ile polimer sentezi.

Bu prosesin dört farklı varyasyonu geliştirilmiştir, bunlar;

- Oda sıcaklığında yaşayan katyonik polimerizasyon,
- Yüksek sıcaklıkta katalizörsüz reaksiyon,
- Orta sıcaklıkta anyonik polimerizasyon,
- Azit bozunması yoluyla, şeklindedir.

2.2.1.3.1. Yaşayan Katyonik Polimerizasyon

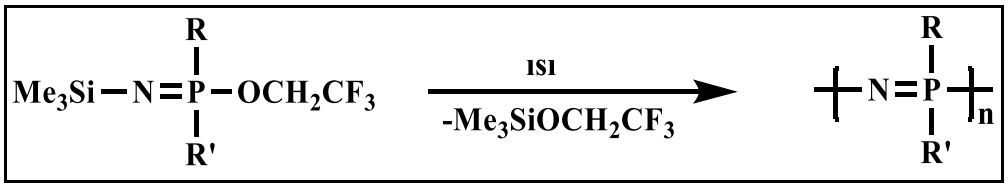
Fosforaniminin oda koşullarında, eser miktarda PCl_5'in çözeltisi ya da susuz ortamda ilavesi ile meydana getirilen yaşayan polimerizasyon metodudur (Şekil 2.29). Bu teknikle direk organofosfazenler elde edilebilmesine rağmen genellikle makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonu için poli(diklorofosfazen) sentezinde kullanılır. Polimer zincirinin uzunluğu, monomerin başlatıcı ile orantısıyla kontrol edilebildiği için trimerin halka açılma polimerizasyonundan farklılık gösterir ve molekül ağırlığı dağılımı dardır. Belki de en önemli avantajı telekelik polifosfazen oluşumudur. Organik telekelik polimer ile fosfazen-organik blok kopolimerini fonksiyonlandırılmış son grup ile birbirine birleştirebilir. Böylece polistiren, poli(etilen oksit) ve hatta poli(dimetilsiloksan) ile polifosfazenin blok kopolimerleri sentezlenebilmiştir.



Şekil 2.29: Yaşayan katyonik polimerizasyon mekanizması.

2.2.1.3.2. Termal Polimerizasyon

İkinci yaklaşım olarak, organofosforanimin molekülünün sıcaklıkla uyarılıp, $Me_3SiOCH_2CF_3$ grubu ayrılarak polimerizasyonun başlamasını içerir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30: Organofosforanimin'den polimer sentezi.

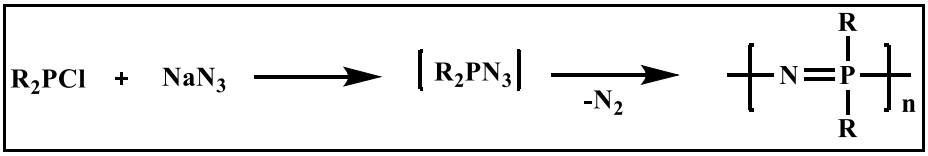
Bu metot makromolekül sübstitüsyon basamağı olmadan direk olarak poli(organofosfazen) oluşmasını sağlar. Poli(diklorofosfazen)'in sübstitüsyonu ile sentezlenmesi zor olabilecek polimerler bu metot ile elde edilir.

2.2.1.3.3. Anyonik Polimerizasyon

Polifosfazenlerin sentezinde kullanılan üçüncü yaklaşım ikinci yaklaşımdan faydalanılarak bulunmuştur. Burada, yüksek sıcaklığa çıkmak yerine Bu_4NF gibi anyonik bir başlatıcı yardımıyla düşük sıcaklarda yaşayan bir polimer elde edilir. Bu metot alkoksi sübstitüe fosfazen polimerlerinde kullanılır.

2.2.1.3.4. Azit Bozulması Yoluyla

Fosfinus azitten azotun ayrılmasını içeren bu metot diğer kondenzasyon metotlarından tamamiyle farklıdır. Bu monomerler, patlayıcı oldukları için saf olarak asla elde edilmemelidir fakat çözelti içerisinde çok dikkatli hazırlanıp, kullanılırsa poli(arilfosfazen) elde edilmesini sağlar.



Şekil 2.31: Azit bozulması ile polifosfazen sentezi.

2.2.2. Polifosfazenlerin Yapısal Özellikleri

Polifosfazenlerin ana iskeletin elektronik yapısı günümüzde hala tartışılmaktadır. Eğer polifosfazen için normal kovalent iskeleti varsayılırsa, ana zincirdeki her bir azot atomundan üç, her bir fosfor atomundan bir tane elektron geldiği hesaba katılmalıdır. Bu molekülün bazlığı ve koordinasyon yeteneği iskelet üzerindeki azot atomunun ortaklaşmamış elektron çiftinden kaynaklanmaktadır. Azot atomu üzerinde kalan bir tane elektron ile fosfor atomu üzerindeki bir elektron da, azotun p-orbitali ile fosforun d-orbitalinin üst üste çakışması ile π-sistemi meydana gelir. Bu bağların serbest burulmasına izin verilirken, omurga bağlarını güçlendirir. Buna ek olarak d-p orbitallerinin örtüşmesi P-N bağları arasında dönmelere neden olurken bağların dönme eşiği, pπ-pπ çift bağ bulunduran organik polimerlere göre düşük olduğu deneysel ölçümlerle saptanmıştır. Buna göre bu değer bağ başına 0.1 kcal'den azdır [91].

Polifosfazen yapısını aydınlatmak için Craig ve Paddock tarafından 1958 yılında fosforların d_{xz} orbitalleri ile azot atomlarının p_z orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüştüklerini ve bu örtüşme sonucu dπ-pπ sistemi meydana geldiği önerilmiştir [92]. Bundan 2 yıl sonra Dewar tarafından fosforun d_{xz} ve d_{yz} atomik orbitallerinin ikisi birden azotun p_z orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluşturduklarını ileri sürmüştür. "Ada" modeli olarak bilinen, azot atomunun sp^2 hibrit orbitallerinin, fosfor atomunun d_{xy} ve d_{x2-y2} orbitalleri ile örtüşmesi sonucu düzlem içinde π etkileşimlerinin oluşması ile fosfazen yapısı açıklanmaya çalışılmıştır [93]. Bu model, π bağlarının azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olduğunu ve fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğunu düşürdüğünü göstermiştir. Ada modeli deneysel [94] ve teorik [95] çalışmalar ile desteklenmiştir. Doggett'in teorik çalışmaları sonucu Craig ve Paddock'un delokalize modelinin ve Dewar'ın üç merkezli P-N-P modelinin temelde aynı olduğunu ancak parametre seçimlerinin aynı olmadığını bildirmiştir [96]. Sonuç olarak elektron delokalizasyonu organik yapılardaki pπ-pπ etkileşiminde orbitallerin uygun simetride örtüşmesinden ileri geldiği fakat fosfazen yapılarında dπ-pπ sisteminde d-p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediğinden elektron delokalizasyonun yeterince sağlanamadığı sonucuna ulaşılabilir. Bu model, polifosfazenlerin neden renkli olmadığını ve elektriksel olarak yalıtkan olduğunu açıklamaktadır.

2.2.3. Polifosfazenlerin Kullanım Alanları

İnorganik polimerlerin önemli bir sınıfını polifosfazenler meydana getirir. Polifosfazenlerin basit nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarıyla istenilen fiziksel ve kimyasal özellikler, sübstitüe edilen gruplarla ayarlanabilmektedir. Bundan dolayı polifosfazenler birçok uygulama alanına sahiptir. Bunlar genel olarak:

- Lityum iyon piller [97]
- Proton iletken membran [98]
- Boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri [99]
- Biyomedikal uygulamalar [100]
- Optik malzemeler [101]
- Sıvı kristal [102]
- Elektrolüminesans polimerler [103]
- İletken polimerler [104] olarak sıralanabilir.

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	**Üretici Firma**	**Katalog No**	**Özelliği**
Phosphonitrilic chloride (trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98,0 %
Tetrahydrofuran (THF)	Merck	1.08114	Sentez için, > 99,0 %
1,4-Dioxane	Merck	103132	Sentez için, > 99,0 %
n-Hexane	Merck	104368	Sentez için, > 99,0 %
Ethanol	Merck	100983	Sentez için, > 99,0 %
Benzene	S. Aldrich	401765	Sentez için, > 99,0 %
Toluene	S. Aldrich	244511	Sentez için, > 99,0 %
Sodium hydride dry	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
4-Hydroxy TEMPO	S. Aldrich	176141	Sentez için, 97 %
Diethylene glycol monomethyl ether	S. Aldrich	579548	Sentez için, > 99,0 %
Triethylene glycol monomethyl ether	S. Aldrich	317292	Sentez için, 95 %
4-Bromophenol	S. Aldrich	B75808	Sentez için, 99 %
3,5-Dibromophenol	S. Aldrich	646105	Sentez için, 97 %
tert-Butyllithium solution 1.7 M in pentane	S. Aldrich	186198	Sentez için
n- Butyllithium solution 2.5 M in hexane	S. Aldrich	230707	Sentez için
2-Methyl-2-nitroso propane dimer	S. Aldrich	180262	Sentez için, ≥ 98,0 %
Ammonium chloride	Merck	101145	Sentez için, > 99,0 %
Silver(I) oxide	Alfa Aesar	11407	Sentez için, > 99,0 %
Lead(IV) oxide	S. Aldrich	237140	Sentez için, ≥ 97,0 %
Potassium carbonate	Merck	104924	Sentez için, > 99,0 %
Dialysis membrane	VWR	2004859-78	Saflaştırma (cut off: 2000)

Acetonitrile	S. Aldrich	271004	CV Analizi için, ≥99,0 %
Silver nitrate	S. Aldrich	209139	CV Analizi için, ≥99,0 %
Tetra-n-butylammonium tetrafluoro borate	Alfa Aesar	A17494	CV Analizi için, 98,0
Titanium(IV) oxide	S. Aldrich	637254	Güneş hücresi için, 99,7 %
D149 Dye	S. Aldrich	736015	Güneş hücresi için, 98,0 %
D205 Dye	S. Aldrich	745618	Güneş hücresi için, 97,0 %
Z907 Dye	S. Aldrich	703168	Güneş hücresi için, 95,0 %
Chloroform-D_1	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
DMSO-D_6	S. Aldrich	113364	NMR Analizi için, 99.0 %
D_2O	Merck	103428	NMR Analizi için, 99.9 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	**Modeli**	**Bulunduğu Yer**
NMR	Varian 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
CV	IVIUM-XR^e	GTÜ
DSC	Mettler Toledo DSC822^e	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTÜ
ESR	Bruker 9.8 GHz	GTÜ
UV-Vis	Oceanview	GTÜ

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Genel İşlemler

Polimerlerin sentezi ve kullanılan kimyasalların havanın oksijeninden ve neminden etkilenmemesi için, argon atmosferinde altında ve eldivenli kabin içerisinde işlemler yapıldı.

Sentezlenen polimerler, çöktürme ve diyaliz membran ayırma tekniklerinden uygun olanı kullanılarak saflaştırıldı.

Polimerlerin NMR ölçümlerinde çözücü olarak $CDCl_3$ (dış standart olarak H_3PO_4, iç standart olarak TMS), D_2O, DMSO-D6 kullanıldı.

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen reaksiyonlarda kullanılmadan önce vakum süblimasyonu yöntemi ile süblimleştirildi. Elde edilen kristaller reaksiyonlarda kullanılmak üzere kuru ve ışık geçirmeyen bir flakton içerisine alınarak desikatör içerisinde muhafaza edildi.

4.1.2. THF'nin Kurutulması

Sodyum teli çekildikten sonra destillendi ve 300°C'ye kadar kızdırılmış moleküler elek içerisine ilave edilerek kullanıldı.

4.1.3. Halojen Testi

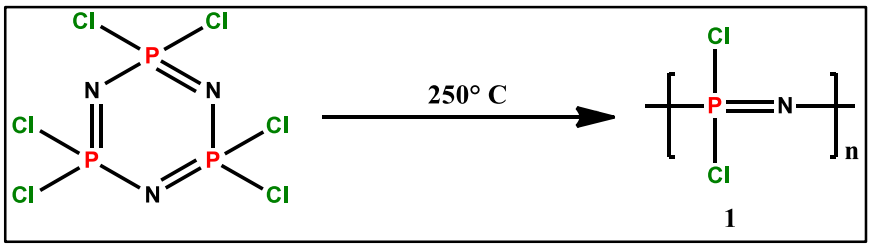
Poli(dikloro)fosfazenin nükleofilik sübstitüsyonları sonucu elde edilen polimerlerde halojen kalıntısının varlığını belirlemek için kullanıldı. Bakır telin üzerine alınan az miktarda polimerler, bek alevinde yakılmasıyla teşhis edildi.

4.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi

Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümlerinde üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Karşıt (counter) elektrot olarak; platin tel, referans elektrot olarak; asetonitril içinde 1 M $AgNO_3$ çözeltisi ile hazırlanmış Ag/Ag^+, çalışma elektrodu olarak ise Glassy karbon elektrotlar kullanıldı. Destek elektrolit olarak 0.1 M tetra-n-bütilamonyum-tetrafloroborat [$(^nBu)_4NBF_4$] ve çözücü olarak elektrokimyasal saflıkta asetonitril kullanıldı. Bütün ölçümler 0.0 - 1.0 V aralığın da $5x10^{-3}$ M (polimerik numuneler için $5x10^{-3}$ M mol/monomer) derişimde, 50 mVs^{-1} tarama hızında alındı. CV grafikleri hazırlanırken referans olarak kullanılan Ag/Ag^+ elektrot verileri NHE (normal hidrojen elektrot) potansiyellerine dönüştürülerek kullanıldı.

4.2. Sentez Çalışmaları

4.2.1. Poli(diklorofosfazen) (1) Sentezi

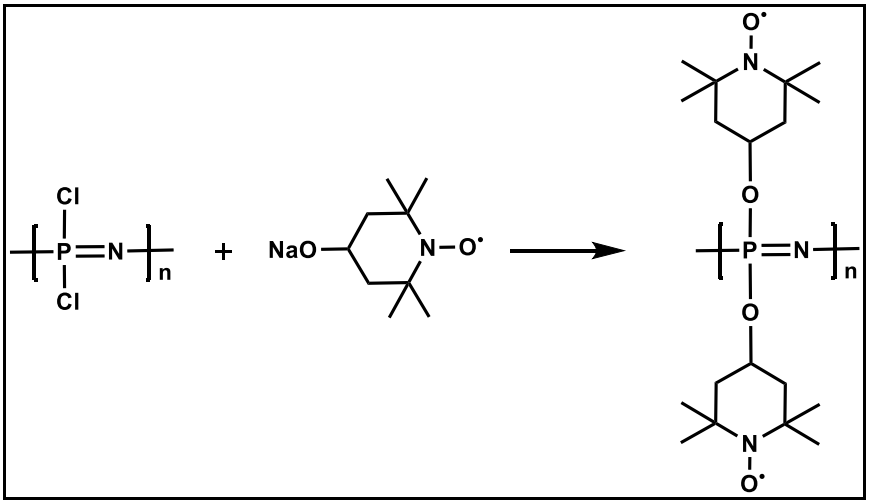


Şekil 4.1: Poli(diklorofosfazen) sentezi.

Vakum süblimasyonu metoduyla saf hale getirilen hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), (5,7 g, 16,4 mmol) uç kısımlarından biri daha önceden bek alevinde kapatılmış pyreks tüpe (ø=15 mm, ℓ=120 mm) yerleştirildi. Tüpün, havaya açık olan kısmına bağlanan üç yollu musluk ile içerisindeki hava boşaltıldı (~1 mmHg) ve vakum hattı kapatılarak tüp içindeki trimer önceden 150°C ye ısıtılan yağ banyosunda eritildikten sonra soğutularak kristallendirildi. Tüp spektroskopik saflıkta argon ile dolduruldu. Tüp içerisinde kalan havayı boşaltmak için vakum-eritme-argon işlemleri üç defa tekrarlandı ve son olarak 30 dakika süreyle vakum uygulandı. Bu süre sonunda vakum hattı kapatılmaksızın tüpün açık ucu bek alevinde kapatıldı. Kapalı tüpteki trimer önceden 250°C ye ısıtılmış yağ banyosuna alınarak mekanik karıştırıcı

vasıtasıyla karıştırıldı. Tüp içerisindeki maddenin yeterli derecede viskoz hale gelmesi ile polimerizasyon reaksiyonu tamamlandı (24-48 saat). Spektroskopik saflıkta argon gazı ile doldurulan eldivenli kabine alınan tüp, 500 mL tek boyunlu balon içerisine konulan 250 mL kuru THF üzerine kırılarak 6-8 saat karıştırıldı. Polimer çözeltisi süzgeç kâğıdından süzülerek cam parçacıklarından ayrıldı ve ham polimer çözeltisi 400 mL hekzan üzerinde dökülerek trimer ve diğer oligomerik fosfazen türevlerinden çöktürülerek ayrıldı. Çöken polidiklorofosfazen 250 mL tek boyunlu balonda 100 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltiden alınan 0,5 mL örneğin çözücüsü uzaklaştırılarak, çözelti içerisindeki polimer derişiminin hesaplanması için kullanıldı (3.12 g/100 mL, %54,7).

4.2.2. Polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2) Sentezi

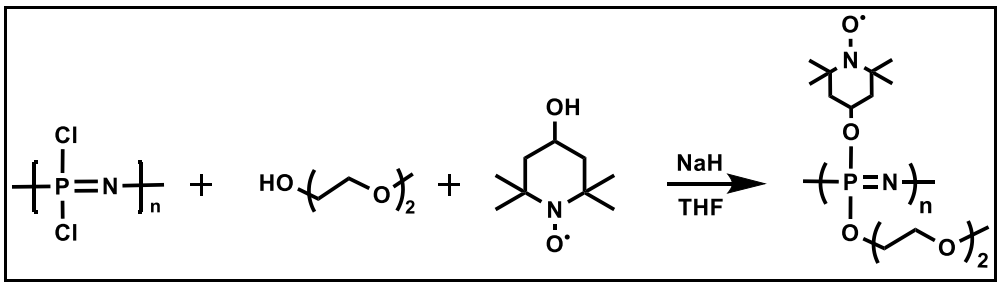


Şekil 4.2: Polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2) sentezi.

4-hidroksi TEMPO (3.01 g, 17.5 mmol) ve NaH (0.72 g, 18 mmol) 40 mL kuru THF içerisinde 250 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 3 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolat üzerine 30 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1) (1 g, 8.6 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 12 saat THF ’nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve 250 mL soğuk saf su ile

çöktürülerek sakız kıvamında ham polimer elde edildi. Polimer 100 mL saf su ve 100 mL n-Hekzan ile yıkandıktan sonra saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60°C ‘de 48 saat kurutuldu ve polibis(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)fosfazen turuncu-kahverengi renkli katı olarak elde edildi (1.7g, %51).

4.2.3. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi))fosfazen (3) Sentezi

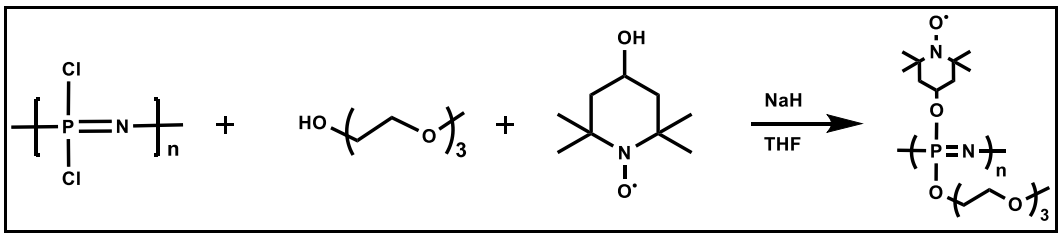


Şekil 4.3: Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi))fosfazen sentezi.

Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi)) fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı sübstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle 4-hidroksi TEMPO (2.15 g, 12 mmol) ve NaH (0.48 g, 12 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolat üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1.34 g, 12 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Dietilenglikolmonometil eter (1.8 ml, 15 mmol) ve NaH (0.6 g, 15 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi ve eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF ’nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 72 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer selüloz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından etanole karşı 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon

petri kabı içerisine alınarak vakum etüvünde 50°C de 2 gün kurutuldu ve poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi))fosfazen elde edildi (3.2 g, %80).

4.2.4. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi))fosfazen (4) Sentezi

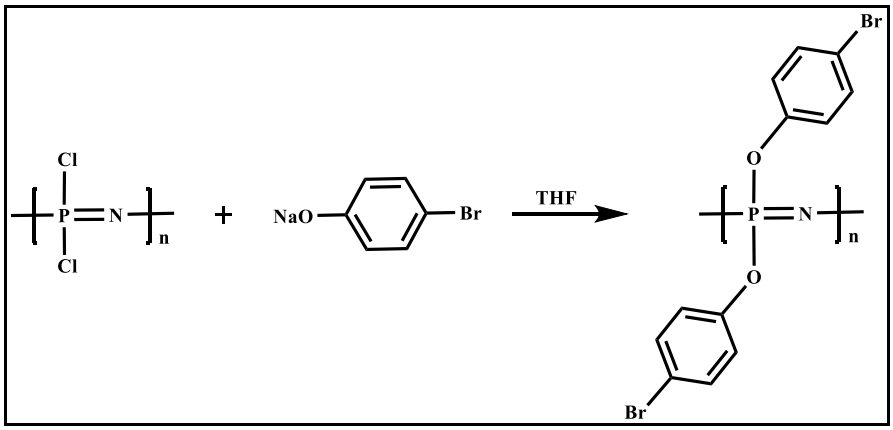


Şekil 4.4: Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi))fosfazen sentezi.

Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi)) fosfazen (5) reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı sübstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle 4-hidroksi TEMPO (2.15 g, 12 mmol) ve NaH (0.48 g, 12 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolat üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1.34 g, 12 mmol-monomer) çözeltisi üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Trietilenglikolmonometil eter (2,4 ml, 15 mmol) ve NaH (0.6 g, 15 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi ve reaksiyon karışımı üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 72 saat THF ’nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer, selüloz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından etanole karşı 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisine alınarak vakum etüvünde 60°C de 2 gün kurutuldu ve poli((N-oksi-

2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi))fosfazen elde edildi (3.7g, %81).

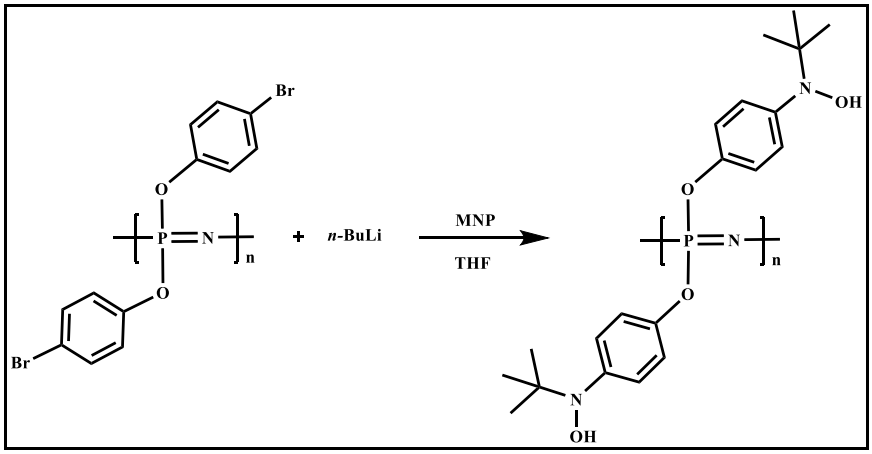
4.2.5. Polibis(4-bromofenoksi)fosfazen (5) Sentezi



Şekil 4.5: Polibis(4-bromofenoksi)fosfazen sentezi.

4-bromofenol (4.73 g, 27 mmol) ve NaH (1.08 g, 27 mmol) 60 mL 1,4-dioksan içerisinde 250 mL lik yuvarlık dipli tek boyunlu balonda 4 saat süre ile karıştırıldı. Elde edilen 4-bromofenolat üzerine 75 mL kuru THF de çözülen polidiklorofosfazen (1,5 g, 13 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 7 gün 1,4-dioksan ’ın kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~30 mL’ye konsantre edildi. Elde edilen ham polimer üzerine 150 mL saf su eklenerek çöktürüldü, iki defa 100 mL etanol ile yıkandı. 200 mL sıcak THF ile çözülen polimer 200 mL ultra saf su ilave edilerek tekrar çöktürüldü. Beyaz renkli polimer saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 50°C ‘de 24 saat kurutuldu ve polibis(4-bromofenoksi)fosfazen elde edildi (4.19 g, %83).

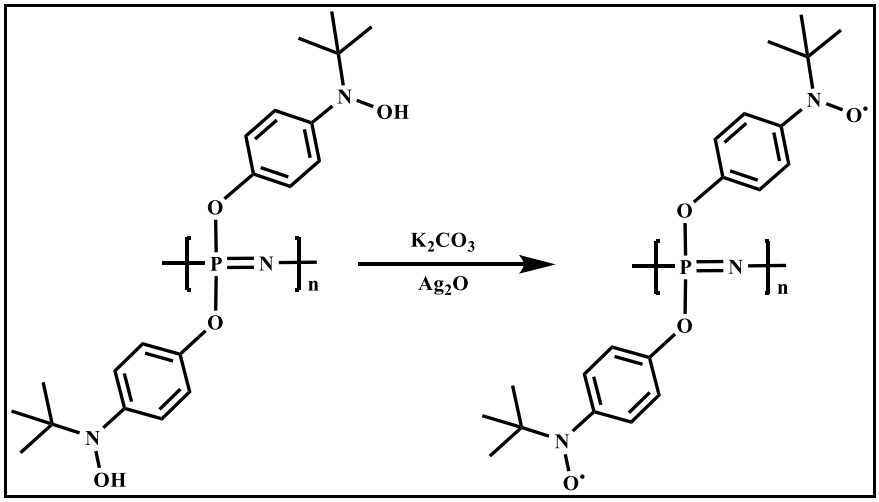
4.2.6. Polibis(4-N-tert-butil-N-oksilaminofenoksi)fosfazen (6) Sentezi



Şekil 4.6: Polibis(4-N-tert-butil-N-oksilaminofenoksi)fosfazen sentezi.

Polibis(4-bromofenoksi) fosfazen (0,5 g, 1,3mmol) 30 mL kuru THF içerisinde, Schlenk tüpünde, argon atmosferi altında çözündü. Sıcaklık, sıvı azot-aseton banyosu ile -78°C ye indirilip, hekzan çözeltisi içerindeki (2,5 M) n-BuLi (1,36 mL, 3,4 mmol) ilave edilerek 1 saat boyunca bu sıcaklıkta ve 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Sıcaklık tekrar -78°C ye indirilip 2-metil-2-nitrosopropanın (0,28 g, 3,224 mmol) 5 mL kuru THF içerisindeki çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilip 90 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, reaksiyon oda sıcaklığına getirilip 1 gece daha karışım devam ettirildi. Reaksiyon karışımı döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak konsantre edildi. %10'luk amonyum klorürün sulu çözeltisi ile daha sonra da 100 mL ultra saf su ile yıkanan polimer saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60°C de 12 saat kurutuldu ve polibis (4-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen (3) elde edildi (0,29 g, verim: %55).

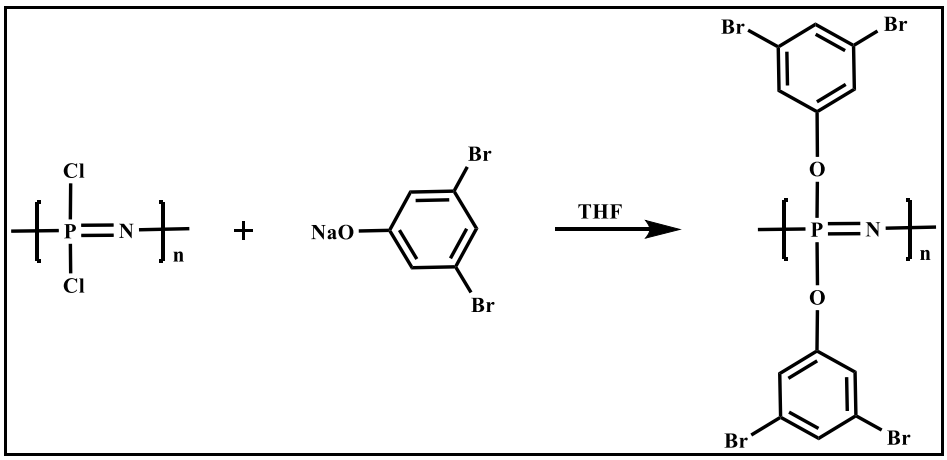
4.2.7. Polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (7) Sentezi



Şekil 4.7: Polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen sentezi.

Polibis (4-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen (100 mg) 50 mL benzen içerisinde 100 mL lik yuvarlık dipli tek boyunlu balonda 24 saat süre ile ultrasonik banyoda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine K_2CO_3 (0,68 g) ve Ag_2O (1,14 g) ilave edilerek 24 saat süre ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtresinden süzülüp, çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen sentezlendi (0.64 mg, verim: %64).

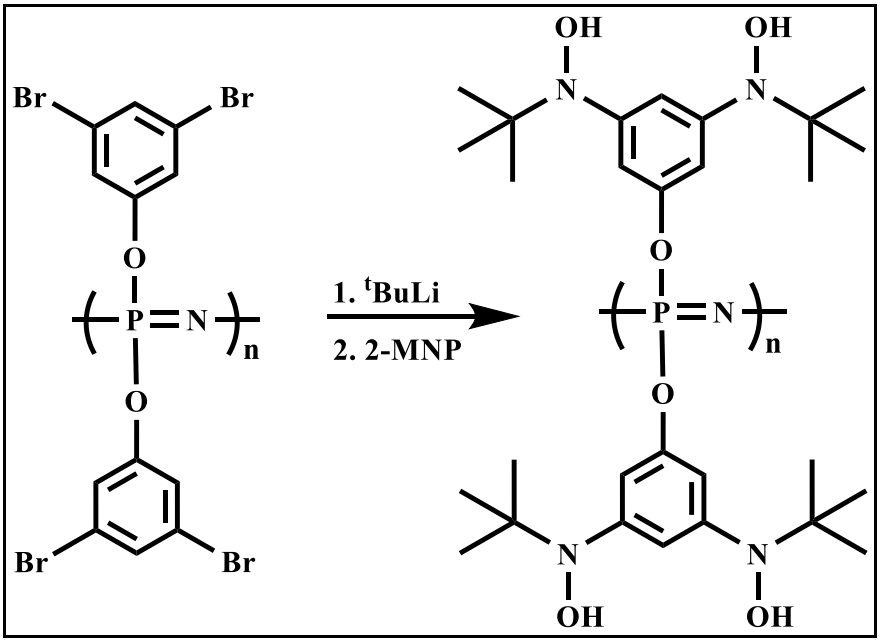
4.2.8. Polibis (3,5-dibromofenoksi)fosfazen (8) Sentezi



Şekil 4.8: Polibis (3,5-dibromofenoksi)fosfazen sentezi.

3,5-dibromofenol (4.79 g, 19 mmol) ve NaH (0.76 g, 19 mmol) 75 mL THF içerisinde 250 mL lik yuvarlık dipli tek boyunlu balonda 6 saat süre ile karıştırıldı. Elde edilen 3,5-dibromofenolat üzerine 50 mL kuru THF de çözülen polidiklorofosfazen (1 g, 8.62 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 7 gün THF ’nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak konsantre edildi ve üzerine 100 mL ultra saf su eklenerek çöktürüldü. Elde edilen katı polimer sırasıyla 100 mL n-hekzan, 100 ml etanol ve 100 mL ultra saf su ilave edilip yıkanarak saat camı üzerine alınıp vakum etüvünde 50°C ‘de 24 saat kurutuldu ve polibis(3,5-di-bromofenoksi)fosfazen elde edildi (3.49 g, verim: %78).

4.2.9. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi)fosfazen (9) Sentezi

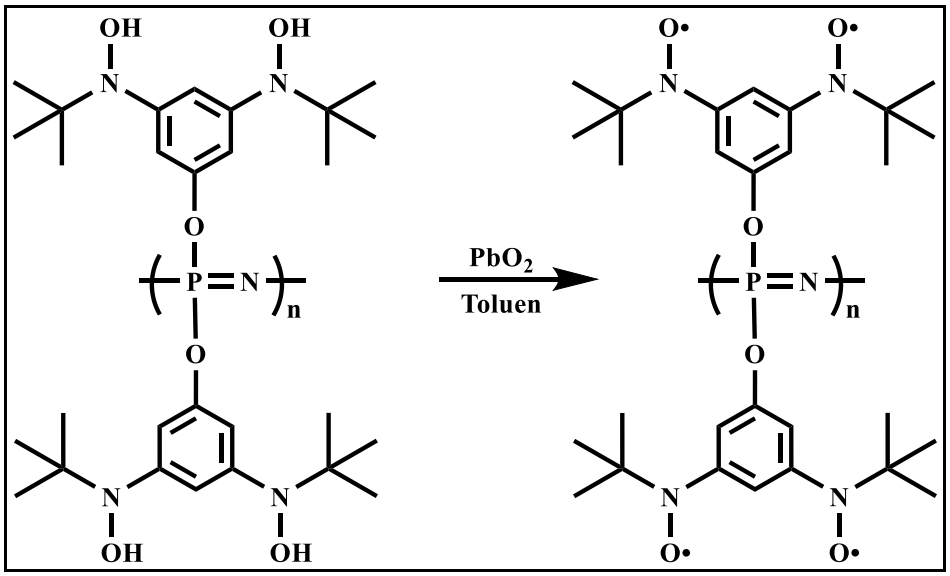


Şekil 4.9: Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen sentezi.

Polibis (3,5-di-bromofenoksi) fosfazen (0,5 g, 0,92 mmol) 50 mL kuru THF içerisinde, Schlenk tüpünde argon atmosferi altında çözündü. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile soğutularak, hekzan çözeltisi içerindeki (1.7 M) t-BuLi (4,3 mL, 7,32 mmol) ilave edilerek 90 dakika karıştırılarak oda sıcaklığına gelindi. Reaksiyon

karışımı tekrar soğutularak 2-metil-2-nitrosopropanın (0,48 g, 2,74 mmol) 5 mL kuru THF içerisindeki çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilip 90 dakika soğukta karıştırıldıktan sonra, reaksiyon oda sıcaklığına getirilip 1 gece daha karışım devam ettirildi. Reaksiyon karışımı döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak konsantre edildi. %10'luk amonyum klorürün sulu çözeltisi ile daha sonra da 100 mL ultra saf su ile yıkanan polimer, saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60°C de 12 saat kurutuldu ve polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen elde edildi (0,23 g, verim: %43,6).

4.2.10. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi)fosfazen (10) Sentezi



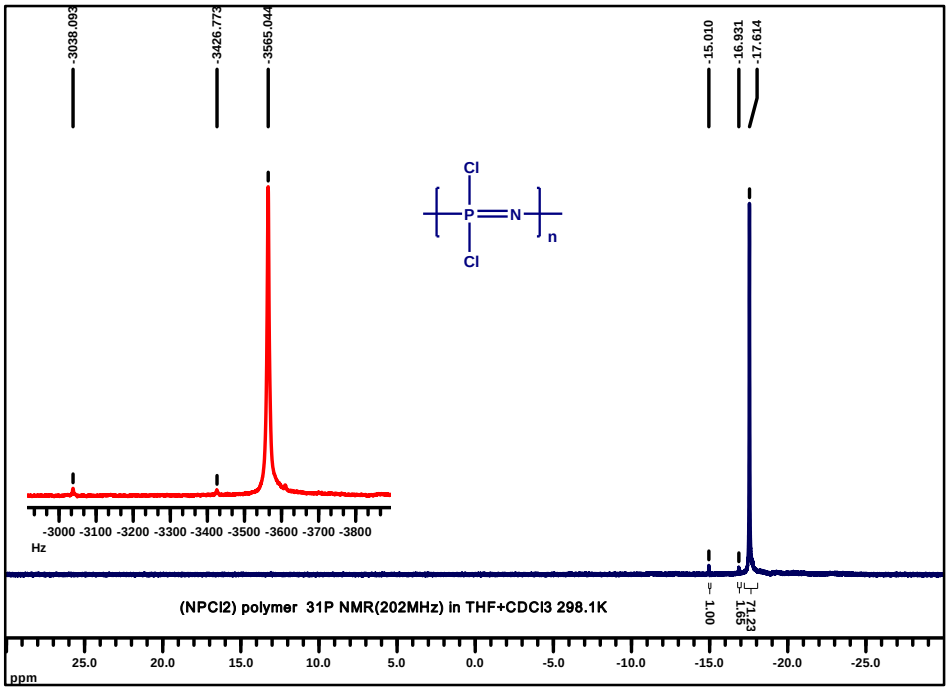
Şekil 4.10: Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi)fosfazen sentezi.

Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen (100 mg, 0.17 mmol) 50 mL kloroform içerisinde 100 mL lik yuvarlık dipli tek boyunlu balonda, üzerine PbO_2 (0.42 g, 1.7 mmol) ilave edilerek 24 saat süre ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtresinden süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırılıp, polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen sentezlendi (60 mg, verim: %59).

5. BULGULAR

5.1. Poli(dikloro)fosfazen (1) Yapı Analizi

Polidiklorofosfazen polimerinin yapısı ^{31}P NMR verileriyle aydınlatıldı. Polidiklorofosfazen'in Şekil 5.1'de verilen, dış referans olarak H_3PO_4'ün kullanıldığı THF+$CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, lineer polimer zincirindeki fosfor atomları δ=-17.6 ppm de tek pik olarak gözlenmektedir. Sırasıyla δ= -15.0 ve -16.9 ppm de gözlenen pikler çok üyeli halkalı fosfazen türevleri ve oligomerik fosfazen türevlerine aittir. ^{31}P NMR spektrumundaki piklerin integrasyon oranları 71.2:1.65:1 olup polidiklorofosfazen oranı %96,4 tür.

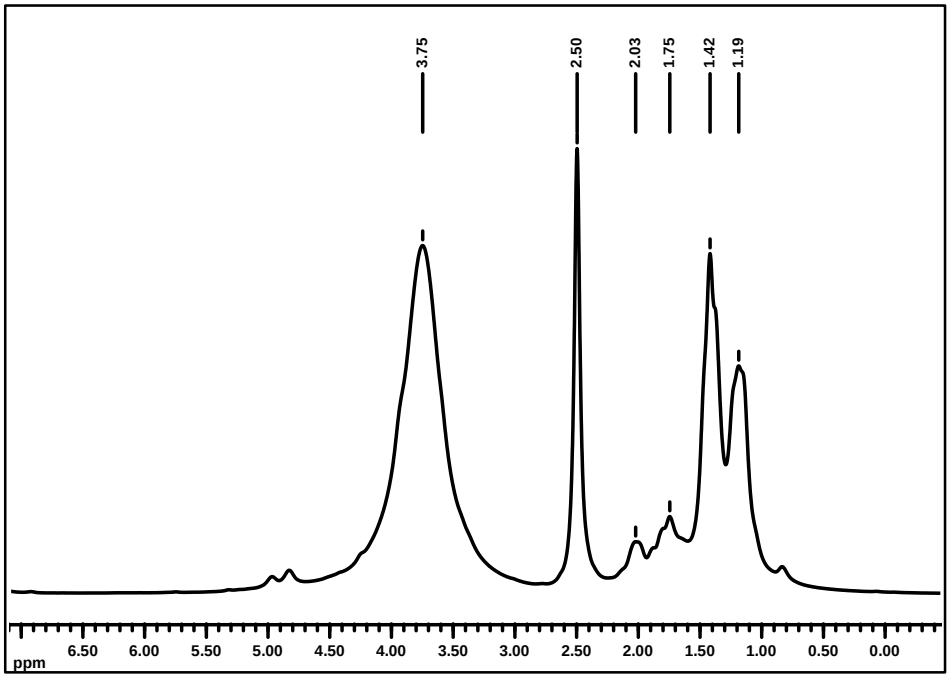


Şekil 5.1: 1 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

5.2. Polibis (N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)fosfazen (2) Yapı Analizi

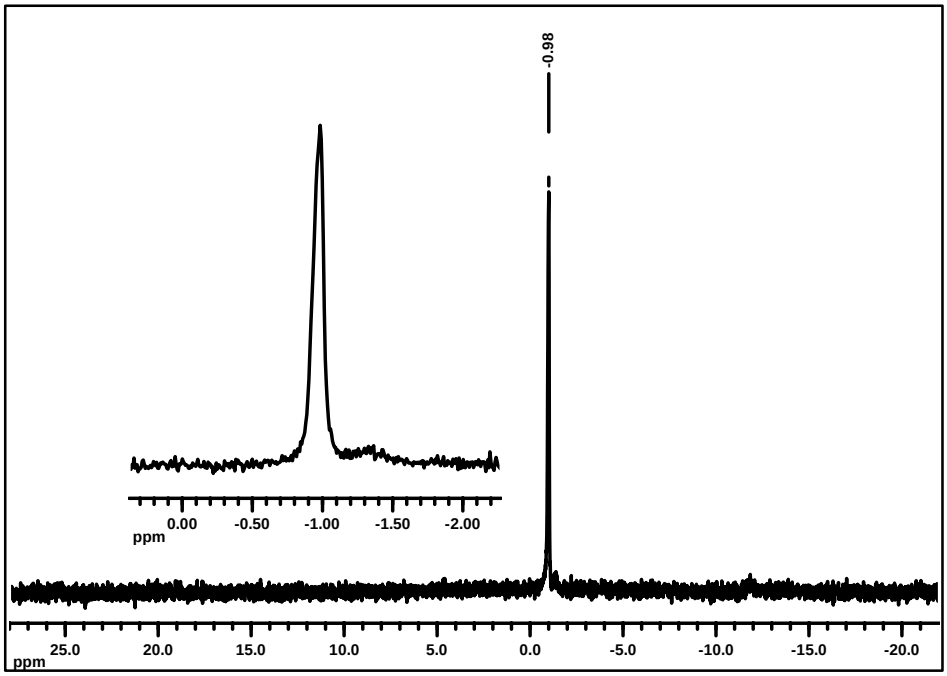
2 polimerinin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA, elektrokimyasal özelliği CV yöntemleriyle incelendi. Ayrıca ESR tekniği ile polimerdeki radikal varlığı tespit edildi.

Şekil 5.2'de verilen 2 polimerinin oda sıcaklığında DMSO-D_6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; radikalik N-O grubundan dolayı piperidinol halkasına ait alifatik metil ve metilen protonları δ= 1.19-2.2 ppm aralığında yayvan pikler olarak gözlenmektedir. δ= 2.50 ve 3.75 ppm'de gözlenen pikler ise NMR çözücüsü içerisinde bulunan proton kalıntısı ve suya ait olup 3-4 ppm aralığında beklenen oksijen atomunun bağlı olduğu piperidin grubu –CH- protonlarını baskılamaktadır.



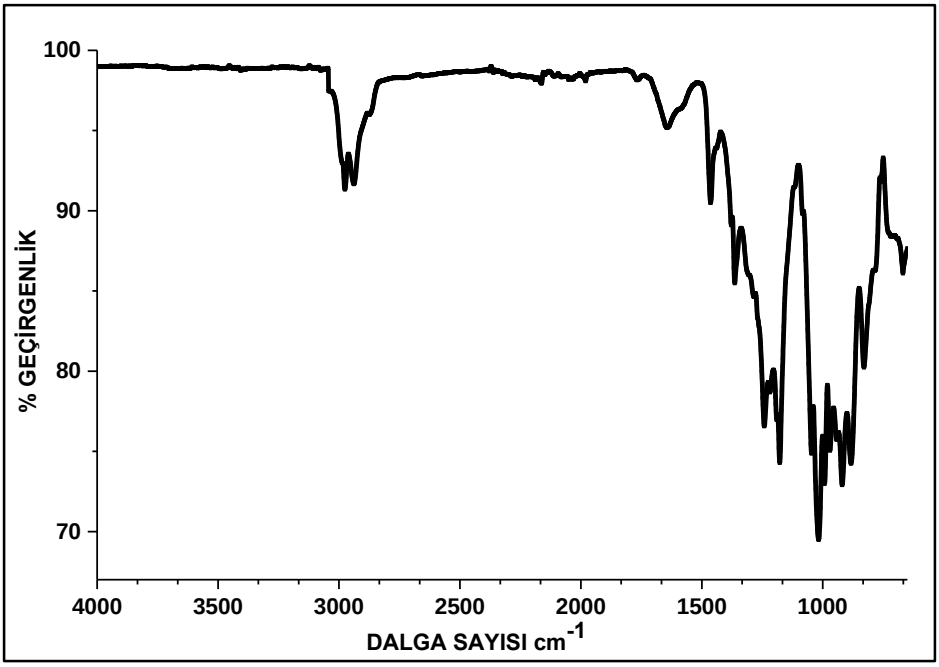
Şekil 5.2: 2 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.3'te verilen 2 polimerinin oda sıcaklığında DMSO-D_6 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde piperidinol grubunun sübstitüe olduğu polimer zinciri üzerindeki fosfor atomları δ= -0.98 ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmekte ve önerilen yapıyı desteklemektedir.



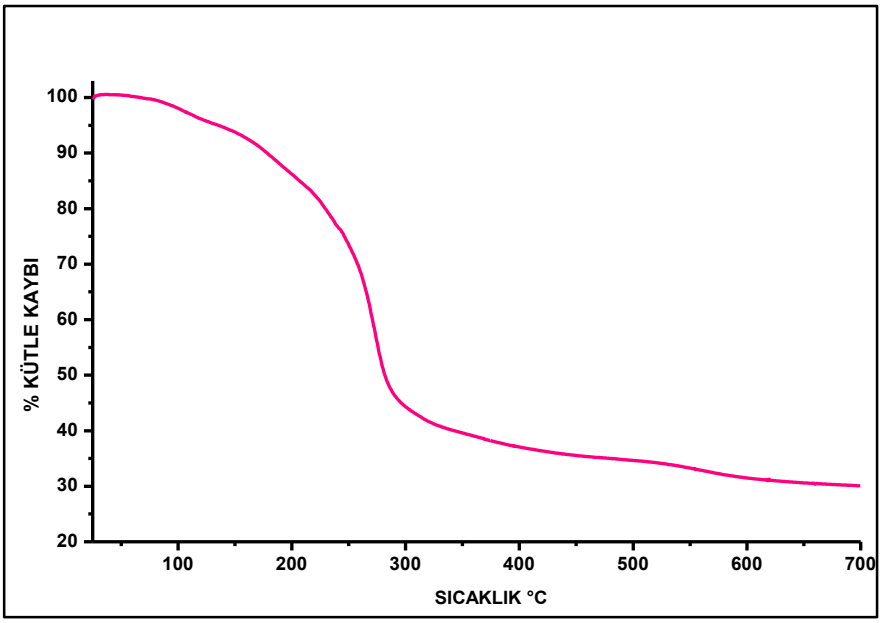
Şekil 5.3: 2 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

2 polimerinin Şekil 5.4'de verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 2973-2933 cm^{-1} alifatik C-H titreşimlerine, υ= 1363 cm^{-1} N-O titreşimlerine, υ= 1177 cm^{-1} P=N titreşimlerine, υ= 1015 cm^{-1} C-O titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



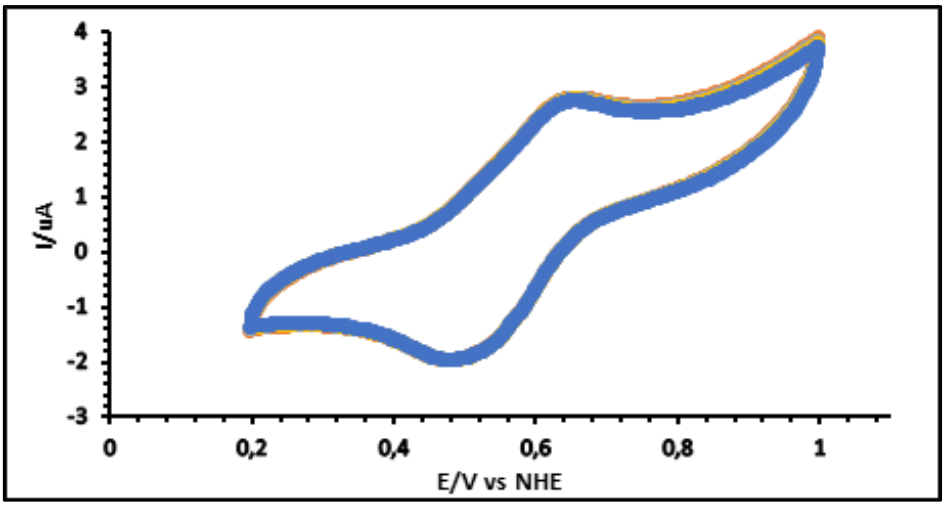
Şekil 5.4: 2 polimerinin FT-IR spektrumu.

2 polimerinin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) mevcut ölçüm aralığında (-40-150°C) tespit edilemedi. Şekil 5.5'te verilen TGA analizinde 252°C'den başlayarak tek basamakta bozunduğu (T_d) ve 700°C de %30.1'inin bozunmadan kaldığı tespit edildi.



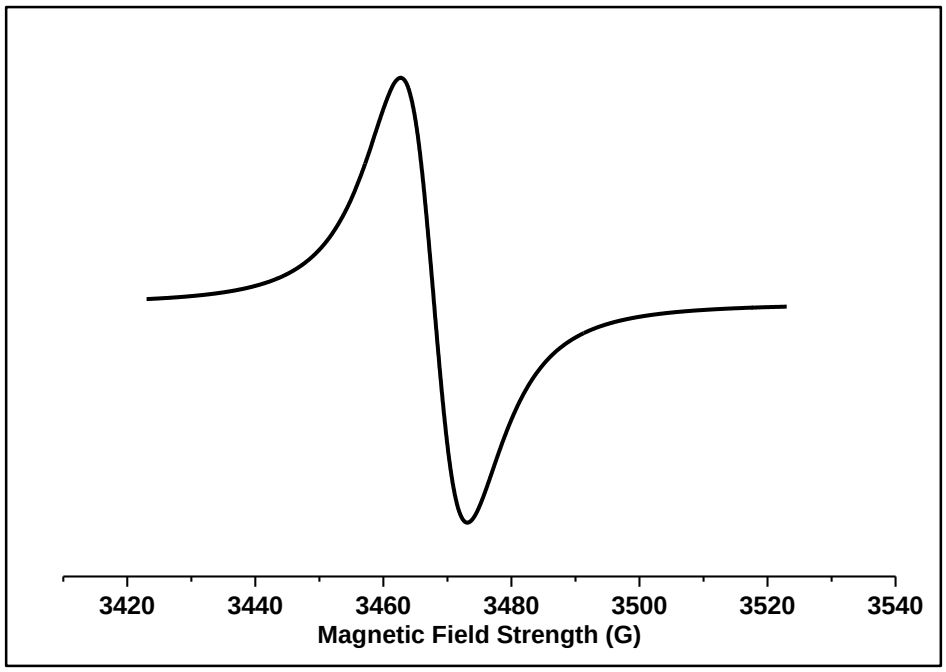
Şekil 5.5: 2 polimerinin TGA termogramı.

Şekil 5.6'da verilen 2 polimerinin CV grafiği incelendiğinde NHE elektroda göre sırasıyla 0.649 V ve 0.494V'da yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.6: 2 polimerinin (CV) grafiği.

Şekil 5.7'de verilen, 2 polimerinin oda sıcaklığında katı olarak alınan ESR spektrumda, yaklaşık 3470 G merkez alanında gözlenen tekli pik azot oksit radikalinin varlığına işaret etmektedir. Tek pik olarak gözlenmesinin, polimerdeki yoğun radikal içeriğinden kaynaklanmakta olup beklenen azot yarılmalarının zarfın altında kalmasından, yarılma sabitleri hesaplanamamıştır.

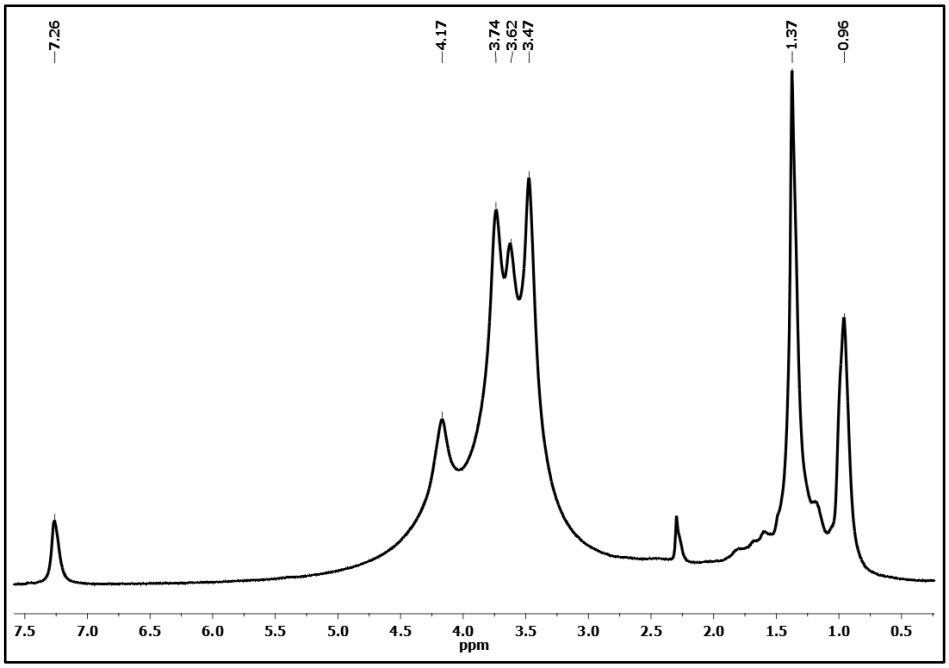


Şekil 5.7: 2 polimerinin ESR spektrumu.

5.3. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksi))fosfazen (3) Yapı Analizi

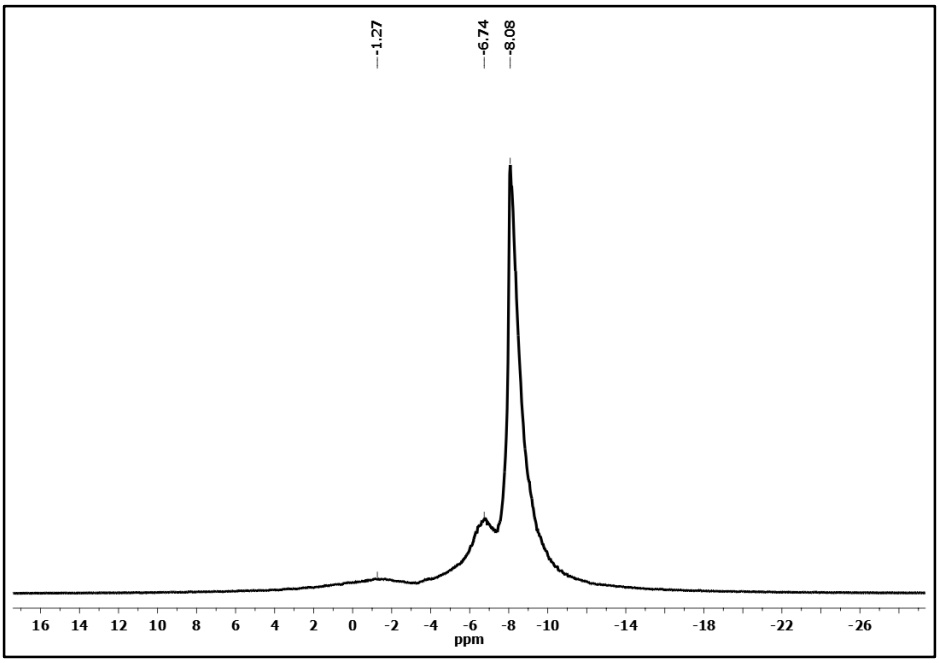
3 polimerinin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA, elektrokimyasal özelliği CV yöntemleriyle incelendi. Ayrıca ESR tekniği ile polimerdeki radikal varlığı tespit edildi.

Şekil 5.8'de verilen 3 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; radikalik N-O grubundan dolayı piperidinol halkasına ait alifatik metil ve metilen protonları δ= 0.96 ve 1.37 ppm'de yayvan pikler olarak gözlenmektedir. Etilenglikol grubuna ait pikler ise δ= 3.47-4.17 ppm aralığında yavyan pik çokluğu şeklinde gözlenmektedir.



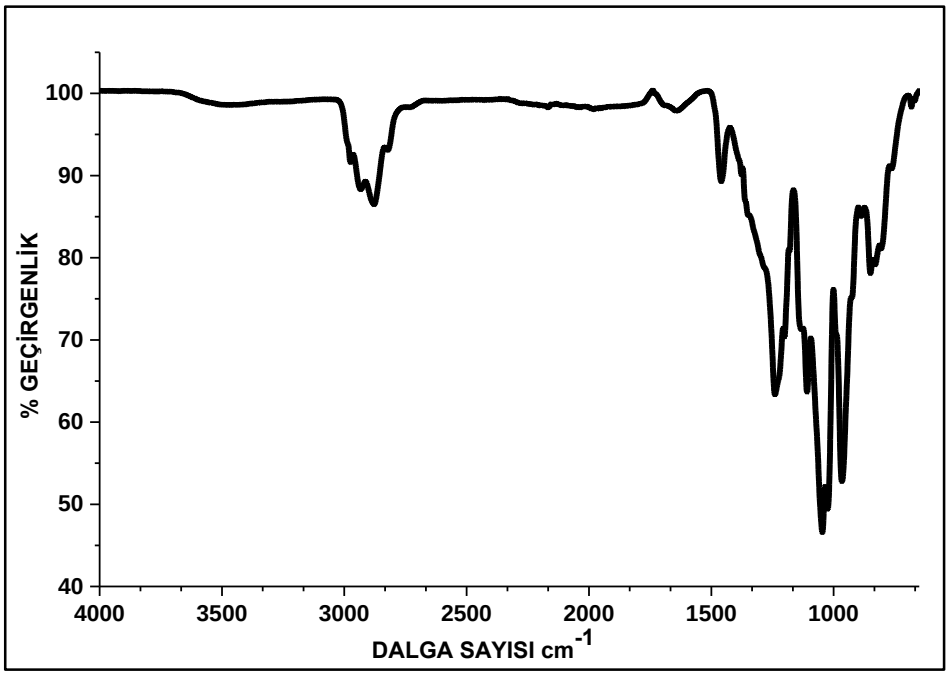
Şekil 5.8: 3 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.9'da verilen 3 polimerinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde piperidinol ve etilenglikol gruplarının sübstitüe olduğu polimer zinciri üzerindeki fosfor atomları δ= -1.27, -8.08 ppm aralığında yayvan pikler olarak gözlenmekte ve önerilen yapıyı desteklemektedir.



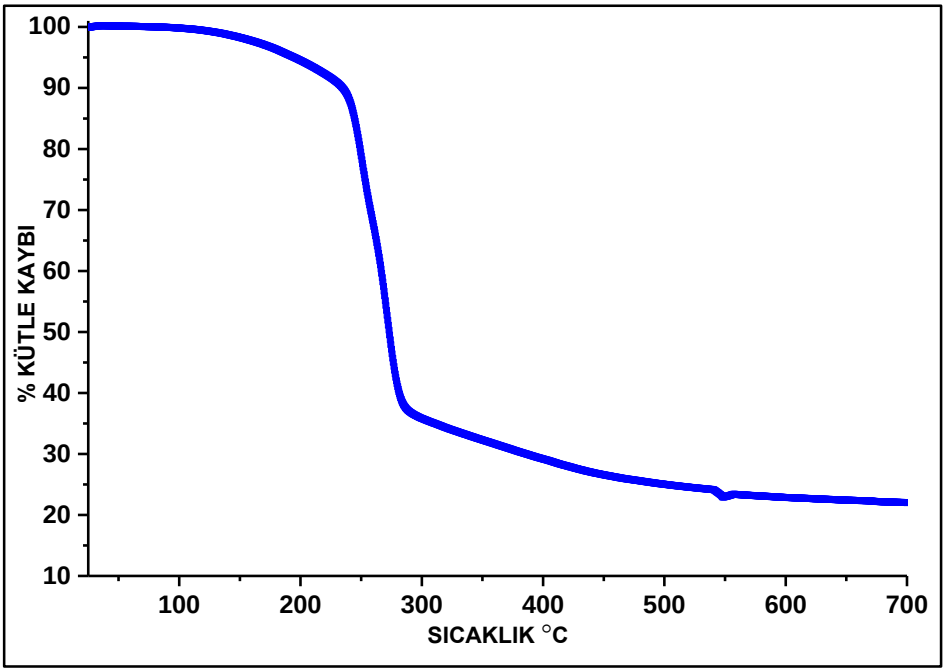
Şekil 5.9: 3 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

3 polimerinin Şekil 5.10'da verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 2934-2876 cm^{-1} alifatik C-H titreşimlerine, υ= 1239 cm^{-1} P=N titreşimlerine, υ= 1044 cm^{-1} C-O titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



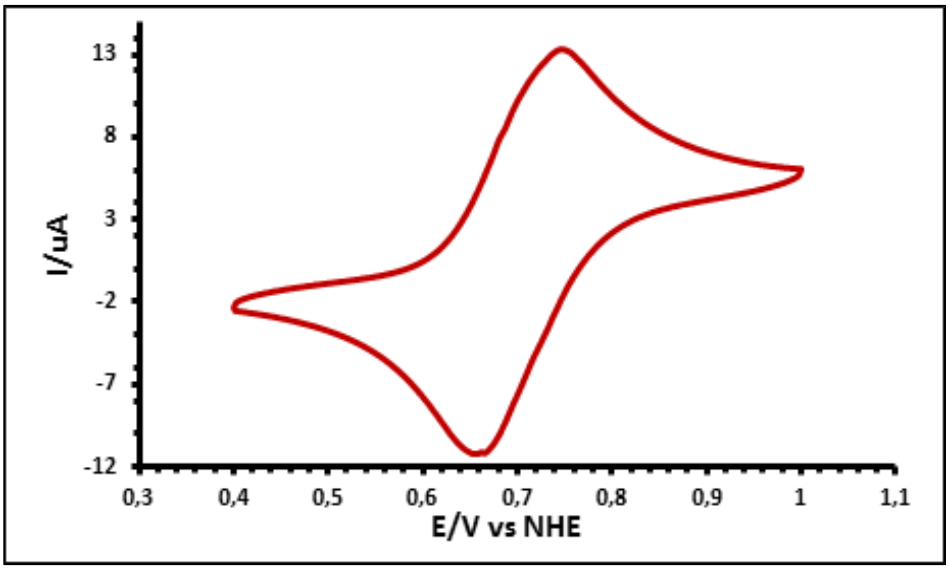
Şekil 5.10: 3 polimerinin FT-IR spektrumu.

Elastomerik film yapısında olan 3 polimerin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) DSC cihazımızın mevcut konfigürasyonu (intracooler) ile tespit edilemedi. Şekil 5.11'de verilen TGA analizinde ise polimerin 238°C'den başlayarak tek basamakta bozunduğu (T_d) ve 700°C de %22.1' inin bozunmadan kaldığı tespit edildi.



Şekil 5.11: 3 polimerinin TGA termogramı.

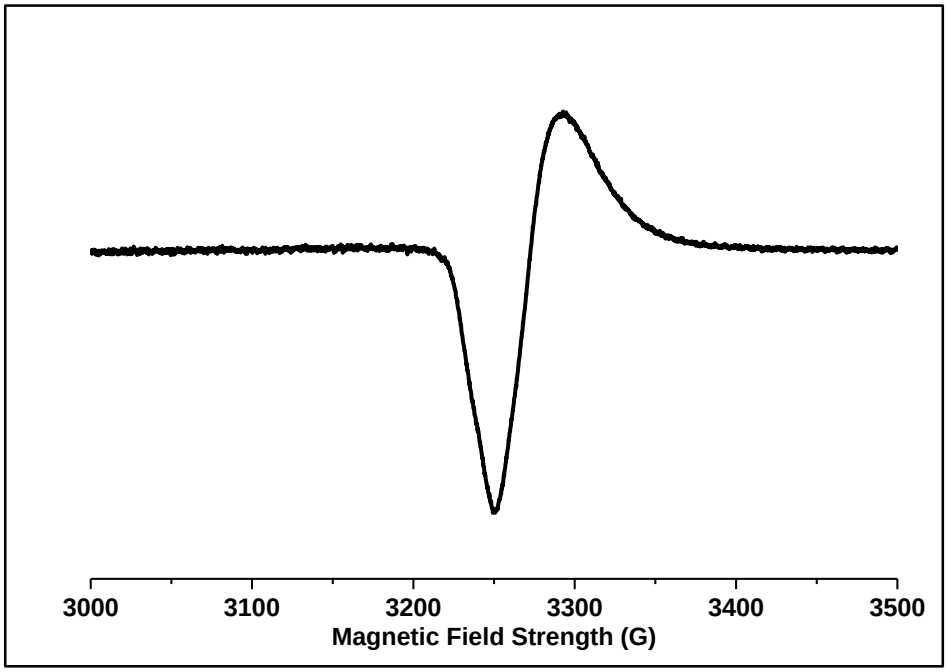
Şekil 5.12'de verilen 3 polimerinin CV grafiği incelendiğinde NHE elektroda göre sırasıyla 0.755 V ve 0.658V'da yükseltgenme-indirgenme pikleri geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.12: 3 polimerinin CV grafiği.

Şekil 5.13'te verilen, 3 polimerinin oda sıcaklığında katı olarak alınan ESR spektrumda, yaklaşık 3250 G merkez alanında gözlenen tekli pik azot oksit radikalinin varlığına işaret etmektedir. Tek pik olarak gözlenmesinin, polimerdeki yoğun radikal

içeriğinden kaynaklanmakta olup beklenen azot yarılmalarının zarfın altında kalmasından, yarılma sabitleri hesaplanamamıştır.

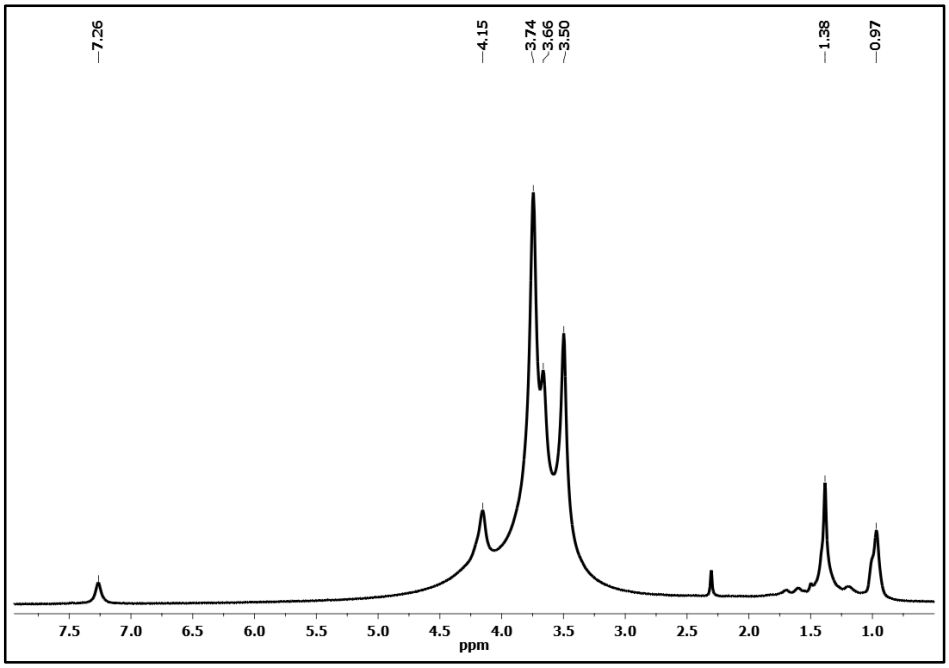


Şekil 5.13: 3 polimerinin ESR spektrumu.

5.4. Poli((N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksi)-ko-(metoksietoksietoksietoksi))fosfazen (4) Yapı Analizi

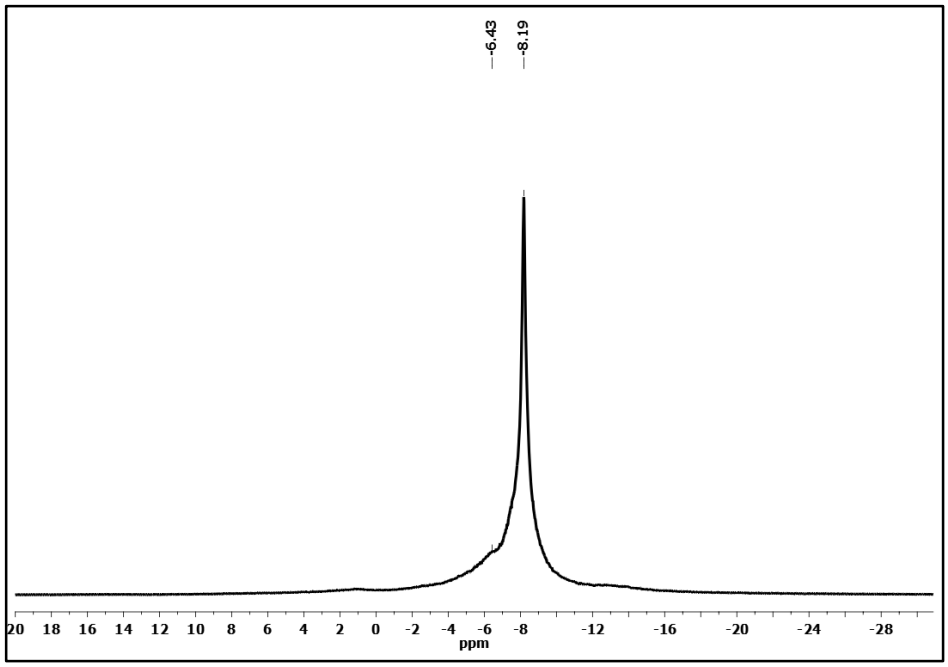
4 polimerinin yapı aydınlatılmasında ^{1}H, ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA, elektrokimyasal özelliği CV yöntemleriyle incelendi. Ayrıca ESR tekniği ile polimerdeki radikal varlığı tespit edildi.

Şekil 5.14'de verilen 4 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; radikalik N-O grubundan dolayı piperidinol halkasına ait alifatik metil ve metilen protonları δ= 0.97 ve 1.38 ppm'de yayvan pikler olarak gözlenmektedir. Etilenglikol grubuna ait pikler ise δ= 3.50-4.15 ppm aralığında yayvan pik çokluğu şeklinde gözlenmektedir.



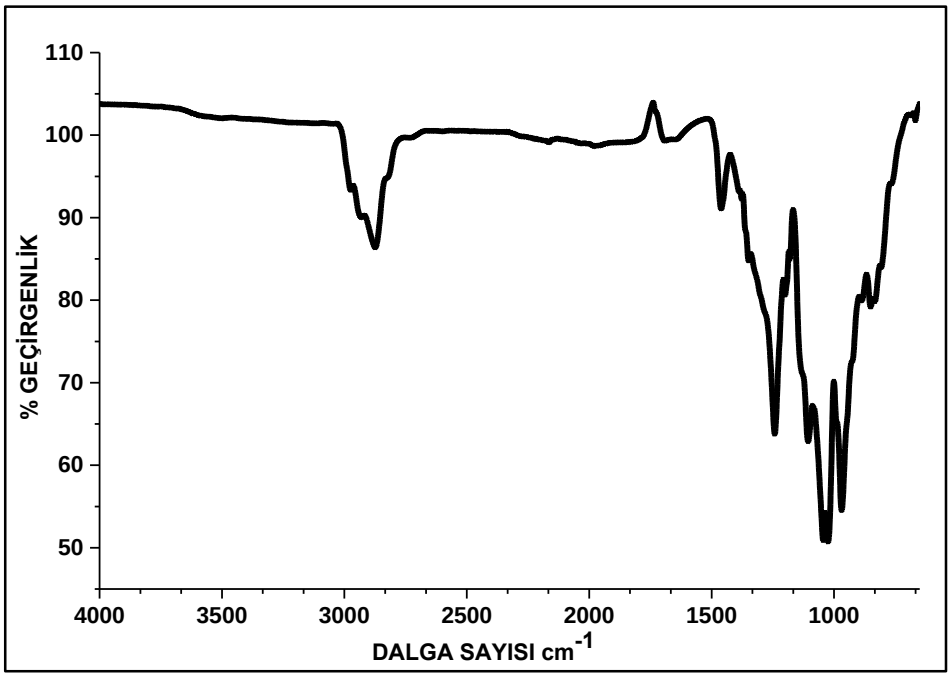
Şekil 5.14: 4 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.15'te verilen 4 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde TEMPO ve trietilenglikolmonometil eter gruplarının sübstitüe olduğu polimer zinciri üzerindeki fosfor atomları δ= -8.19 ppm merkezli yayvan pik çokluğu olarak gözlenmekte ver önerilen yapıyı desteklemektedir.



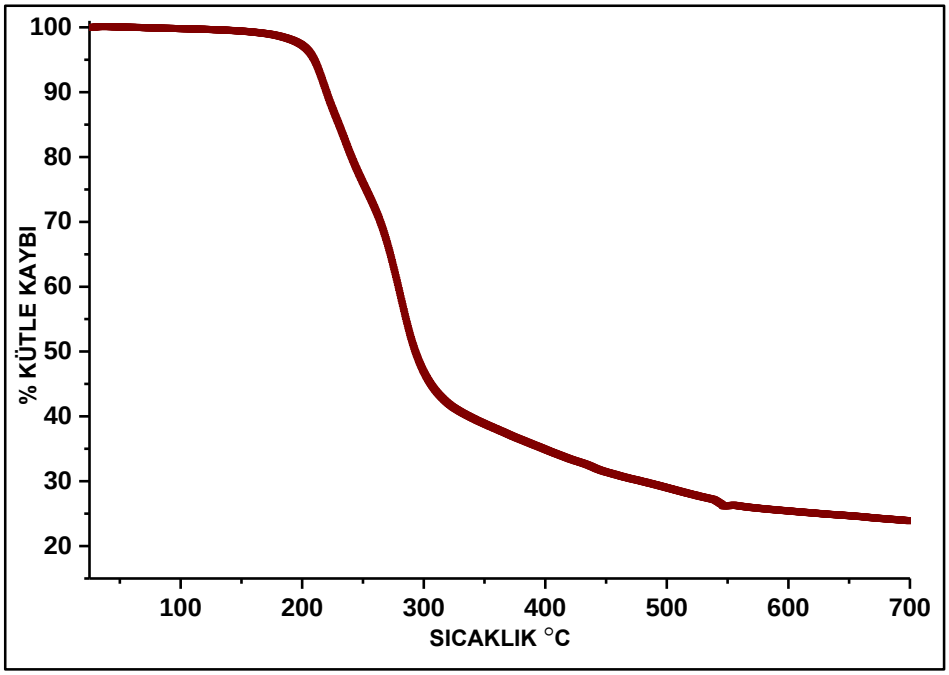
Şekil 5.15: 4 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 5.16'da verilen 4 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 2933-2874 cm^{-1} alifatik C-H titreşimlerine, υ= 1240 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



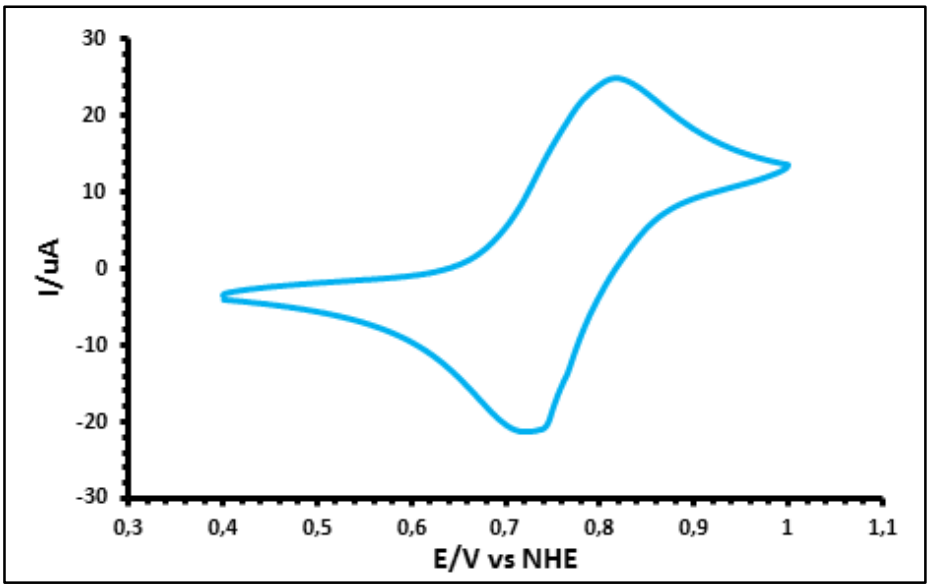
Şekil 5.16: 4 polimerinin FT-IR spektrumu.

4 polimerinin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) DSC cihazımızın mevcut konfigürasyonu (intracooler) ve ölçüm aralığında (-40-150°C) tespit edilemedi. Şekil 5.17'de verilen TGA analizinde ise polimerin, 208°C'den başlayarak tek basamakta bozunduğu (T_d) ve 700°C de %24.1' inin bozunmadan kaldığı tespit edildi.



Şekil 5.17: 4 polimerinin TGA termogramı.

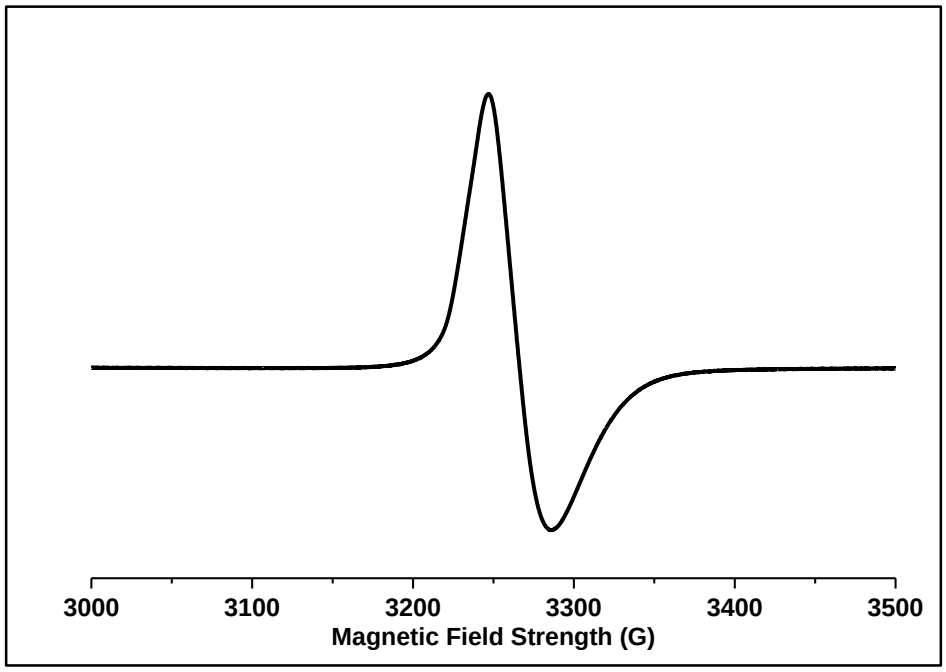
Şekil 5.18'de verilen 4 polimerinin CV grafiği incelendiğinde NHE elektroda göre sırasıyla 0.822V ve 0.729V'da yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.18: 4 polimerinin CV grafiği.

Şekil 5.19'da verilen, 4 polimerinin oda sıcaklığında katı olarak alınan ESR spektrumda, yaklaşık 3250 G merkez alanında gözlenen tekli pik azot oksit radikalinin

varlığına işaret etmektedir. Tek pik olarak gözlenmesinin, polimerdeki yoğun radikal içeriğinden kaynaklanmakta olup beklenen azot yarılmalarının zarfın altında kalmasından, yarılma sabitleri hesaplanamamıştır.

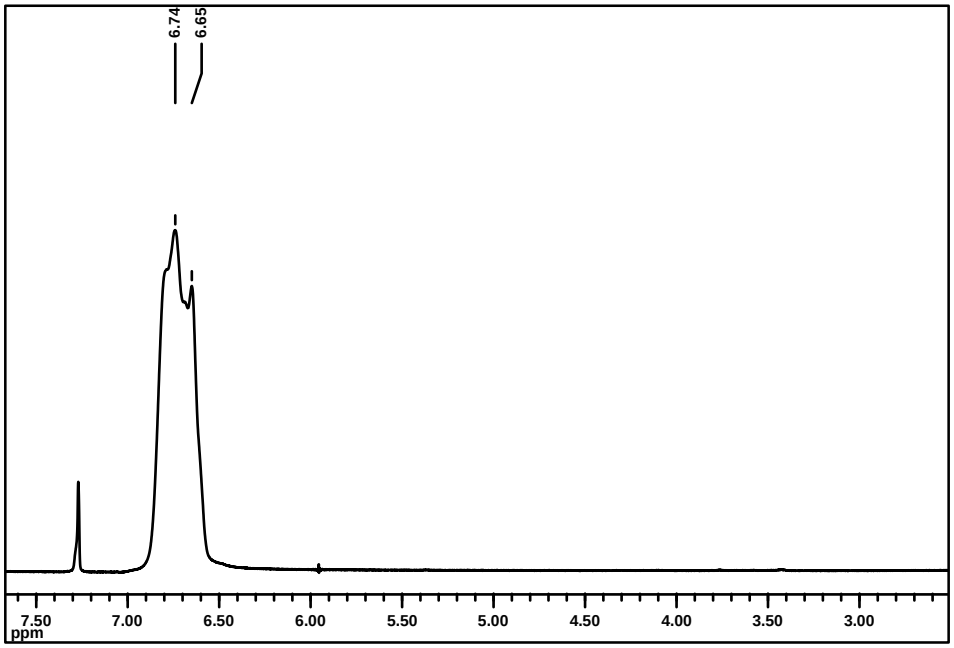


Şekil 5.19: 4 polimerinin ESR spektrumu.

5.5. Polibis(4-bromofenoksi)fosfazen (5) Yapı Analizi

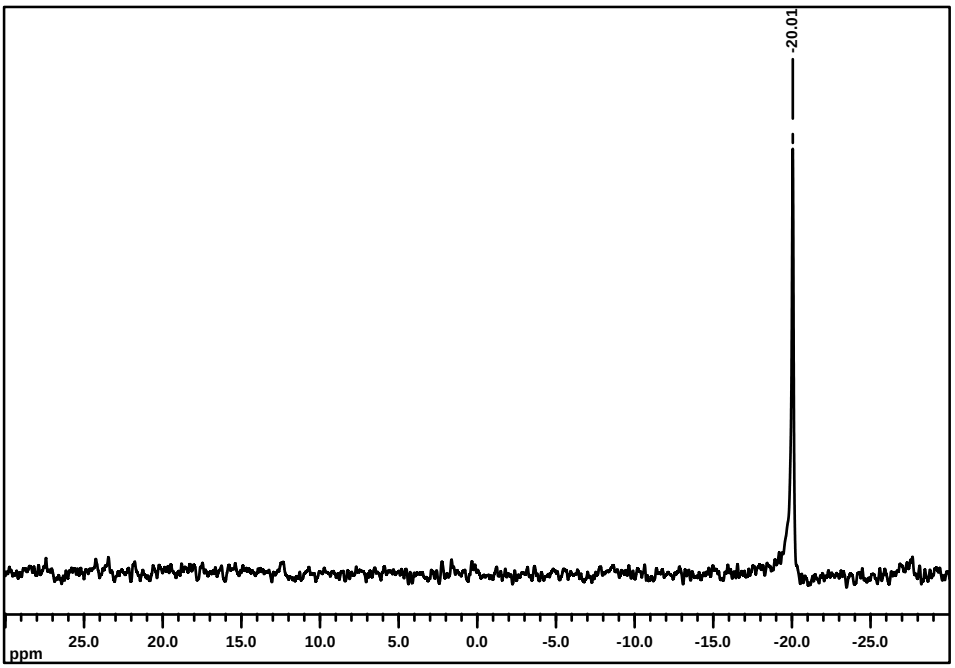
5 polimerinin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

Şekil 5.20'de verilen 5 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.5-6.8 ppm aralığında aromatik protonlar rezonansa gelmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



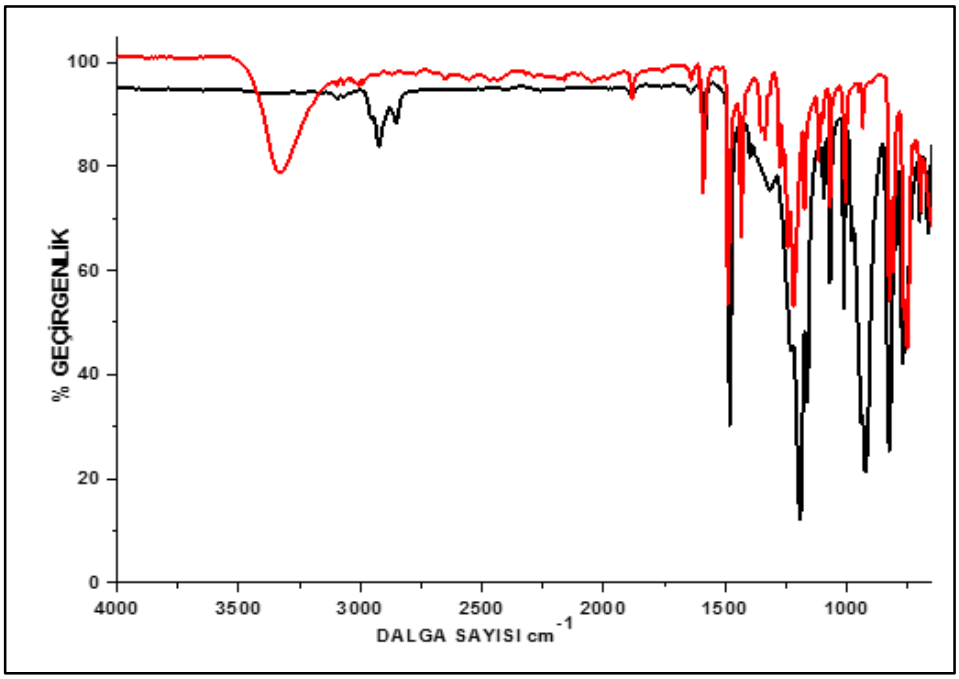
Şekil 5.20: 5 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.21'de verilen 5 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda 4-bromofenol gruplarının sübstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[NP(OAr)_2]n$ δ=-20.01 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



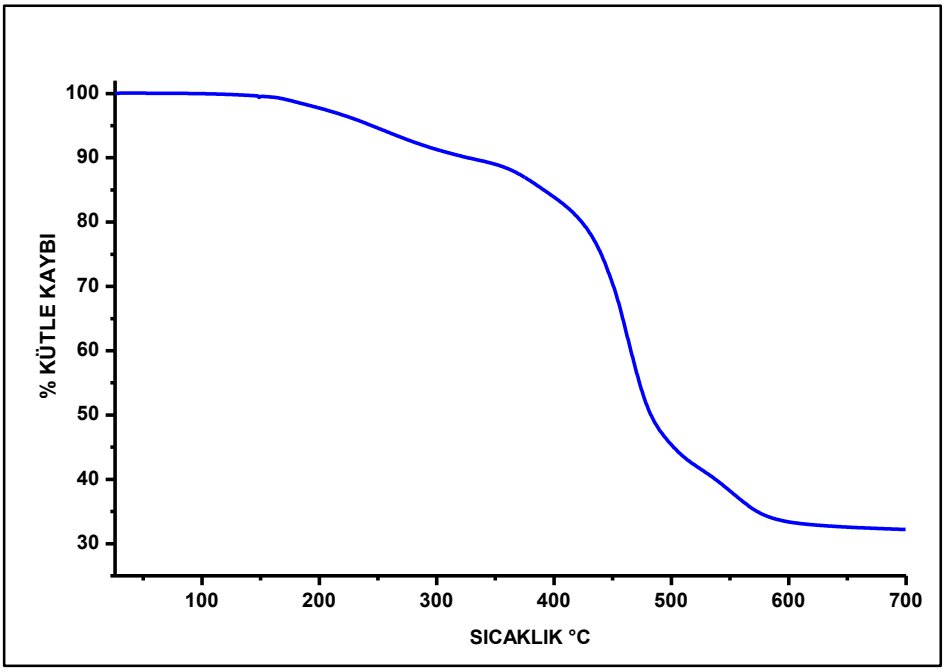
Şekil 5.21: 5 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 5.22'de verilen, 5 polimeri ile başlangıç bileşiği olan 4-bromofenolün FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumları karşılaştırıldığında; υ= 3330 cm^{-1} görülen O-H titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durum, reaktifin polimer üzerindeki Cl atomları ile yer değiştirdiğini desteklemektedir. υ= 2923-2850 cm^{-1} aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1582-1479-1397 cm^{-1} aromatik C=C titreşimlerine, υ= 1189 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.22: 5 polimerinin FT-IR spektrumu.

5 polimerinin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 116.7°C olarak bulundu. Şekil 5.23'te verilen TGA analizinde ise polimerin iki basamakta bozunduğu, ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (T_d) 220°C ve 700°C de %32.3' sinin bozunmadan kaldığı tespit edildi.

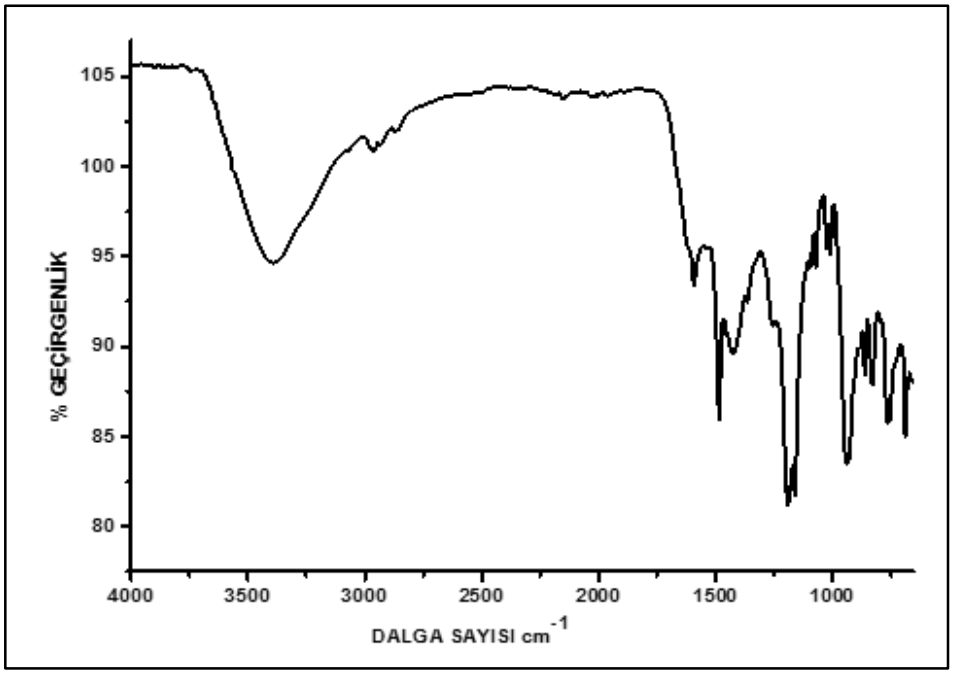


Şekil 5.23: 5 polimerinin TGA termogramı.

5.6. Polibis(4-N-tert-butil-N-oksilaminofenoksi)fosfazen (6) Yapı Analizi

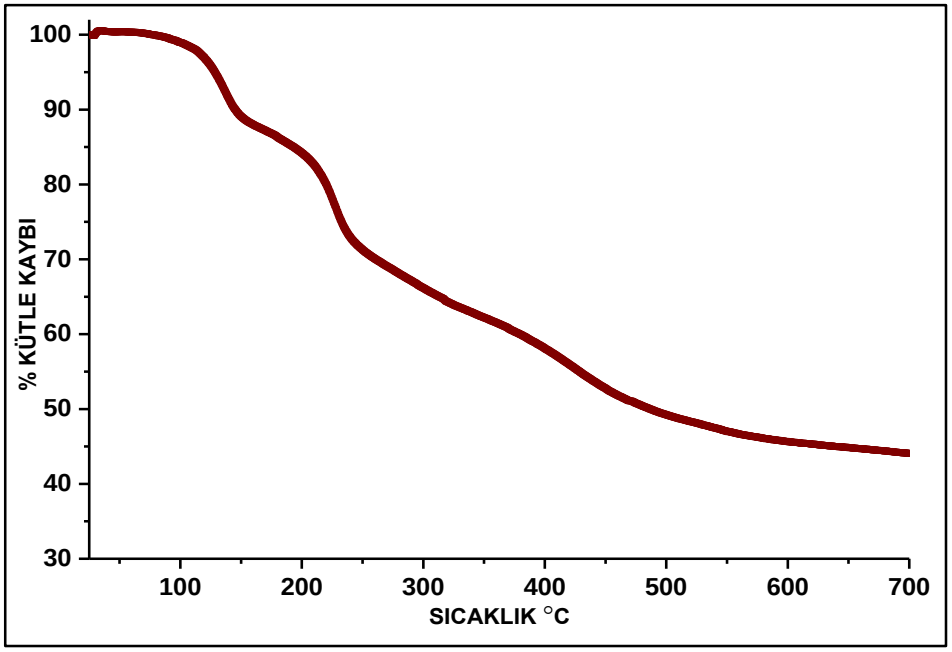
6 polimerinin çözünürlüğünde sıkıntı yaşanıldığı için ^{1}H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılamadı, polimerinin yapısı FT-IR tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

Şekil 5.24'de verilen 6 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 3398 cm^{-1} hidroksil amin grubuna ait O-H titreşimlerine, υ= 3067-2961 cm^{-1} alifatik ve aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1591, 1483, 1423 cm^{-1} C=C titreşimlerine, υ= 1362 cm^{-1} C-N ve υ= 1190 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.24: 6 polimerinin FT-IR spektrumu.

6 polimerinin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 134°C olarak bulundu. Şekil 5.25'te verilen TGA analizinde ise polimerin üç basamakta bozunduğu, ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (T_d) 139°C ve 700°C de %44.1' inin bozunmadan kaldığı tespit edildi.

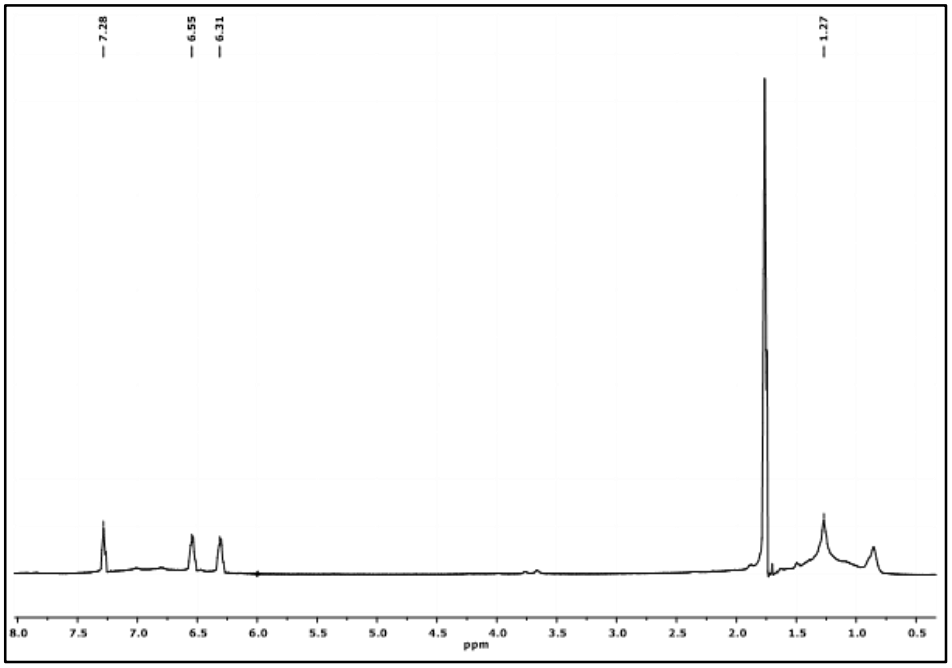


Şekil 5.25: 6 polimerinin TGA termogramı.

5.7. Polibis (4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (7) Yapı Analizi

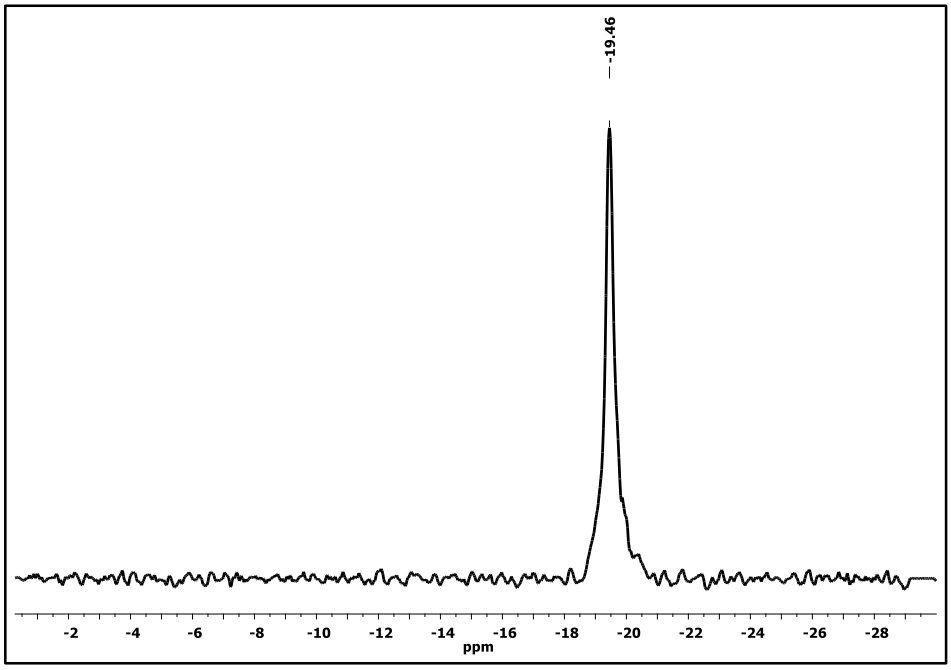
7 polimerinin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elektrokimyasal özelliği CV yöntemiyle incelendi.

Şekil 5.26'da verilen 7 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.3-6.6 ppm aralığında aromatik protonlar, 1.27 ppm de alifatik protonlar rezonansa gelmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



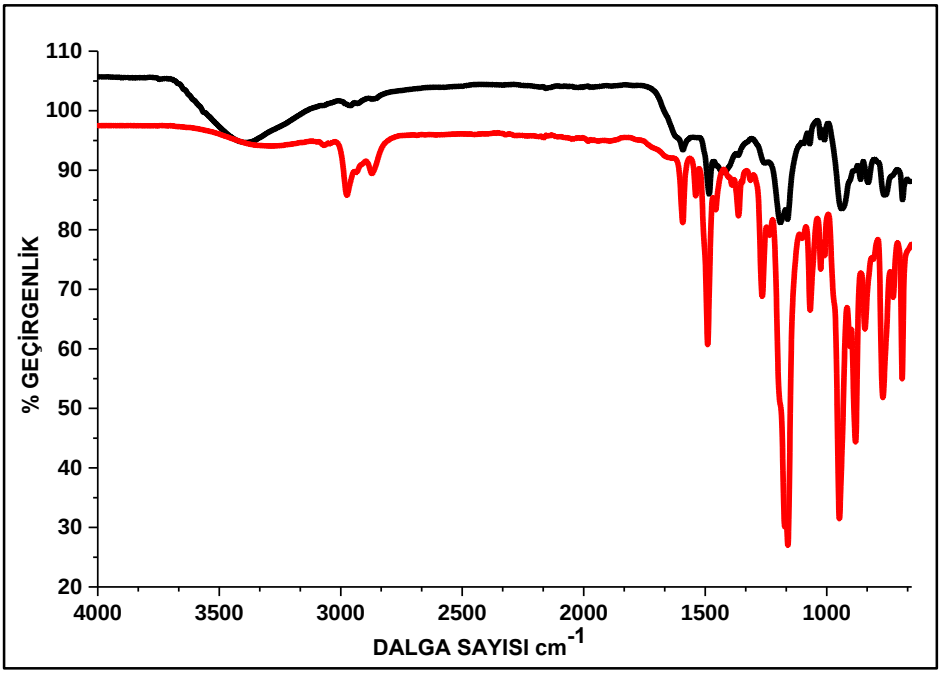
Şekil 5.26: 7 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.27'de verilen 7 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda 4-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksil gruplarının sübstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[NP(OAr)_2]n$ δ=-19.46 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



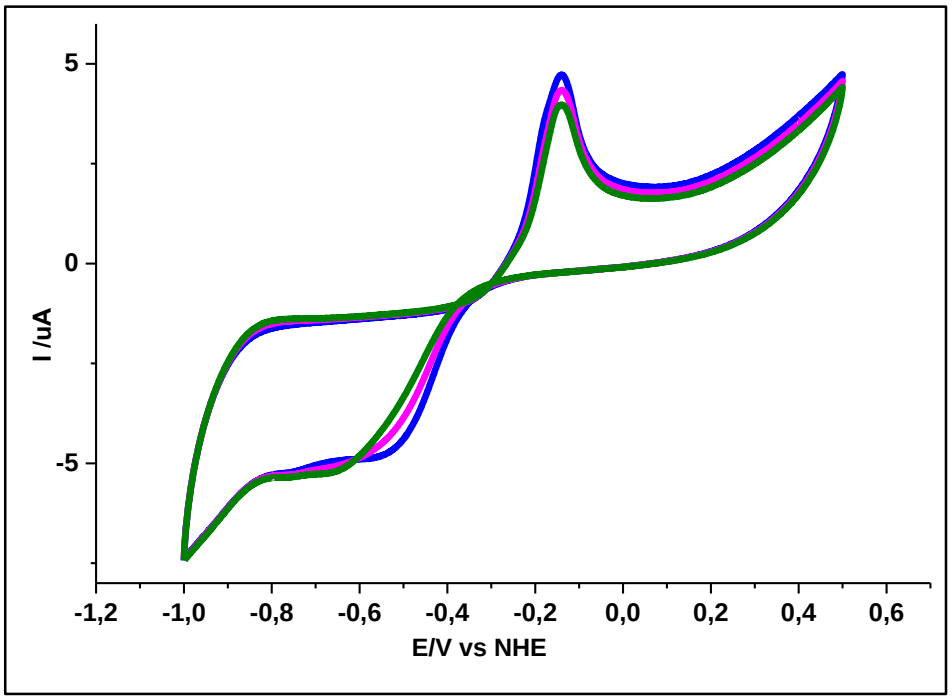
Şekil 5.27: 7 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 5.28'de verilen 7 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 3398 cm^{-1} hidroksil amin grubuna ait O-H titreşimlerinin yok olduğu, υ= 2979-2862 cm^{-1} alifatik ve aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1591, 1537, 1484 cm^{-1} C=C titreşimlerine, υ= 1361 cm^{-1} N-O ve υ= 1158 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



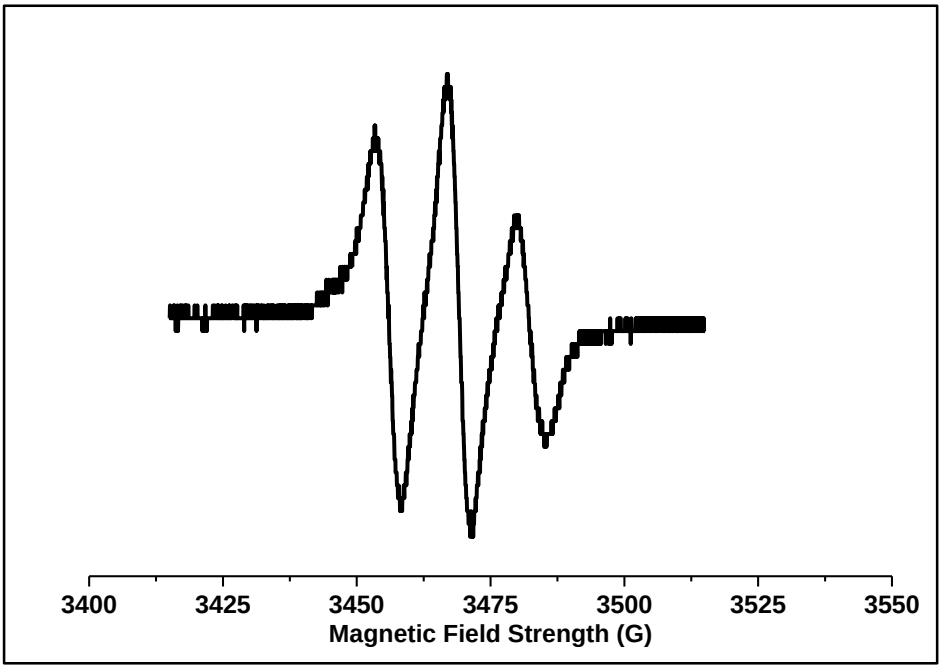
Şekil 5.28: 7 polimerinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.29'da 7 polimerinin CV grafiği incelendiğinde normal hidrojen elektroda (NHE) göre sırasıyla -0.142 V ve -0.680 V'de yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.29: 7 polimerinin CV grafiği.

Şekil 5.30'da verilen, 7 polimerinin oda sıcaklığında THF içerisinde alınan ESR spektrumunda, yaklaşık 3460 G merkez alanında gözlenen üçlü pik azot oksit radikalinin varlığına işaret etmektedir. Azot çekirdeğinin N (l=1) çiftleşmemiş elektronla aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı karakteristik üçlü pik gözlenmektedir. Yarılma sabitleri g: 2,0083, an: 13,3 Gauss olarak hesaplanmıştır.

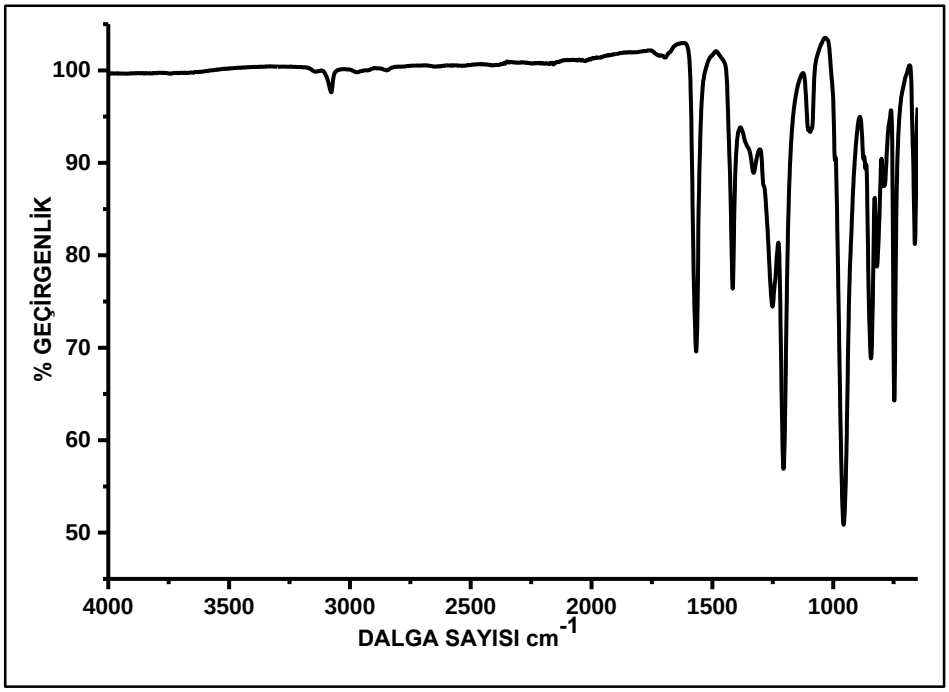


Şekil 5.30: 7 polimerinin ESR spektrumu.

5.8. Polibis (3,5-dibromofenoksi)fosfazen (8) Yapı Analizi

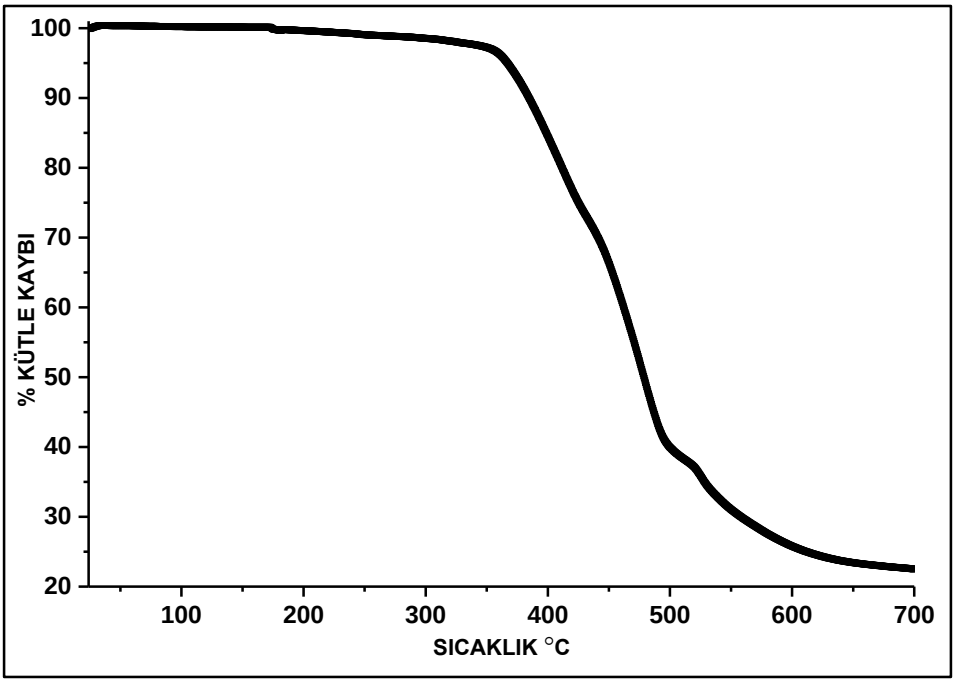
8 polimerinin çözünürlüğünde sıkıntı yaşanıldığı için ^{1}H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılamadı, FT-IR tekniğiyle yapı desteklendi. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

Şekil 5.31'de verilen 8 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; υ= 3077 cm^{-1} aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1566-1415-1397 cm^{-1} aromatik C=C titreşimlerine, υ= 1205 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.31: 8 polimerinin FT-IR spektrumu.

8 polimerin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 53°C olarak bulundu. Şekil 5.32'de verilen TGA analizinde ise polimerin iki basamakta bozunduğu, ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (T_d) 454°C ve 700°C de %22.8' sinin bozunmadan kaldığı tespit edildi.

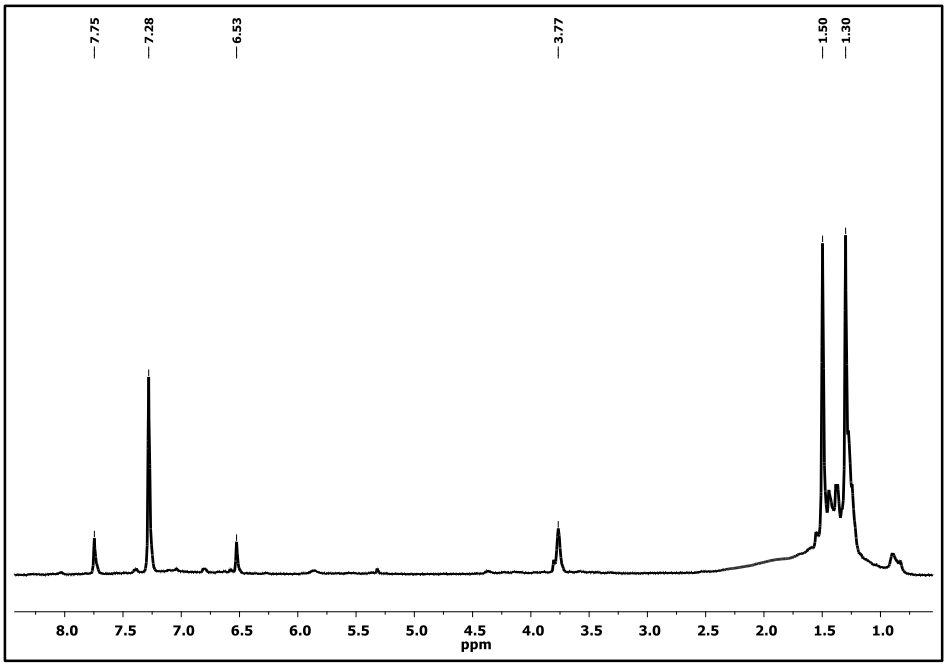


Şekil 5.32: 8 polimerinin TGA termogramı.

5.9. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-oksilamino)fenoksi) fosfazen (9) Yapı Analizi

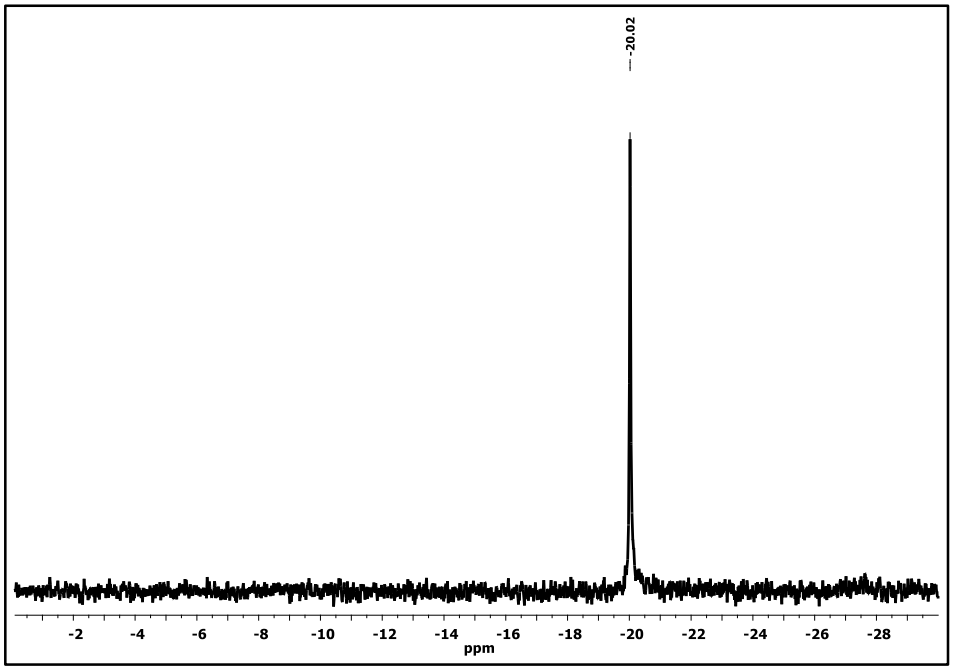
9 polimerinin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

Şekil 5.33'te verilen 9 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.5-7.8 ppm aralığında görülen iki pik benzen halkasındaki aromatik protonlara, δ=3.77 ppm de görünen pik hidroksil grubunun protonuna, δ=1.29 ppm de alifatik protonlara (δ=1.50 ppm'deki pik ise NMR çözücüsü içerisinde bulunan suya) ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



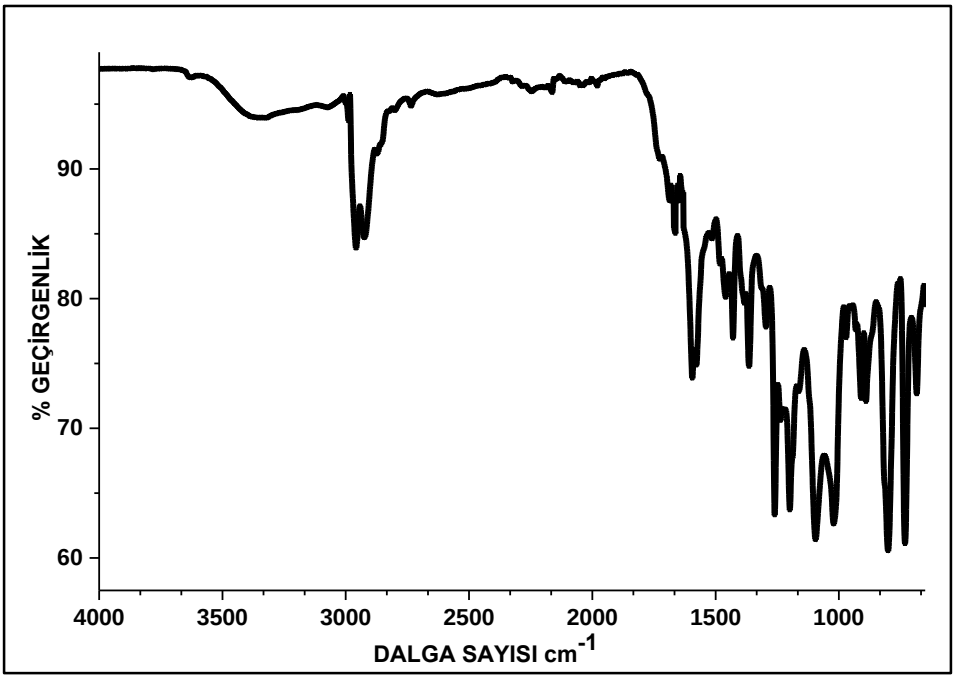
Şekil 5.33: 9 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.34'de verilen 9 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, polifenoksi gruplarının sübstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[NP(OAr)_2]n$ δ=-20.03 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



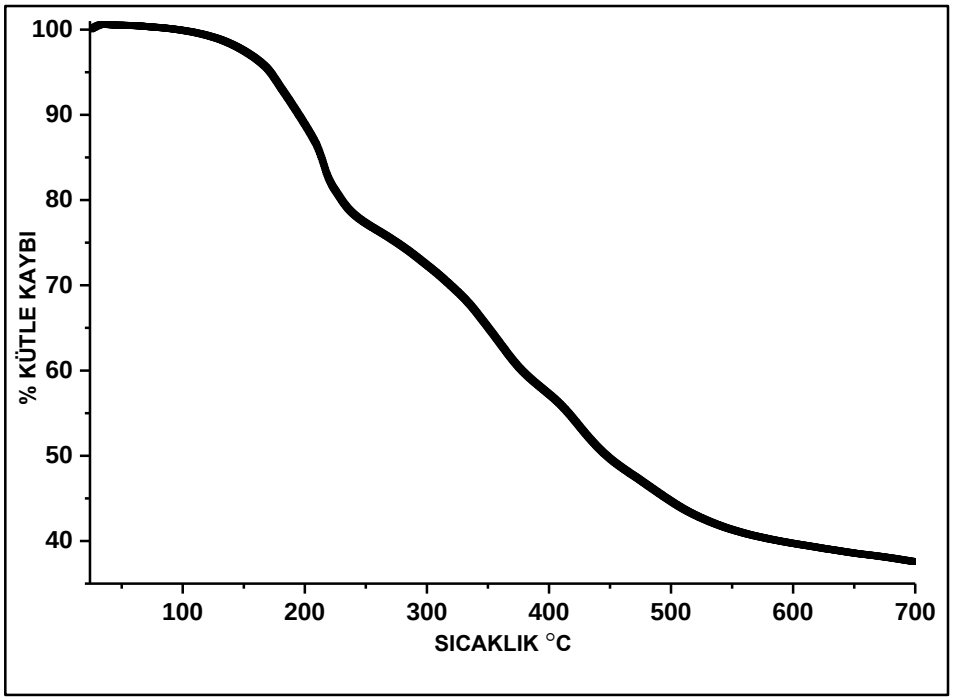
Şekil 5.34: 9 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 5.35'te verilen 9 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 3352 cm^{-1} hidroksil amin grubuna ait O-H titreşimlerine, υ= 2961-2913 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-H titreşimlerine, υ= 1590, 1514, 1483 cm^{-1} C=C titreşimlerine ve υ= 1196 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.35: 9 polimerinin FT-IR spektrumu.

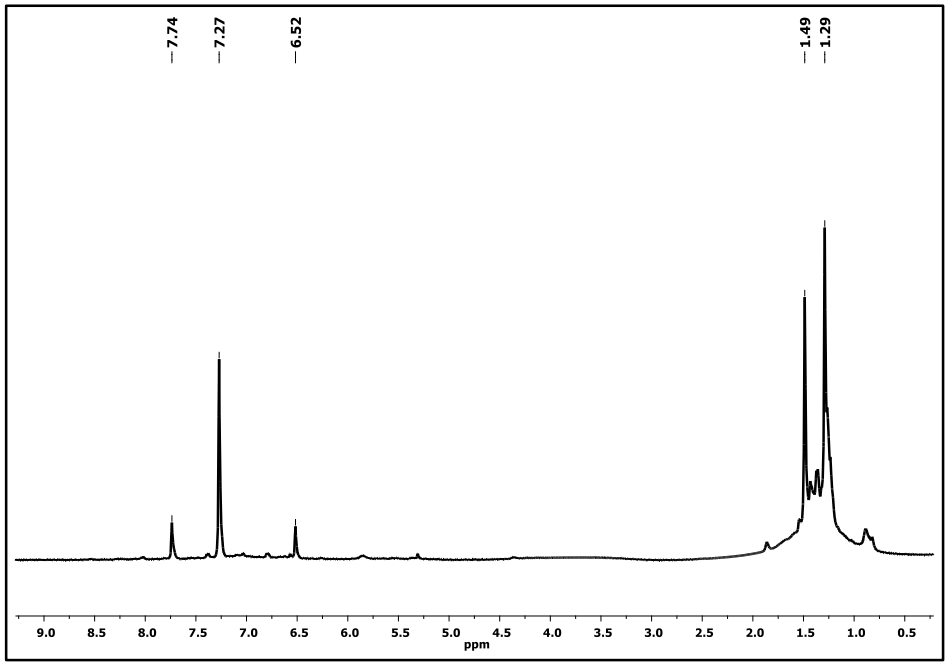
9 polimerinin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 105°C olarak bulundu. Şekil 5.36'da verilen TGA analizinde ise polimerin iki basamakta bozunduğu, ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (T_d) 230°C ve 700°C de %37' sinin bozunmadan kaldığı tespit edildi.



Şekil 5.36: 9 polimerinin TGA termogramı.

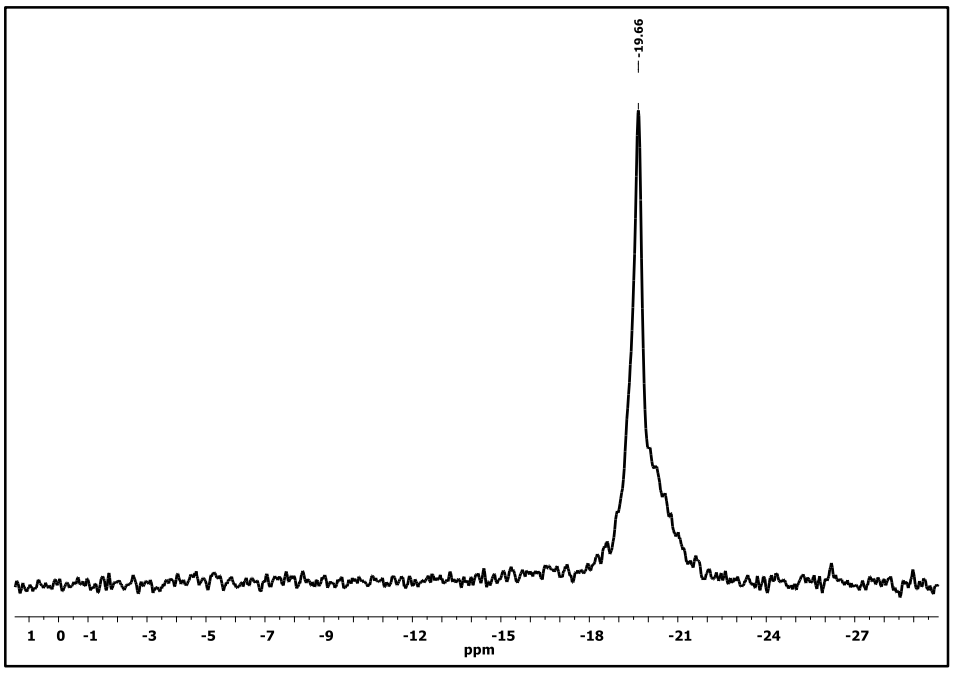
5.10. Polibis (3,5-di-(N-tert-Butil-N-nitroksit)fenoksi) fosfazen (10) Yapı Analizi

10 polimerinin yapısı ^{1}H, ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elektrokimyasal özelliği CV yöntemiyle incelendi. Şekil 5.37'de verilen 10 polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.52 ve 7.74 ppm de aromatik protonlar rezonansa gelmiş olduğu ve δ=1.30 ppm de görülen alifatik protonlara (δ=1.49 ppm'deki pik ise NMR çözücüsü içerisinde bulunan suya) ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



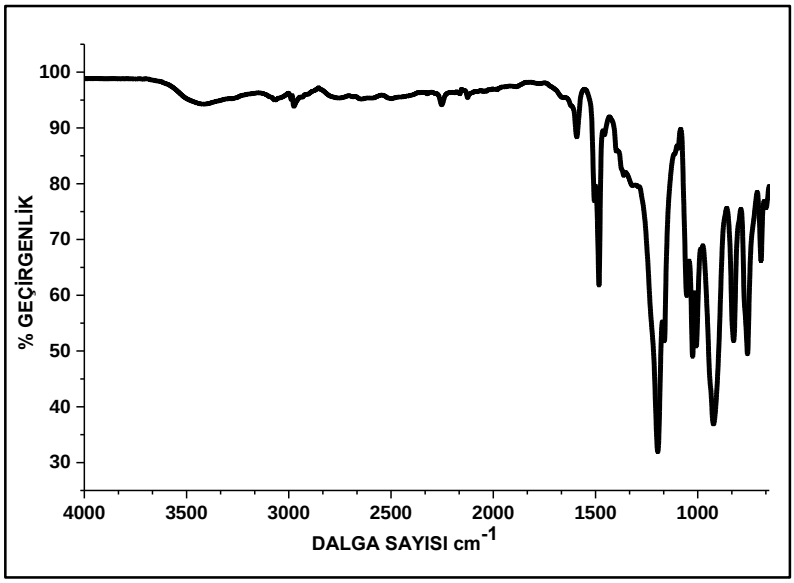
Şekil 5.37: 10 polimerinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.38'de verilen polimerinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda polifenoksi gruplarının sübstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[NP(OAr)_2]n$ δ=-19.66 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



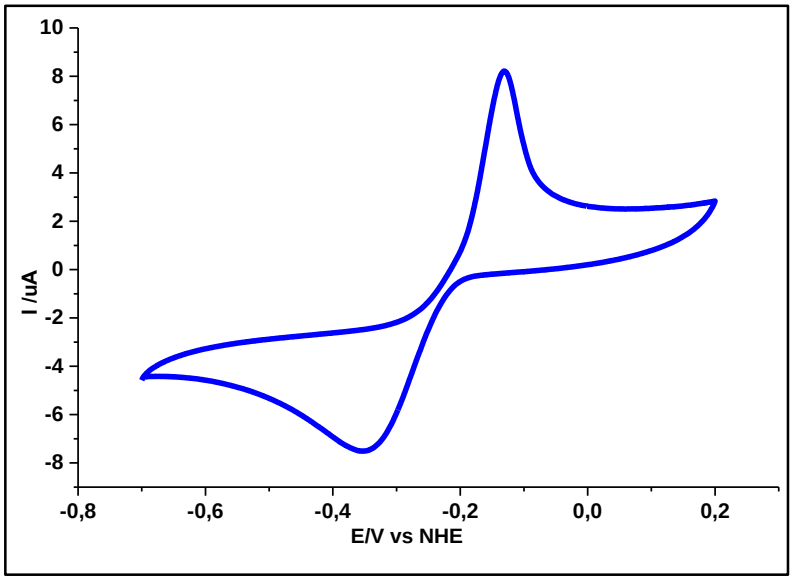
Şekil 5.38: 10 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 5. 39'da verilen 10 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda υ= 3064-2972 cm^{-1} alifatik ve aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1592, 1504, 1480 cm^{-1} C=C titreşimlerine, υ= 1360 cm^{-1} N-O ve υ= 1195 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



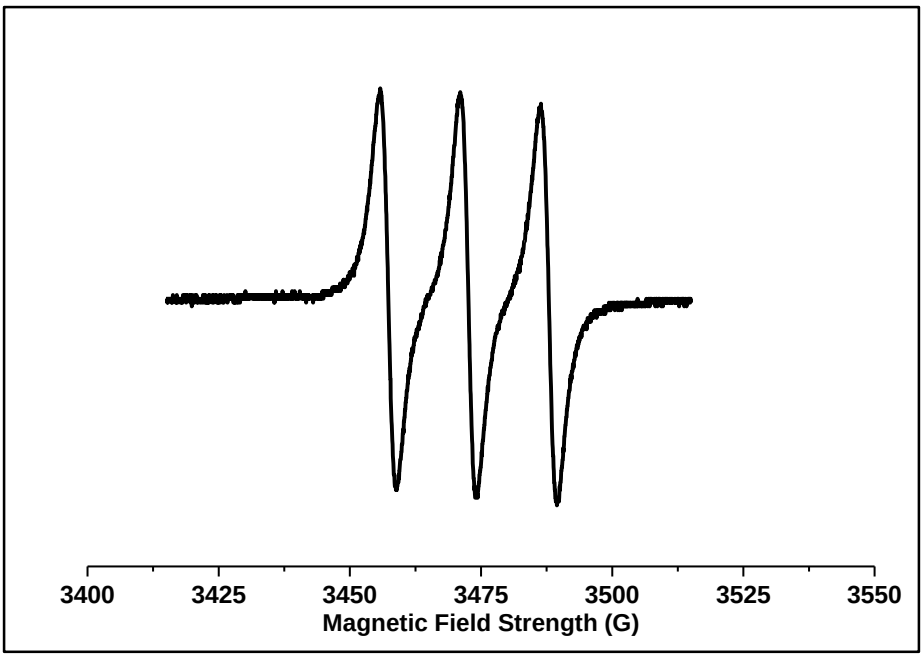
Şekil 5.39: 10 polimerinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.40'da verilen 10 polimerinin CV grafiği incelendiğinde normal hidrojen elektroda (NHE) göre sırasıyla 0.585 V ve 0.432 V'de yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.40: 10 polimerinin CV grafiği.

Şekil 5.41'de verilen, 10 polimerinin oda sıcaklığında Toluen içerisinde alınan ESR spektrumunda, yaklaşık 3470 G merkez alanında gözlenen üçlü pik azot oksit radikalinin varlığına işaret etmektedir. 10 polimerinin yapısında bulunan iki serbest azot-oksit radikali, birbirleriyle etkileşmediği için mono radikal özelliği göstermektedir. Yarılma sabitleri g: 2,0074, a_n: 15,25 Gauss olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.41: 10 polimerinin ESR spektrumu.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

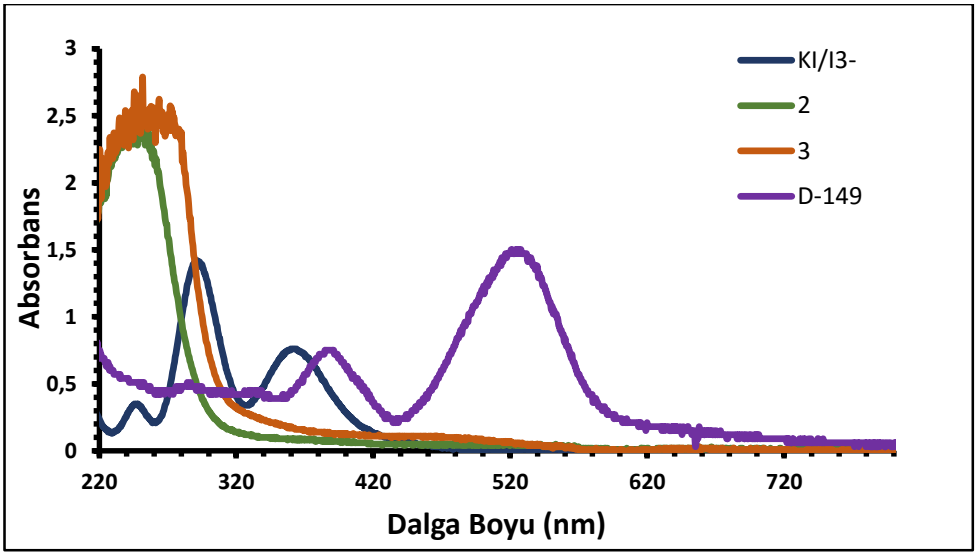
Tez kapsamı sonucunda kararlı azot-oksit radikali içeren beş yeni polifosfazen türevi sentezlendi. Polimerlerin sentezinde poli(diklorofosfazen)'in nükleofilik sübstitüsyon yöntemi kullanıldı. Sentezlenen polimerler, ^{31}P, ^{1}H NMR ve FT-IR teknikleriyle karakterize edildi. Termal özellikleri DSC ve TGA, elektrokimyasal özellikleri ise CV yöntemleriyle incelendi. Radikal varlığı ise ESR tekniği ile desteklendi.

Kararlı azot-oksit radikallerinin lityum iyon pillerde katot aktif malzeme ve özellikle güneş hücrelerinde I^-/I_3^- redoks çiftine alternatif olabileceği düşüncesiyle bu çalışmada hazırlanan polimerlerden DSSC cihazları üretildi. Bu amaçla yüksek verim sağladığı bilinen Dye molekülleri (D 149 Dye, D 205 Dye ve Z 907 Dye) ticari olarak temin edildi. Sentezlenen polimerler, boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri için elektrolit olarak kullanıldı. 2, 7 ve 10 nolu polimerlerin katı olduğu, 3 ve 4 nolu polimerlerin jelimsi olduğu saptandı. Boya duyarlılaştırılmış güneş hücrelerinde, katı halde bulunan polimerlerlerden düzgün homojen bir temasın sağlanamaması sebebiyle 2, 7 ve 10 nolu polimerleri literatür yöntemlerine göre hazırlanan [97] polibis(2-(2-metoksietoksietoksi))fosfazen (MEEP) ile karıştırılıp, jel kıvamına getirildi ve böylece hazırlanan DSSC cihazların ölçümleri alındı.

Elde edilen polimerlerin CV ölçümleri ile birlikte değerlendirildiğinde 2, 3 ve 4 polimerlerinin DSSC cihazlar için elektrolit olma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Bu noktada redoks potansiyelleri NHE elektroda göre incelendiğinde, 2 polimeri için redoks potansiyeli ($E_{1/2}$) 0.572 V, 3 polimeri için 0.707 V, 4 polimeri için 0.776 V olarak ölçülmüştür. 7 ve 10 polimerlerinin redoks potansiyelleri NHE elektroda göre incelendiğinde ise 7 polimeri için -0,411 V, 10 polimeri için -0.243 V olarak ölçülmüştür. 7 ve 10 polimeri I^-/I_3^- çifti ile karşılaştırıldığında negatif bölgede bir redoks potansiyeli gösterdiğinden DSSC cihazlarda karşılaşılan temel sorun olan uyumsuz redoks potansiyeline cevap verme eğiliminde değillerdir.

DSSC'lerde elektrolit olarak kullanılan I^-/I_3^- redoks çifti, görünür bölge absorpsiyonu yaptığı için güneşten gelen fotonların bir kısmını kullanıp verimi düşürecektir. DSSC'ler için kullandığımız bu polimerlerin görünür bölge absorpsiyonu yapmamaları önemli bir avantajdır. Ayrıca D 149 Dye molekülünden daha iyi verim elde edildiği için çalışmamızda tercih edilmiştir. Şekil 6.1

incelendiğinde I^-/I_3^- λ=290 ve 360 nm'de iki absorpsiyona sahip iken, 2 ve 3 polimerleri yaklaşık λ= 240 nm'de absorpsiyonları gözlenmiştir. D 149 Dye molekülü ise λ= 390 ve 531 nm'de iki absorpsiyona sahiptir.



Şekil 6.1: Elektrolitlerin UV spektrumu.

DSSC cihazların hazırlanması:

- Ticari olarak temin edilen flor doplanmış kalay oksit (FTO) içeren camlar ultrasonik banyo içerisinde sırasıyla su ve izopropil alkol ile temizlenerek kurutuldu.
- Ticari olarak temin edilen TiO_2 (parçacık boyutu <25nm, anastase) 1 g alınarak bir beher içerisinde 0.25 mL etanol ile pasta kıvamına gelinceye kadar karıştırıldı (A).
- Elde edilen TiO_2 pasta Doctor Blade yöntemi ile FTO cam üzerine kaplanarak (B) 500°C de 10 dakika tavlandı ve kendi kendine soğumaya bırakıldı (C).
- Elde edilen TiO_2 kaplı FTO camlar, ticari olarak temin edilen D-149, D-205 ve Z-907 boyalarının daha önceden belirlenen molaritelerde hazırlanan ^tBuOH/asetonitril çözeltileri içerisine daldırılarak 24 saat emdirildi (D) ve fazla boya molekülleri etanol ile yıkanarak hazırlanan fotoelektrotlar oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.
- Ticari olarak temin edilen ITO camlar üzerine iletken platin pastası kaplanarak, 400°C de 10 dakika tavlandı ve kendi kendine soğumaya bırakıldı (F).
- Boya emdirilmiş TiO_2 kaplı foto elektrotların (-, negatif) 3 kenarı karşıt elektrot (+, pozitif) ile elektrolit üzerinden temas etmemesi için Teflon bant ile kapatıldı ve

- iyot triiyodür ve sıvı elektrolit içeren DSSC cihazlar; platin kaplanan ITO karşıt elektrotlar, foto elektrotlar üzerine bir kenarlarında ~5mm ofset bırakılarak yerleştirildi ve kıskaçlar yardımıyla sıkıştırıldı. Elde edilen kuru hücrelere açık bırakılan taraftan elektrolit çözeltisi pastör pipet vasıtasıyla ilave edilerek kapiler etki ile bütün hücre içerisine homojen şekilde yayılması sağlandı.

- jel kıvamlı elektrotlar ile hazırlanan DSSC cihazlar; foto elektrot üzerine viskoz jel bir pastör pipet vasıtasıyla hücre dışına taşmayacak miktarda ilave edilerek platin kaplanan ITO karşıt elektrotlar, foto elektrotlar üzerine bir kenarlarında ~5mm ofset bırakılarak yerleştirildi. Jel elektrolitin bütün hücreye homojen şekilde dağılması için hafifçe bastırıldı ve kıskaçlar yardımıyla sıkıştırıldı (E).

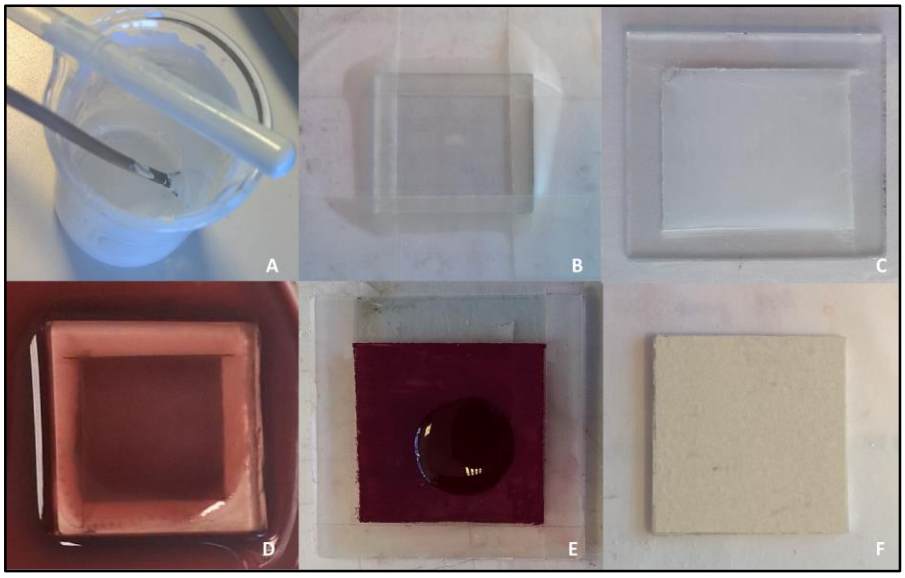
- Elde edilen hücrelerin fotovoltaik özellikleri laboratuvarımızda bulunan potansiyostat-galvanostat ile kontrol edilebilen modüle ışık kaynağı (solar simülatör, 100mW/cm2, 1.5AM) kullanılarak, açık devre voltajları (Voc), kısa devre akımları (Isc) ve akım yoğunluğu (Jsc) verileri yine laboratuvarımızda bulunan Keithyley 2400 Source Meter ile ölçüldü. Elde edilen verilerden dolum faktörü (FF) ve verim (η) hesaplamaları;

$$FF = \frac{Pmax(W)}{Isc(A)*Voc(V)} \tag{6.1}$$

$$Pmax[W] = Imp(A) * Vmp(V) \tag{6.2}$$

$$\eta[\%] = \frac{Pmax[W]100}{1{,}000\left(\frac{W}{m^2}\right)*Cell\ area(m^2)} \tag{6.3}$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplandı [105].

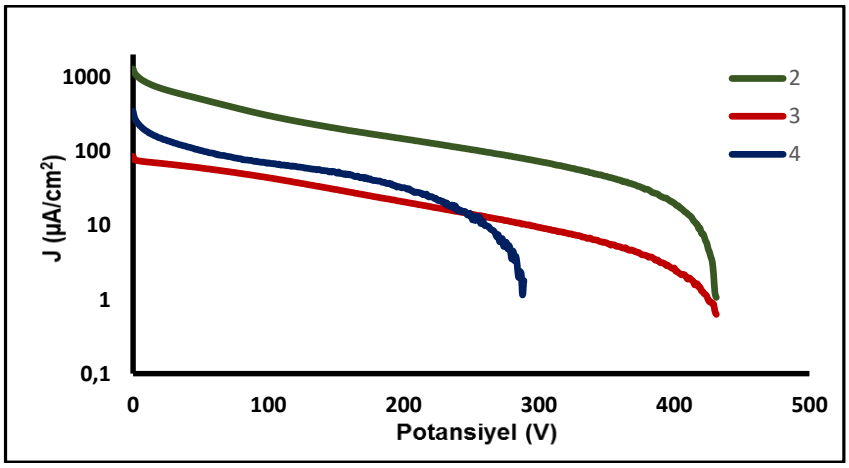


Şekil 6.2: DSSC cihazlarının hazırlanma basamakları.

Tablo 6.1: DSSC için kullanılan elektrolitler.

Cihaz	V_{oc} (V)	J_{sc} (µA/cm^2)	FF	Verim (%)
2	432	1280	0,3599	1,056
3	442	85	0,2588	0,134
4	290	345	0,3084	0,272

Elde edilen polimerler, boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri cihazları için kullanılan I/I_3^- elektrolitine göre daha az verim elde edilmesine rağmen daha uzun ömürlü olması dikkat çekicidir.



Şekil 6.3: 2, 3, 4 polimerlerinin elektrolit olarak kullanıldığı DSSC cihazlarının J/V grafiği.

KAYNAKLAR

[1] Web 1, (2016), http://cdiac.ornl.gov, (Erişim Tarihi: 28/04/2016).

[2] Perrin M., Saint-Drenan Y. M., Mattera F., Malbranche P., (2005), "Lead–acid batteries in stationary applications: competitors and new markets for large penetration of renewable energies", Journal of Power Sources, 144 (2), 402-410.

[3] Rydh C. J., Sandén B. A., (2005), "Energy analysis of batteries in photovoltaic systems. Part I: Performance and energy requirements", Energy Conversion Management, 46, 1957-1979.

[4] Karden E., Ploumen S., Fricke B., Miller T., Snyder K., (2007), "Energy storage devices for future hybrid electric vehicles", Journal of Power Sources, 168 (1), 2-11.

[5] Tellefson J., (2008), "Car industry: Charging up the future", Nature, 456, 436-440.

[6] Gong J., Liang J., Sumathy K., (2012), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (8), 5848–5860.

[7] Saliba M., Matsui T., Seo J., Domanski K., Correa-Baena J. P., Nazeeruddin M. K., Zakeeruddin S. M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Gratzel M., (2016), "Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency", Energy & Environmental Science, 9, 1989-1997.

[8] Tansakul C., Braslau R., (2012), "Nitroxides in Synthetic Radical Chemistry", Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, 9781119953678, Wiley, Chichester.

[9] Volodarsky L. B., Reznikov A. V., Ovcharenko V. I., (1993), "Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides", 9780849345906, CRC Press, Boca Raton, FL.

[10] Nishide H., Iwasa S., Pu Y. J., Suga T., Nakahara K., Satoh M., (2004), "Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material", Electrochimica Acta, 50 (2-3), 827–831.

[11] Nakahara K., Oyaizu K., Nishide H., (2011), "Organic Radical Battery Approaching Practical Use", Chemistry Letters, 40 (3), 222–227.

[12] Zhang Z., Chen P., Murakami M.N., Zakeeruddin M. S., Gratzel M., (2008), "The 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical: An Efficient, Iodine- Free Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells", Advanced Functional Materials, 18 (2), 341–346.

[13] Kılıç N., (2015), " Polianilin-Polifosfazen İletken Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[14] Allcock H. R., (2012), "Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials", Soft Matter, 8, 7521–7532.

[15] Fei S., Lee S. A., Pursel S. M., Basham J., Hess A., Grimes C. A., Horn M. W., Mallouk T. E., Allcock H. R., (2011), "Electrolyte infiltration in phosphazene-based dye-sensitized solar cells, Journal of Power Sources", 196 (11), 5223-5230.

[16] Gomberg M., (1900), "An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl", Journal of the American Chemical Society, 22 (11), 757-771.

[17] Goldschmidt S., Renn K., (1922), "Zweiwertiger Stickstoff: Über das α, α-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazyl. (IV. Mitteilung über Amin-Oxydation)", Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 55 (3), 628-643.

[18] Maki A. H., Allendoerfer R. D., Danner J. C., Keys R. T., (1968), "Electron nuclear double resonance in solutions. Spin densities in triarylmethyl radicals", Journal of the American Chemical Society, 90 (16), 4225-4231.

[19] Neumann W. P., Penenory A., Stewen U., Lehnig M., (1989), "Sterically hindered free radicals. 18. Stabilization of free radicals by substituents as studied by using triphenylmethyls", Journal of the American Chemical Society, 111 (15), 5845-5851.

[20] Neumann W. P., Uzick W., Zarkadis A. K., (1986), "Sterically hindered free radicals. 14. Substituent-dependent stabilization of para-substituted triphenylmethyl radicals", Journal of the American Chemical Society, 108 (13), 3762-3770.

[21] Piloty O., Schwerin B. G., (1901), "Ueber das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate", Chemische Berichte, 34 (2), 1863-1870.

[22] Holden A. N., Yager W. A., Merritt F. R., (1951), "Paramagnetic Resonance Absorption in Organic Free Radicals", The Journal of Chemical Physics, 19, 1319-1319.

[23] Rozantsev E. G., Sholle V. D., (1971), "Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals I. Synthesis", Synthesis, 1971 (4), 190-202.

[24] Rozantsev E. G., Sholle V. D., (1971), "Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals II. Reactions", Synthesis, 1971 (8), 401-414.

[25] Keana J. F. W., (1978), "Newer aspects of the synthesis and chemistry of nitroxide spin labels", Chemical Reviews, 78 (1), 37-64.

[26] Osiecki J. H., Ullman E. F., (1968), “Studies of free radicals. I. .alpha.-Nitronyl nitroxides, a new class of stable radicals”, Journal of the American Chemical Society, 1968, 90 (4), 1078-1079.

[27] Boocock D. G. B., Darcy R., Ullman E. F., (1968), “Studies of free radicals. II. Chemical properties of nitronylnitroxides. A unique radical anion”, Journal of the American Chemical Society, 90 (21), 5945-5946.

[28] Boocock D. G. B, Ullman E. F., (1968), “Stable free radicals. III. 1,3-dioxy-2-imidazolidone zwitterion and its stable nitronyl nitroxide radical anion”, Journal of the American Chemical Society, 90 (24), 6873-6874.

[29] Kreilick R. W., Becher J., Ullman E. F., (1969), “Stable free radicals. V. Electron spin resonance studies of nitronylnitroxide radicals with asymmetric centers”, Journal of the American Chemical Society, 91 (18), 5121-5124.

[30] Kusaba Y., Tamura M., Hosokoshi Y., Kinoshita M., Sawa H., Kato R., Kobayashi H., (1997), “Isolation of crystals of a planar nitronyl nitroxide radical:2-phenylbenzimidazol-1-ylN,N′-dioxide(PBIDO)”, Journal of Materials Chemistry, 7, 1377-1382.

[31] Zakrassov A., Shteiman V., Sheynin Y., Tumanskii B., Botoshansky M., Kapon M., Keren A., Kaftory M., Vos T. E., Miller J. S., (2004), “Synthesis, structural, and magnetic characterization of substituted benzoimidazole-l-yl N,N′-dioxides”, Journal of Materials Chemistry, 14, 1827-1837.

[32] Gough T. E., Puzic R., (1976), “An electron spin resonance study of stable benzimidazole-3-oxyl-1-oxide free radicals”, Journal of Magnetic Resonance, (1969), 23 (1), 31-38.

[33] Pummerer R., Frankfurter F., (1914), “Über ein neues organisches Radikal. I. Mitteilung über die Oxydation der Phenole”, Chemische Berichte, 47 (2), 1472-1493.

[34] Altwicker E. R., (1967), “The Chemistry of Stable Phenoxy Radicals”, Chemical Reviews, 67 (5), 475-531.

[35] O'Malley P. J., (2002), “Hybrid Density Functional Studies of Phenoxyl Free Radicals Modeling α-Tocopheroxyl”, The Journal of Physical Chemistry B, 106 (47), 12331-12335.

[36] Xie C., Lahti P. M., George C., (2000), “Modulating Spin Delocalization in Phenoxyl Radicals Conjugated with Heterocycles”, Organic Letters, 2 (22), 3417-3420.

[37] Coppinger G. M., (1957), “A Stable Phenoxy Radical Inert to Oxygen”, Journal of the American Chemical Society, 79 (2), 501-502.

[38] Kirste B., Harrer W., Kurreck H., Schubert K., Bauer H., Gierke W., (1981), “Hydrogen-1 and carbon-13 ENDOR investigations of sterically hindered galvinoxyl radicals”, Journal of the American Chemical Society, 103 (21), 6280-6286.

[39] Novak I., Kovač B., (2005), “Electronic structure of galvinoxyl radical”, Chemical Physics Letters, 413 (4), 351-355.

[40] Dietz F., Tyutyulkov N., Baumgarten M., (1998), “Nature of the Magnetic Interaction in Organic Radical Crystals. 3. Galvinoxyl Radicals in 1-D Crystals”, The Journal of Physical Chemistry B, 102 (20), 3912-3916.

[41] Bock H., John A., Havlas Z., Bats J. W., (1993), “The Triplet Biradical Tris(3,5-di-tert-butyl-4-oxophenylene)methane: Crystal Structure, and Spin and Charge Distribution”, Angewandte Chemie, 32 (3), 416-418.

[42] Dowd P., (1972), “Trimethylenemethane”, Accounts of Chemical Research, 5 (7), 242-248.

[43] Papariello G. J., Janish M. A. M., (1965), “Diphenylpicrylhydrazyl as an Organic Analytical Reagent. Analysis of Amines”, Analytical Chemistry, 37 (7), 899-902.

[44] Blois M. S., (1958), “Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical”, Nature, 181, 1199-1200.

[45] Hicks R. G., (2010), “Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds”, 9780470666975, John Wiley & Sons, NewYork.

[46] Likhtenshtein G. I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A. I., Tamura R., (2008), “Nitroxides Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science”, 9783527621743, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[47] Makarova T. L., Palacio F., (2006), “Carbon Based Magnetism”, 9780444519474, Elsevier, Amsterdam.

[48] Adam W., Saha-Möller C. R., Ganeshpure P. A., (2001), “Synthetic Applications of Nonmetal Catalysts for Homogeneous Oxidations”, Chemical Reviews, 101, 3499-3548.

[49] De Souza M. V. N., (2006), “TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl) an Important Reagent in Alcohol Oxidation and its Application in Synthesis of Natural Products”, Mini-Reviews in Organic Chemistry, 3 (2), 155-165.

[50] Aoki K., Akutsu H., Yamada J., Nakatsuji S., Kojima T., Yamashita Y., (2009), “The First Organic Radical Compounds Exhibiting n-Type FET Properties”, Chemical Reviews, 38 (2), 112-113.

[51] Figueira-Duarte T. M., Müllen K., (2011), “Pyrene-Based Materials for Organic Electronics”, Chemical Reviews, 111 (11), 7260-7314.

[52] Wang Y., Wang H., Liu Y., Di C.-an., Sun Y., Wu W., Yu G., Zhang D., Zhu D., (2006), "1-Imino Nitroxide Pyrene for High Performance Organic Field Effect Transistors with Low Operating Voltage", Journal of the American Chemical Society, 128 (40), 13058-13059.

[53] Borozdina Y. B., Kamm V., Laquai F., Baumgarten M., (2012), "Tuning the sensitivity of fluorophore–nitroxide radicals", Journal of Materials Chemistry, 22 (26), 13260-13267.

[54] Sugawara T., Komatsu H., Suzuki K., (2011), "Interplay between magnetism and conductivity derived from spin-polarized donor radicals", Chemical Society Reviews, 40 (6), 3105-3118.

[55] Zhang Y., Basel T. P., Gautam B. R., Yang X., Mascaro D. J., Liu F., Vardeny Z. V., (2012), "Spin-enhanced oganic bulk heterojunction photovoltaic solar cells", Nature Communications, 3, 1043.

[56] Kato F., Kikuchi A., Okuyama T., Oyaizu K., Nishide H., (2012), "Nitroxide radicals as highly reactive mediators in dye-sensitized solar cells", Angewandte Chemie, 51 (40), 10177-10180.

[57] Mostovich E. A., Borozdina Y., Enkelmann V., Remović-Langer K., Wolf B., Lang M., Baumgarten M., (2012), "Planar Biphenyl-Bridged Biradicals as Building Blocks for the Design of Quantum Magnets", Crystal Growth & Design, 12 (1), 54-59.

[58] Morita Y., Suzuki S., Sato K., Takui T., (2011), "Synthetic organic spin chemistry for structurally well-defined open-shell graphene fragments", Nature Chemistry, 3, 197-204.

[59] Morita Y., Nishida S., Murata T., Moriguchi M., Ueda A., Satoh M., Arifuku K., Sato K., Takui T., (2011), "Organic tailored batteries materials using stable open-shell molecules with degenerate frontier orbitals", Nature Materials, 10, 947-951.

[60] Fatila E. M., Clérac R., Rouzières M., Soldatov D. V., Jennings M., Preuss K. E., (2013), "High-Spin Ribbons and Antiferromagnetic Ordering of a MnII-Biradical-MnII Complex", Journal of the American Chemical Society, 135 (36), 13298–13301.

[61] Oshio H., Watanabe T., Ohto A., Ito T., Ikoma T., TeroKubota S., (1997), "Ferromagnetic Interactions between Imino Nitroxides through Diamagnetic Metal Ions: Crystal Structures, Magnetism, and Electronic Properties of $[M_I$ (imino nitroxide)$_2](PF_6)$ (M = Cu^I and Ag^I)", Inorganic Chemistry, 36 (14), 3014-3021.

[62] Sarıkaya Y., (2000), "Fizikokimya", 3.Baskı, Gazi Yayınevi.

[63] Atabay M., (2006), "Lityum-İyon Bataryaların Fotovoltaik Sistemlerde Uygulanabilirliğinin Diğer Batarya Tipleri ile Karşılaştırılmalı Olarak Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.

[64] Olivetti O., (2007), "Composite Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries", Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology.

[65] Web 2, (2005), http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm, (Erişim Tarihi: 13/06/2016).

[66] Akbulut A., (2012), "Lityum İyon Piller İçin Çevreye Duyarlı $LiMn_2O_4$ Katot Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

[67] Verma P., Maire P., Novak P., (2010), "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries", Electrochimica Acta, 55 (22), 6332-6341.

[68] Liang Y., Tao Z., Chen J., (2012), "Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", Advanced Energy Materials, 2 (7), 742-769.

[69] Oyama N., Tatsuma T., Sato T., Sotomura T., (1995), "Dimercaptan–polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density", Nature, 373, 598-600.

[70] Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H., (2011), "p-and n-Type Bipolar Redox-Active Radical Polymer: Toward Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Devices wtih Variable Configuration", Advanced Materials, 23 (6), 751-754.

[71] Janoschka T., Teichler A., Häupler B., Jähnert T., Hager M. D., Schubert U. S., (2013), "Reactive Inkjet Printing of Cathodes for Organic Radical Batteries", Advanced Energy Materials, 3 (8), 1025-1028.

[72] Janoschka T., Hager M. D., Schubert U. S., (2012), "Powering up the Future: Radical Polymers for Battery Applications", Advanced Materials, 24, 6397-6409.

[73] Nishide H., Oyaizu K., (2008), "Toward Flexible Batteries", Science, 319 (5864), 737-738.

[74] Abdulrazzaq O. A., Saini V., Bourdo S., Dervishi E., Biris A. S., (2013), "Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement", Particulate Science and Technology: An International Journal, 31 (5), 427-442.

[75] Tao M., (2008), "Inorganic photovoltaic solar cells: Silicon and beyond", The Electrochemical Society Interface, 17 (4), 30–35.

[76] O'regan B., Gratzel M., (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films", Nature, 353 (6346), 737–740.

[77] Wang M., Chamberland N., Breau L., Moser J. E., Humphry-Baker R., Marsan B., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., (2010), “An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells”, Nature Chemistry, 2 (5), 385–389.

[78] Lee J. Y., Lee C., Lee Y. M., Cho K. Y., Choi J. W., Park J. K., (2012), “Thiophene-nitroxide radical as a novel combination of sensitizer-redox mediator for dye-sensitized solar cells”, Journal of Solid State Electrochem., 16 (2), 657–663.

[79] Kron G., Egerter T., Werner J. H., Rau U., (2003), “Electronic transport in dye-sensitized nanoporous TiO_2 solar cells-comparison of electrolyte and solid-state devices”, Journal of Physical Chemistry, 107 (15), 3556–3564.

[80] Wang P., Zakeeruddin S. M., Moser J. E., Nazeeruddin M. K., Sekiguchi T., Gratzel M., (2003), “A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte”, Nature Materials, 2 (6), 402–407.

[81] Badetti E., Lloveras V., Wurst K., Sebastian R. M., Caminade A. M., Majoral J. P., Veciana J., Vidal-Gancedo J., (2013), “Synthesis and Structural Characterization of a Dendrimer Model Compound Based on a Cyclotriphosphazene Core with TEMPO Radicals as Substituents”, Organic Letters, 15 (14), 3490-3493.

[82] Liebig J., (1834), “Nachtrag der Redaction”, Annalen der Chemie, 11, 139-150.

[83] Rose H., (1834), “Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff ”, Annalen der Chemie,11, 129-139.

[84] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), “On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition”, Journal of the Chemical Society, 17, 225.

[85] Wichelhaus H., (1870), “Ueber Chlorphosphorstickstoff”, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 3,163-166.

[86] Schenk R., Romer G., (1924), “Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)” Chemische Berichte 57B, 8, 1343-1355.

[87] Stokes H. N., (1895), “On the chloronitrides of phosphorus”, Journal of the American Chemical Society, 17, 275.

[88] Allcock H. R., Lampe F. W., Mark J. E., (2004), “Contemporary Polymer Chemistry”, 9780130650566, 3rd Edition, Pearson Education, Inc.

[89] Allcock H. R., Turner M.L., (1993), “Ring expansion and polymerization of transannular bridged cyclotriphosphazenes and their spirocyclic analogs”, Macromolecules, 26 (1), 3–10.

[90] Vinogradova S. V., Tur D. R., Vasnev V. A., (1998), Open-chain poly(organophosphazenes). Synthesis and properties, Russian Chemical Reviews 67 (6), 515-534.

[91] Mark J. E., Allcock H. R., West R., (2005), “Inorganic Polymers”, 2st Edition, Prestice-Hall, Engle-wood Cliffs.

[92] Craig D. P., Paddock, N. L., (1958), “Novel type of aromaticity”, Nature, 181, 1052-1053.

[93] Dewar M. J. S., Lucken E. A. C., Whitehead M. A., (1960), “The structure of the phosphonitrilic halid”, Journal of the Chemical Society, 5, 2423-2429.

[94] Cameron T. S., Borecka B., Kwiatkowski W., (1994), “Observed and Theoretical Deformation Density Studies of the Aziridinyl, Benzene, and Phosphazene Rings in the Crystal Structure of the Benzene Solvate of Hexaaziridinylcyclotriphosphazene”, Journal of American Chemical Society, 116, 1211-1219.

[95] Breza M., (2000), “The electronic structure of planar phosphazene rings”, Polyhedron, 19, 389-397.

[96] Doggett G., (1972), “π-Bonding in cyclic phosphonitrilic compounds”, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 2, 2075-2080.

[97] Nazri G., MacArthur D. M., Ogara J. F., (1989), “Polyphosphazene electrolytes for lithium batteries”, Chemistry of Materials, 1 (3), 370-374.

[98] Hacıvelioğlu F., Özden Ş., Çelik S. U., Yeşilot S., Kılıç A., Bozkurt A., (2011), “Azole substituted polyphosphazenes as nonhumidified proton conducting membranes”, Journal of Material Chemistry, 21, 1020–1027.

[99] Lee S. A., Jackson A.S., Hess A., Fei S., Pursel S. M., Basham J., Grimes C. A., Horn M. W., Allcock H. R., Mallouk T. E., (2010), “Influence of Different Iodide Salts on the Performance of Dye-Senstitized Solar Cells Containing Phosphazene-Based Nonvolatile Electrolytes”, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (35), 15234-15242.

[100] Allcock H. R., Morozowich N. L., (2012), “Bioerodible polyphosphazenes and their medical potential”, Polymer Chemistry, 3-578-590.

[101] Allcock H. R., Bender J. D., Chang Y., (2003), “Controlled Refractive Index Polymers: Polyphosphazenes with Chlorinated- and Fluorinated-, Aryloxy- and Alkoxy- Side-Groups”, Chemistry of Materials, 15 (2), 473-477.

[102] Moriya K., Mizusaki H., Kato M., Yano S., Kajiwara, M., (1995), “Liquid-crystalline Phase-transitions in Hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy) cyclotriphosphazene”, Liquid Crystals, 18 (5), 795-800.

[103] Stone D. A., Chang Y., Allcock H. R., (2006), “Control of the conjugation length and solubility in electroluminescent polymers”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44 (1), 69-76.

[104] Hacıvelioğlu F., Kılıç N., Çelebi E. B., Yeşilot S., (2016), “In situ preparation and properties of sulfonic and phosphonic acid substituted polyphosphazene/polyaniline composites”, Polymer, 26, 112-120.

[105] Ito S., Murakami T. N., Comte P., Liska P., Grätzel C., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., (2008), “Fabrication of thin film dye sentisized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%”, Thin Solid Films, 516 (14), 4613–4619.

ÖZGEÇMİŞ

Gürkan Sayan, 24 Ekim 1988 tarihinde İzmit'te doğdu. İlköğretim eğitimini Sabancı Ortakları ve Çalışanları İlköğretim Okulu'nda tamamlayıp, ortaöğretimini Derince Anadolu Lisesi'nde bitirdi. Lisans eğitimini 2008 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümünü 2012 yılında başarıyla tamamlayıp lisansüstü eğitimine 2012 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı.