

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASİT SÜBSTİTÜE FOSFAZEN PENDENT TİYOFEN
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ERDEM KUMAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİT SÜBSTİTÜE FOSFAZEN PENDENT
TİYOFEN KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

ERDEM KUMAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2020

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

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF ACID SUBSTITUTE PHOSPHAZENE
PENDENT THIOPHENE COPOLYMERS**

ERDEM KUMAŞ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2020



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2020 tarih ve 2020/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/06/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem KUMAŞ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

ÜYE

:PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

:DOÇ. DR. ÜMİT KADİROĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../2020 tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

İletken polimerler geçmişten günümüze kadar pek çok alanda kullanılmaya başlayan materyaller olması nedeniyle her geçen gün daha fazla ilgi çekmektedir. Metallere göre daha hafif olmaları, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve uyarlanabilirliklerinden dolayı iletken polimer sentezlenmiştir.

Dopant özellikli fosfazen bileşikler hazırlamak için öncelikle halkalı fosfazen üzerine bağlanabilecek özellikte sülfonik asit ve fosfonik asit grubu taşıyan yan gruplar hazırlandı. İlk olarak etil-4-hidroksibenzensülfonat ve 4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezlendi. Hekzaklorotrisiklofosfazen'in nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile 2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il))fenoksi siklotrifosfazen ve 2,2,4,4,6-pentakis(4-etilsülfonatofenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il))fenoksi siklotrifosfazen sentezlendi. Hazırlanan bu bileşikler dopant olarak kullanılmak için hidroliz yöntemiyle 2,2,4,4,6-pentakis(4-fosfonikasitfenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il))fenoksi siklotrifosfazen ve 2,2,4,4,6-pentakis(4-sülfonikasitfenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il))fenoksi siklotrifosfazen bileşikler oluşturuldu.

İkinci basamakta 2,2,4,4,6-pentakis(4-fosfonikasitfenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il))fenoksi)fosfazen ve 2,2,4,4,6-pentakis(4-sülfonikasitfenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il))fenoksifosfazen bileşikleriyle 3,4-etilendioksitiyofen bileşiğiyle 4 farklı oranda polimer oluşturuldu. 3,4-etilendioksitiyofen; iletken durumda optik şeffaflık, yüksek stabilite, orta bant aralığı ve düşük redoks potansiyeline sahip olmasından dolayı tercih edildi.

Polimerlerin yapısı ^{31}P , ^1H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) ve UV-Vis (Mor Ötesi ve Görünür Bölge Absorpsiyon) spektroskopik teknikleriyle incelendi. Elde edilen polimerlerin yüzey özellikleri, termal özellikleri, elektrokimyasal özellikleri ve iletkenlik özellikleri incelendi.

Bu çalışmalar sonucunda, suda çözüneabilen, iletkenlik özelliği gösteren ve termal kararlılığa sahip PEDOT/fosfazen kopolimerleri sentezlenmiştir. Pek çok yüzeye kaplanabilme özelliğine sahip olan bu polimerler düşünüldüğünde uygulama alanları ve kullanılabirliği oldukça değerlidir.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Kopolimer, Fosfazen, Polietilendioksitiyofen (PEDOT).

SUMMARY

Conductive polymers have attracted more and more attention since they have been used in many fields from past to present. Conductive polymer has been synthesized because of it is lighter than metals, resistant to corrosion and can be synthesized with desired properties.

In order to prepare phosphazene compounds with dopant properties, firstly side groups bearing sulfonic acid and phosphonic acid group that can be bonded to cyclic phosphazene were prepared. Firstly, ethyl 4-hydroxybenzenesulfonate and 4-hydroxyphenyl diethylfosfonate were synthesized. 2,2,4,4,6-pentakis(4-hydroxyphenyl diethylfosfonate)-6-(4-(thiophen-3-yl))-cyclotriphosphazene and 2,2,4,4,6-pentakis(ethyl 4-oxybenzenesulfonate)-6-(4-(thiophen-3-yl))-cyclotriphosphazene were prepared by nucleophilic reaction. These prepared compounds were obtained by hydrolysis 2,2,4,4,6-pentakis(4-hydroxyphenyl diethylfosfonic acid)-6-(4-(thiophen-3-yl))-cyclotriphosphazene and 2,2,4,4,6-pentakis(ethyl 4-oxybenzenesulfonic acid)-6-(4-(thiophen-3-yl))-cyclotriphosphazene compounds for use as a dopant.

Four different ratio copolymers were prepared for each acid substituted 2,2,4,4,6-pentakis(ethyl 4-oxybenzenesulfonic acid)-6-(4-(thiophen-3-yl))-cyclotriphosphazene and 2,2,4,4,6-pentakis(4-hydroxyphenyl diethylfosfonic acid)-6-(4-(thiophen-3-yl))-cyclotriphosphazene by using different proportions of 3,4-ethylenedioxythiophene monomer in second step. 3,4-ethylenedioxythiophene; It is preferred due to its optical conductivity in the conductive state, high stability, medium band gap and low redox potential. The structures of these polymers are characterized by ^{31}P , ^1H NMR, FT-IR and UV-Vis spectroscopy. The surface properties, thermal properties, electrochemical properties and conductivity properties of the polymers obtained were examined.

The result of these studies; PEDOT/Phosphazene copolymers which are water soluble, conductive and thermally stable are synthesized. These polymers, which can be coated on many surfaces, have a wide range of applications.

Key Words: Conductive polymers, Copolymer, Phosphazene, Polyethylenedioxythiophene (PEDOT).

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezim olarak belirleyen, çalışmalarım sırasında her türlü desteği gösteren, değerli bilgileriyle yardımcı olan danışman hocam, sayın Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na teşekkür ederim.

Okul içinde ve dışında ilgi ve yardımını esirgemeyen, manevi olarak destek veren, değerli eşim Gül Tuğba KUMAŞ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca beraber yol aldığım ve birlikte hareket ettiğim, laboratuvar arkadaşım Noreen SAJJAD'a teşekkür ederim.

Okul içinde ve dışında ilgi ve alakasını esirgemeyen, tez yazım aşamasında manevi olarak desteğini gördüğüm, değerli dostum Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye teşekkür ederim.

Hem okul içinde hem de okul dışında ilgi ve samimiyetini sürekli hissettiğim kıymetli dostum Zeynep ALTINBARIN'a teşekkür ederim.

Laboratuvardaki deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Nazmiye KILIÇ ve Elif Büşra ÇELEBİ'ye teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.1.1. Gelişimi ve Tarihçesi	3
2.1.2. Kimyasal Yapı ve İletkenlik Mekanizması	6
2.1.3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Uygulama Alanları	12
2.2. Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	18
2.2.1. Elektrokimyasal Sentez	19
2.2.2. Kimyasal Sentez	20
2.2.3. Yapı ve Kararlılık	22
2.3. PEDOT'un Organik Esaslı Güneş Piline Uygulaması	24
2.4. Fosfazenler	26
2.4.1. Fosfazenlerin Sınıflandırılması	27
2.4.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı	28
2.4.2.1. Düz Zincirli Fosfazenlerin Yapısı	28
2.4.2.2. Halkalı Fosfazenlerin Yapısı	28
3. MALZEME ve YÖNTEM	30
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	32
4.1. Genel İşlemler	32
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) Saflaştırılması	32
4.1.2. THF'in Kurutulması	32

4.1.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Hazırlanması	32
4.1.4. Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi	33
4.1.5. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (1) Sentezi	33
4.1.6. Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (5) Sentezi	34
4.2. Sentez Çalışmaları	35
4.2.1. 2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotri- fosfazen (2) Sentezi	35
4.2.2. 2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyo- fen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (3) Sentezi	36
4.2.3. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenosfonik asit)-6-(4-(tiyo- fen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (4) Sentezi	37
4.2.4. 2,2,4,4,6-pentakis(etil 4-oksibenzensülfonat)-6-(4-(ti- yofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (6) Sentezi	38
4.2.5. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzensülfonik asit)-6-(4- (tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (7) Sentezi	39
4.2.6. PEDOT/2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenosfonik asit)- 6-(4 (tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (8a-d) Kopolimerlerinin Sentezi	40
4.2.7. PEDOT/2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzensülfonik asit)- 6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (9a-d) Kopolimerlerinin Sentezi	41
4.3.Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları	42
4.3.1. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (1) bileşiğinin Yapı Analizi	42
4.3.2. 2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotri- fosfazen (2) Yapı Analizi	45
4.3.3. 2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyo- fen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (3) Yapı Analizi	48
4.3.4. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenosfonik asit)-6-(4-(ti- yofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (4) Yapı Analizi	51
4.3.5. Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (5) Yapı Analizi	55
4.3.6. 2,2,4,4,6-pentakis(etil 4-oksibenzensülfonat)-6-(4-(ti- yofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (6) Yapı Analizi	57

4.3.7. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksi-benzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (7) Yapı Analizi	59
4.3.8. PEDOT/2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (8a-d) Yapı Analizi	61
4.3.9. PEDOT/2,2,4,4,6-pentakis(4-oksi-benzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (9a-d) Yapı Analizi	68
5.SONUÇLAR	74
5.1. PEDOT-Asit Sübstitüe Fosfazen Kopolimerlerinin İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi	74
5.2. PEDOT-Asit Sübstitüe Fosfazen Kopolimerlerinin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	76
5.3. Asit Sübstitüe Fosfazenlerin Termal Kararlılığa Etkisi	78
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve

Açıklamalar

Kısaltmalar

^1H	:	Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	:	Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
δ	:	Kimyasal Kayma
Å	:	Angström
°C	:	Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
APS	:	Amonyumpersülfat
CV	:	Döngüsel Voltametri
DC	:	Doğru Akım
DCM	:	Diklorometan
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
EDOT	:	3,4-etilendioksitiyofen
E.N.	:	Erime Noktası
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	:	Hidroklorik Asit
KOH	:	Potasyum Hidroksit
MALDI	:	Matriks Destekli Lazer İyonizasyonu
mmol	:	Milimol
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
Na_2SO_4	:	Sodyum Sülfat
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	:	Hekzaklorosiklotrifosfazen
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PEDOT	:	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofur
UV-VIS	:	Ultraviole-Görünür Bölge Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Bazı Konjuge Polimerlerin Yapısı.	4
2.2:	Yalıtkan, Yarı İletken ve İletkenlerin Bant Modelleri.	6
2.3	PEDOT'un Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları.	8
2.4:	İletken Polimerlerin İletkenliklerinin Metal, Yarı İletken ve Yalıtkanlarla Karşılaştırılması.	9
2.5:	Konjuge Yapıdaki Poliasetilen.	10
2.6:	Metaller ve İletken Polimerlerde İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi.	10
2.7:	Hopping Olayının Gösterimi. a) Zincir Üzerinde Yükün Taşınması, b) Zincirler Arasında Yükün Taşınması, c) Partiküller Arasında Yükün Taşınması.	12
2.8:	Elektrokimyasal Polimerizasyon Yönteminin Şematik Gösterimi.	13
2.9:	Işık Saçan Diyotlar.	17
2.10:	PEDOT Yapısı.	19
2.11:	EDOT'un Demir(III)tosilat ile Oksidatif Polimerizasyon Mekanizması.	21
2.12:	PEDOT Polimerizasyon Mekanizması.	22
2.13:	EDOT'un Oksidatif Polimerizasyonu ile Oluşan Kenetlenme Türleri.	23
2.14:	Bir Güneş Piliinde Enerji Seviyeleri ve Fotoaktif Tabakadaki Donör/akseptör Ara Yüzeyi İçin Fotondan Gelen Enerji Gösterimi.	25
2.15:	Fosfazen Bileşiğinin Reaksiyon Şeması.	26
2.16:	(NPCl ₂) _n (n=3-7) Yapıları.	26
2.17:	Fosfazenlerin Sınıflandırılması.	27
2.18:	Düz Zincirli Fosfazenler İçin Rezonans Formülleri.	28
2.19:	Fosfor Atomunun d π ve Azot Atomunun p π Orbitallerinin Gösterimi.	28
2.20:	Trimerik Fosfazen Bileşiğinin Rezonans Formülleri.	29
2.21:	Trimer Halkasındaki d π -p π Örtüşmesi.	29

4.1:	1 Bileşğinin Sentezi.	33
4.2:	5 Bileşğinin Sentezi.	34
4.3:	2 Bileşğinin Sentezi.	35
4.4:	3 Bileşğinin Sentezi.	36
4.5:	4 Bileşğinin Sentezi.	37
4.6:	6 Bileşğinin Sentezi.	38
4.7:	7 Bileşğinin Sentezi.	39
4.8:	8a-d Kopolimerlerinin Sentezi.	40
4.9:	9a-d Kopolimerlerinin Sentezi.	41
4.10:	1 Bileşğinin Kütle Spektrumu.	42
4.11:	1 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	43
4.12:	1 Bileşğinin ³¹ P NMR Spektrumu.	44
4.13:	1 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	45
4.14:	2 Bileşğinin Kütle Spektrumu.	46
4.15:	2 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	46
4.16:	2 Bileşğinin ³¹ P NMR Spektrumu.	47
4.17:	2 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	48
4.18:	3 Bileşğinin Kütle Spektrumu.	49
4.19:	3 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	49
4.20:	3 Bileşğinin ³¹ P NMR Spektrumu.	50
4.21:	3 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	51
4.22:	4 Bileşğinin Kütle Spektrumu.	52
4.23:	4 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	53
4.24:	4 Bileşğinin ³¹ P NMR Spektrumu.	53
4.25:	4 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	54
4.26:	5 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	55
4.27:	5 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	56
4.28:	6 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	57
4.29:	6 Bileşğinin ³¹ P NMR Spektrumu.	58
4.30:	6 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	58
4.31:	7 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	59
4.32:	7 Bileşğinin ³¹ P NMR Spektrumu.	60
4.33:	7 Bileşğinin ¹ H NMR Spektrumu.	61
4.34:	8a-d Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu.	62

4.35:	8a-d Kopolimerlerinin ^{31}P NMR Spektrumu.	63
4.36:	8a-d Kopolimerlerinin ^1H NMR Spektrumu.	64
4.37:	8a-d Polimerlerinin UV-Vis Spektrumları.	65
4.38:	8a-d Polimerlerinin CV Grafikleri.	66
4.39:	8a-d Kopolimerlerinin TGA Termogramı.	67
4.40:	9a-d Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu.	68
4.41:	9a-d Kopolimerlerinin ^{31}P NMR Spektrumu.	69
4.42:	9a-d Kopolimerlerinin ^1H NMR Spektrumu.	70
4.43:	9a-d Polimerlerinin UV-Vis Spektrumları.	71
4.44:	9a-d Polimerlerinin CV Grafikleri.	72
4.45:	9a-d Kopolimerlerinin TGA Termogramı.	73
5.1:	8a-d Kopolimerlerin İletkenlik Grafiği.	74
5.2:	9a-d Kopolimerlerin İletkenlik Grafiği.	75
5.3:	8d Kopolimerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Grafiği.	75
5.4:	8a-d Kopolimerlerin Sem Mikro Fotoğrafları.	76
5.5:	9a-d Kopolimerlerin Sem Mikro Fotoğrafları.	77

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
3.1:	Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	30
3.2:	Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	31
4.1:	Sabit Miktarda 4 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.	40
4.2:	Sabit Miktarda 7 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.	41
5.1:	Asit Sübstitüe Polimerlerin Termal Kararlılıkları.	78

1. GİRİŞ

İletken polimerler elektrokimyanın büyük bir alanını oluşturmaktadır. İlk elektrokimyasal polimerizasyon metodu 1900 yılında Szarvasy tarafından yapılmıştır [1]. Daha sonra bu çalışmayla alakalı bir çalışma daha yapılmadı. 1947 yılında Rambold metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu doktora tezinde ele alana kadar önemli bir çalışma da yapılmadı. Bu çalışmayla beraber 1950-1970 seneleri arasında birçok önemli çalışma yapılmaya başlandı. İletken polimerlerin ön plana çıkması Chiang'ın poliasetilenin iletkenliğini dopantlarla arttırmaya başarmasıyla oldu [2].

Polimerler genelde yalıtkan malzemeler olarak bilinirler, fakat iletken polimerler konjuge yapıya sahip olmanın verdiği avantaj sayesinde zincirleri boyunca elektronları taşıyabilirler. Değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji seviyeleri maddelerin iletkenlik seviyelerini belirler ve bu seviyeye göre malzemeler dört ana gruba ayrılırlar. Yalıtkan maddeler (bant boşluğu > 3 Ev, $\sigma < 10^{-7}$ Scm $^{-1}$), yarı iletken maddeler (bant boşluğu > 3 Ev, $10^{-4} < \sigma < 10$ Scm $^{-1}$), metal/iletkenler (bant boşluğu çok küçük veya hiç yok, $\sigma > 10^3$ Scm $^{-1}$) ve süper iletkenler maddelerdir [3].

İletken polimer terimini ilk kez Mac Diarmid kullanmıştır. Polimer içindeki elektronların iletkenliğe katkıda bulunmasından bahsederek 'sentetik metaller' adı altında bir bilim dalını ortaya koymuştur. İletken polimerlerin yapısındaki karbon atomları sp ^{2} hibritleşmesi yapmaktadır. İletkenliğin en temel sebeplerinden olan konjuge yapıda bağlar tek çift olarak sıralanır bu sıralama lokalize olmuş sigma (σ) ve az lokalize olmuş pi (π) bağlarıdır. π bağlarındaki elektronlar kuvvetli bir bağ oluşturmadığı için kolayca yerlerinden ayrılır ve bu sayede elektrik iletkenliği sağlanır. Tek başına konjugasyon bir polimere iletkenlik sağlamaya yetmeyebilir. Bir metali düşündüğümüzde iletkenliği sağlayan metalin içindeki serbest halde hareket eden elektronlardır. Bu elektronlar metallere yüksek iletkenlik özelliği katarlar. Fakat polimerlerde iletkenliğin sağlanması için gerekli olan konjuge yapı haricinde bir de bu konjuge yapıya izin verecek bir orbital düzeni gereklidir. İşte tam bu noktadaki ihtiyacı polimer zinciri boyunca π orbitallerin örtüşmesiyle sağlanır.

İletken polimerler günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu polimerler; korozyon etkiyi engelleme, sarj edilebilir piller, çip üretimleri, iyon değiştirici membranlar, sensörler ve sağlık alanında kullanılmaktadır. Bunun yanında çözünme

problemleri ve termal bakımdan işlenmelerinin zor olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

Politiyofen, polifuran, polipirol, poli(N-vinil karbazol) gibi polimerlerin iletkenlik özelliklerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır ve çeşitli şekil ve formlarda üretimi yapılmaktadır. Hazırlanışı sırasında sentetik organik maddeler veya polimerik materyallere bazı maddeler eklenerek yarı iletken veya inorganik metal özellikleri kazandırılmaya çalışılmıştır. Yapıları gereği sahip olmadıkları bazı özelliklerde eklenmeye çalışılmıştır.

Fosfazen bileşikleri yapılarında $-P=N-$ bağları bulunan düşük molekül ağırlıklı oligomerlerden yüksek molekül ağırlıklı polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli ve halkalı yapıdaki bileşiklerdir. Fosfazenin en iyi bilinen üyeleri olarak heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Bu fosfazenlerin dışında beş, altı, yedi ve daha fazla sayıda $-P=N$ birimi içeren halkalı yapıda fosfazen bileşikleri de bulunmaktadır [4].

Fosfazen bileşikleriyle ilgili çalışmalar 19. yüzyılların sonlarına doğru halkalı fosfazenlerin sentezlenmesiyle başlamış olsa da enstrümental anlamdaki tekniklerin gelişmesiyle beraber 1950 yılından itibaren geniş anlamda çalışılmıştır [5]. Siklofosfazen bileşikleri organik çözücülerde çözünerek organik, $-P=N$ grubu bulundurmaları nedeniyle anorganik karakterde olup, organik ve anorganik kimya arasında kalan hibrit bileşiklerdir. Fosfazen bileşiklerinin sağladığı en önemli özellik Fosfor atomuna kolay şekilde pek çok fonksiyonel grubun bağlanabilmesi ve bağlanan gruba göre çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilen maddeler elde edilmesidir.

Bu tez çalışmasında oksidatif ve termal olarak kararlı, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba ve derecesine göre kolaylıkla uyarlanabilen, inorganik moleküllerin önemli bir parçasını oluşturan trimer (heksaklorosiklotrifosfazen) ile Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kopolimerleri hazırlanarak, organik çözücülerde çözünebilir, kolaylıkla film oluşturabilen ve iletken yeni kopolimerlerin hazırlanması amaçlandı. Elde edilen kopolimerlerin yapıları spektroskopik teknikler (^{31}P , ^1H NMR, FT-IR ve UV-Vis) ile aydınlatıldı. Termal kararlılıkları DSC, TGA yöntemleriyle, elektrokimyasal davranışları CV yöntemiyle, yüzey özellikleri SEM tekniği ve iletkenlik özellikleri incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İletken Polimerler

2.1.1. Gelişimi ve Tarihçesi

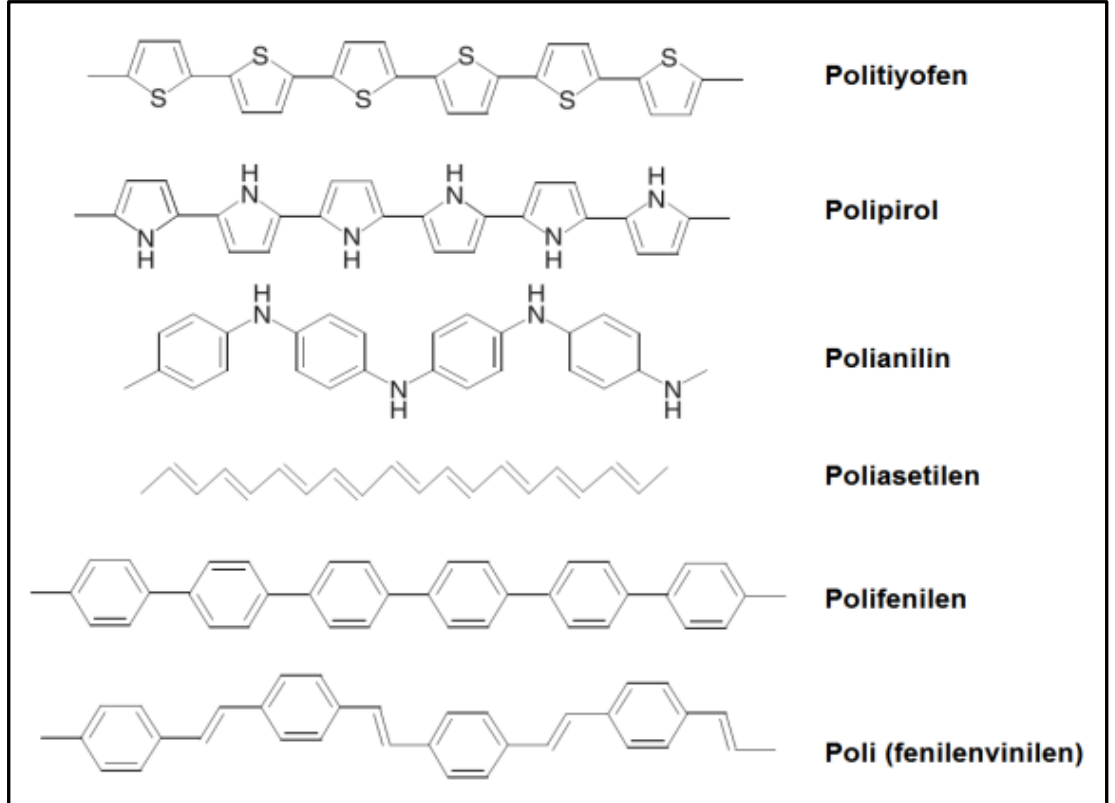
İletken polimerler; polimerlerin mekaniksel ve kimyasal özelliklerini metallerin elektriksel iletkenliğiyle birleştirilerek, yarı iletkenler ile metaller arasında iletkenliğe sahip olan polimer çeşitlerine verilen addır.

İletkenlik elektronların serbest halde hareket etmesiyle meydana gelir. Bunun gerçekleşmesi için elektronların belli bir enerji seviyesinde olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin belli bir elektron alabilme kabiliyeti vardır. Yalıtkan malzemelerde bu enerji düzeyleri tam dolu veya tam boştur. Fakat metallerde enerji düzeyleri tam boş veya dolu olmadığı için iletkenlik özelliği gösterirler.

İletken polimer hakkındaki çalışmalar 1950'li yıllarda başlamıştır. Oda sıcaklığındaki iletkenlikleri 10^{-5} S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yıllarında üretilmiştir. Günümüze kadar pek çok yol katedilen iletken polimerler, Shirakawa'nın geliştirdiği yöntem ile 10^8 kat daha fazla iletkenliğe sahip olmuşlardır [6]. Diaz'ın 1979 yılında pirolü elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek polipirol sentezlemesi iletkenlik adına atılmış en önemli adımdır. Polipirolü anot üzerinde üretmiştir. Üretilen bu film tabakası 100 S/cm gibi iyi bir iletkenlik göstermiştir. Bu çalışmaya benzer olarak, politiyofenin anot üzerinde elektro yükseltgenme yöntemiyle üretilmiştir [7].

İletken polimerler elektriği dağıtan veya iletebilen polimerlerdir. Temel olarak iki ana başlık altında toplanabilen iletken polimerlerden birincisi; metal tabakalar, karbon siyahı ve metal fiberler gibi maddelerle birleştirilen polimerlerdir. Diğer ise kendi kimyasal yapıları gereği elektriği zincirleri boyunca aktarabilen yani kendiliğinden iletken (KİP) polimerlerdir [8]. İletken polimerlerin diğer polimerlerden en büyük farkı; polimer zincirinin konjuge yapıda olmasıdır. Bu yapı; tek çift olarak birbirini takip eden bağlar sayesinde elektriği iletebilmektedir [9]. Bazı konjuge yapıdaki polimerlerin yapısı şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Konjugasyon yüksek oranda iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge yapıdaki iletken polimerler katkılama işlemi sayesinde daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşırlar. Katkılama işlemi sayesinde polimerin yapısından elektron alınarak veya elektron eklenerek artı veya eksi yük fazlalığıyla polaron, bipolaron gibi formları oluşur [10].



Şekil 2.1: Bazı Konjuge Polimerlerin Yapısı.

Politiyofen ilk olarak 1883'te Meyer tarafından sülfirik asit katalizörlüğünde kimyasal olarak sentezlenmiştir [11]. Polimerlerin iletkenlik özellikleri bu tarihlerde bilinmediği için üzerinde pek durulmamıştır. Fakat poliasetilenin iletken özelliğe sahip olduğunun belirlenmesi ve poli pirolün sentezlenmesiyle [12] tiyofen ve furan gibi bileşiklerin de elektropolimerleşmeleri önem kazandı.

Politiyofen bileşiği ve türevleri, yüksek elektrik iletkenliği, termal kararlılıkları, temel hali ve doplanmış hallerindeki kararlılıklarından dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerden bir tanesidir [13]. Alkil sübstitüentli ve diğer sübstitüe gruplara sahip tiyofenlerle alakalı geçtiğimiz 15 yılda çalışmalar yapılmaktadır.

Politiyofenler sahip olduğu bu özelliklerden dolayı elektrokromik cihaz, sensörler, ışık yayan diyot (led) ve elektrot materyali gibi uygulamalarda kullanılmıştır [14].

Konjuge yapıdaki iletken polimerlerin sentezinde dikkat edilmesi gereken en önemli konu π -elektron konjugasyonundaki artışı sağlamaktır. Politiyofen polimerini elde etmenin iki farklı yolu vardır.

Politiyofenlerin sentezi için;

- Elektrokimyasal polimerizasyon [13].
- Kimyasal polimerizasyon

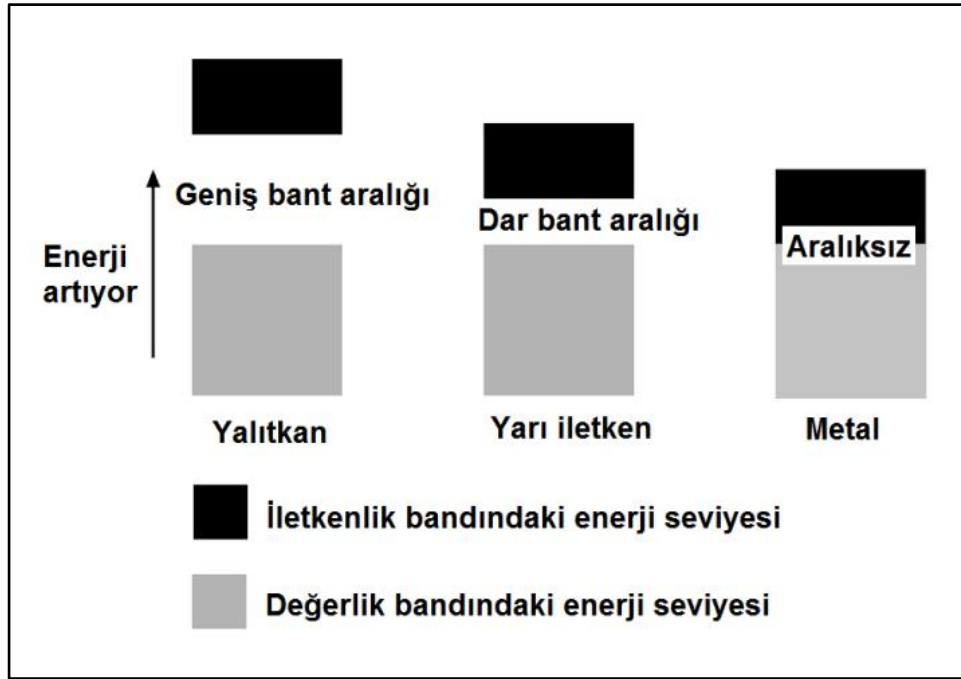
-FeCl₃ ve diğer geçiş metallerinin klorürleri eşliğinde monomerler yükseltgenerek oksidatif polimerizasyon [15].

-2,5-dihaloalkiltiyofenlerin metal katalizli Grignard bağlanmasıyla gerçekleştirilen kondenzasyon polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen yalıtkan haldeki polimerler elektrokimyasal veya kimyasal doplama işlemleriyle iletken hale getirilebilirler.

2.1.2. Kimyasal Yapı ve İletkenlik Mekanizması

Bir maddenin iletken olması için maddenin yapısındaki taneciklerin elektronları kolay şekilde birbirlerine aktarmaları gerekmektedir [16]. Elektronların bulunduğu en yüksek enerji bandı olan değerlik bandı ile elektronların bulunmadığı en boş enerji bandı olan iletkenlik bandı arasındaki boşluğa band aralığı (band gap) denir.



Şekil 2.2: Yalıtkan, Yarı İletken ve İletkenlerin Bant Modelleri.

İletken polimerlerin en büyük özelliği ana zincirleri boyunca konjuge çift bağa bağların art arda gelmesiyle elektriği iletmeleridir. Konjuge sistemlerde karbon atomlarını birbirine bağlayan bağlar tek ve çift olacak şekilde ardışık bir düzende giderler. Polimer zincirindeki her bir bağ lokalize olmuş sigma (σ) bağı içerir. Ayrıca her çift bağ da daha az lokalize olmuş pi bağını (π) içerir. Tek başına konjugasyon, bir polimeri iletken yapmak için yeterli olmayacaktır. Başka bir deyişle tam dolu olan orbitaller elektriği iletemezler, yük eklenmeli veya yük çıkartılmalıdır. Bu işlemi katkılama ile yapabiliriz [17]. Doplama yapılan polimerin orbitallerinde boşluklar veya ekstra elektronların olduğu boşluklar açılır. Bu boşluk komşu pozisyonlardan transfer olan elektronla dolduğu esnada komşu pozisyonundaki orbitalde de bir boşluk

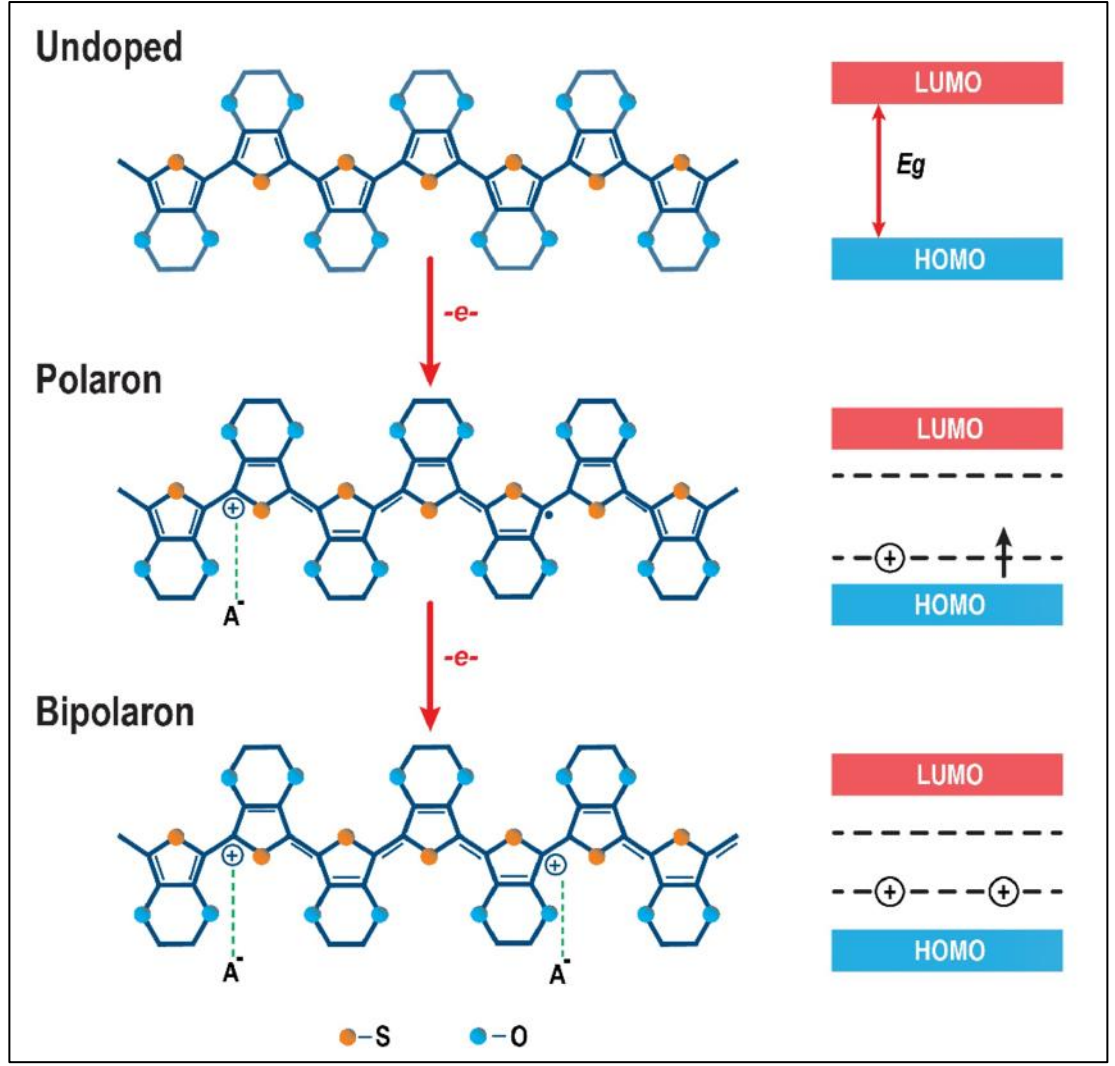
oluşur bu işlem peş peşe devam ederek sürer. Bu işlem esnasında elektron polimer zinciri boyunca taşınmış olur ve polimere iletkenlik özelliği kazanır.

Yalıtkan maddelerde band boşluğu 4 eV'tan büyüktür ve oldukça geniştir. Metallerde iletkenlik kısmi olarak dolu olan değerlik bandından veya iletkenlik bandlarından ya da sıfıra çok yakın olan band aralığından gerçekleşir. Metallerde elektronlar zayıf bir elektrik alanla bile hareket edebilirler. Bu durum elektronların taşınması için idealdir. İletken polimerleri band aralığı anlamında yarı iletken grubuna dahildir. Bazı iletken polimerler için bant aralıkları Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı İletken Polimerlerin Bant Aralıkları.

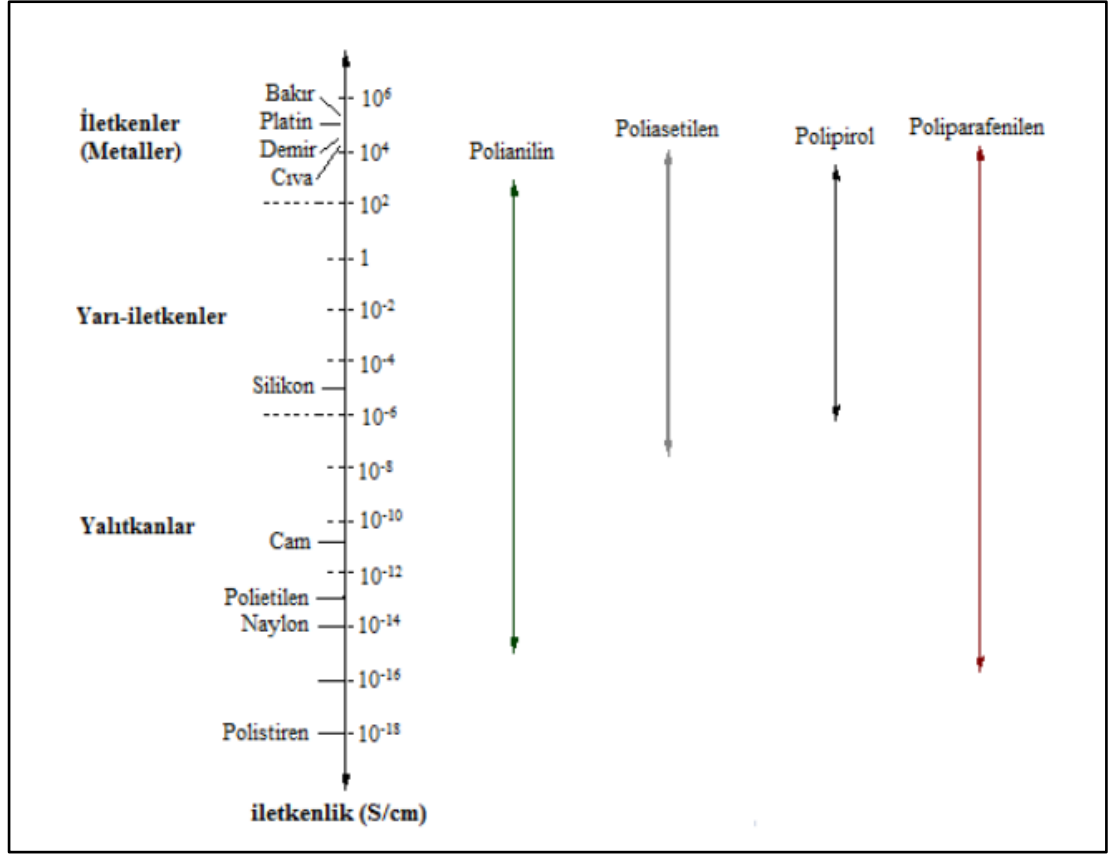
POLİMER	BANT GENİŞLİĞİ, E_g /eV
Polianilin	2.3
Polipirol	2.2
Politiyofen	1.8-20
Poli(3-metil)tiyofen	1.9
Poli(3,4-etilendioksitiyofen)	1.5
Poli-parafenilen	2.2

İletken polimerlerin katkılандığında soliton, polaron ve bipolaron olarak üç farklı çeşitte konjugasyon bozukluğu oluşturabilirler. Politiyofen, polianilin ve PPy gibi iletken yapıdaki polimerlerde de polaron ve bipolaron olmak üzere iki farklı enerji seviyesine ait yapıları bulunmaktadır [18]. İki polaron oluşturmak bipolaron oluşturmaktan daha fazla enerjili olduğu için polaronlar bipolaron vermek için birleşirler [19]. Katkılama işlemi devam ederse bipolaron bantları oluşur. Poliparafenilen ve poliasetilende ise bunlara ek olarak soliton bulunmaktadır. Politiyofen ve PPy gibi dejenere olmayan temel haldeki konjuge polimerlerde soliton oluşmaz. Solitonlar nötr, negatif ve pozitif olmak üzere üç çeşit yüke sahiptir. Soliton en önemli ve baskın yük depolama türüdür [19]. Yükseltgenmiş polimerlerden ikinci elektron çıkarılırsa, bağımsız bir polaron oluşur ya da çıkarılan elektron birinci polaronun eşleşmemiş elektronu ise bipolaron oluşur (Şekil 2.3).



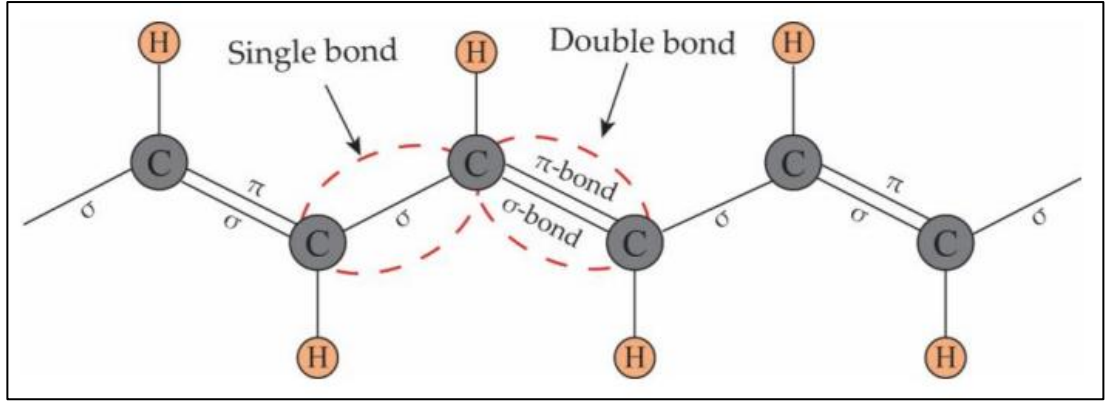
Şekil 2.3: PEDOT'un Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları.

Şekil 2.4'te iletken polimerler, metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların iletkenlikleri kıyaslanmıştır.



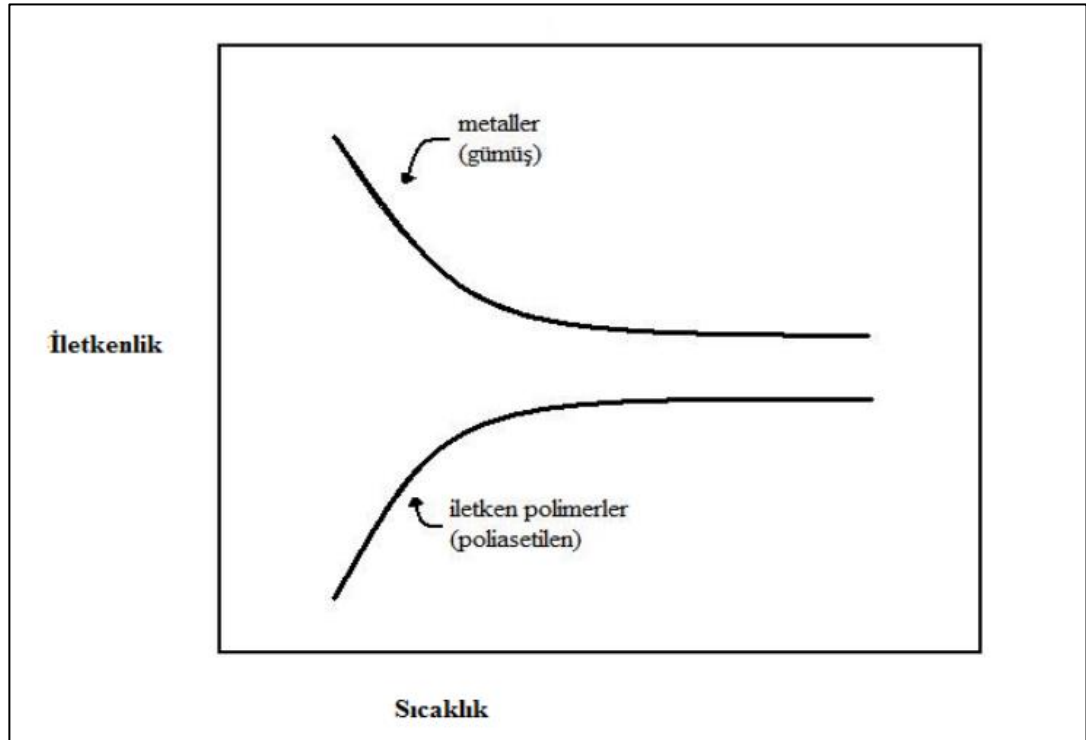
Şekil 2.4: İletken Polimerlerin İletkenliklerinin Metal, Yarı İletken ve Yalıtkanlarla Karşılaştırılması.

Kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli miktarda elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için iletken polimer kavramı kullanılmaktadır [20]. İletken polimeri sentezlemek için kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon yaygın olarak kullanılmaktadır [21]. Polimerlerin elektrik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsü içerisinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağları bulunan polimerler sağlar [20]. Şekil 2.5'te konjuge yapıdaki Poliasetilen gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Konjuge Yapıdaki Poliasetilen.

Sıcaklık iletkenliği etkileyen bir faktördür. Sıcaklığın değişmesi termal bir etki oluşturur, bu da iletkenlik bandına geçen elektron sayısını etkilemektedir. Sıcaklık yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin iletkenliğini doğru orantılı olarak arttırmaktadır. Metallerde ise bu etki tam tersi olmaktadır yani sıcaklık metallerin iletkenliğini azaltır. İletken polimerde iletkenlik sıcaklıkla artmaktadır.



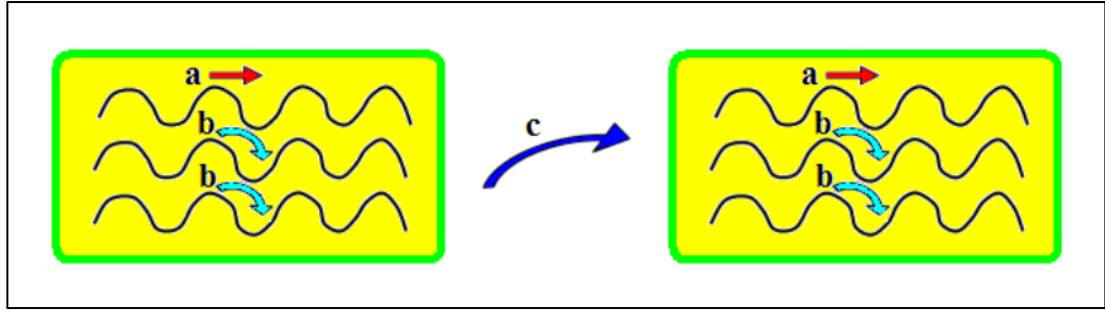
Şekil 2.6: Metaller ve İletken Polimerlerde İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi.

Polimerler, üst üste binen sp^2 orbitalleri sayesinde oluşan ve kararlı yapıdaki σ bağlarına sahiptirler. Her çift bağ güçlü bir σ ve buna ek olarak zayıf yapıdaki π bağına sahiptir.

Konjuge yapıdaki polimerler, iki nedenle iyi iletkenlik gösterirler. Birincisi, tekrarlayan her yapı bir redox bölgesidir ve bu bölgelerdeki dopantlar sayesinde elektronik yapıda yük taşıyan bir form oluşur. İkincisi, yük taşıyan bu formların komşu birimlerden çekilmesiyle zincir boyunca delokalizasyon oluşur, oluşan bu delokalizasyon da yük taşınmasına neden olur [22].

Poliasetilen, zincir boyunca iyi bir elektriksel iletme sahiptir, fakat bu iletim zincire dik yönde zayıflar. Poliasetilen filmlere çekme ile yönlendirilip anizotropik özelliği arttırılırsa, iletkenliğinin 100 kat arttığı görülmüştür [20]. Elektriği, elektronik olarak ileten polipirol, poliasetilen ve polianilin gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Bakır ve metal tellere göre daha hafif olan poliasetilen lifleri elektriksel devrelerde kullanmak mümkündür. Ayrıca yakıt hücreleri ve bataryalarda hafif yapılı olan poliasetilenin kullanılması uygundur.

İletken polimerlerde, iletkenliğin sadece konjugasyon ve delokalizasyon olmuş çift bağlı zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan ve atlama (hopping) olarak adlandırılan bir faktörün olduğu da belirtilmiştir [23]. Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. İletkenlik süreci katkılama ve zincirler arası elektron iletimi olmak üzere iki önemli mekanizma ile açıklanmaktadır. Hopping olayı basitçe zincir içinde, zincirler arasında ve parçacıklar arasında yüklerin hareketidir (Şekil 2.7). Zincir içerisinde yük iletimi, tek bir zincir içerisindeki elektron iletimi olup etkinliği konjugasyona bağlıdır. Öte yandan, zincirler arası yük iletimi; zincir içi hareket, bir zincirden diğer bir zincire geçiş, bir polimer yığınının diğer bir polimer yığına geçiş olarak tanımlanır. Özetle, hareketlilik ve buna bağlı olarak iletkenlik; makroskopik (dıştaki parçacıklar) ve mikroskopik (zincir içi-zincirler arası) düzeyde belirlenir [24].



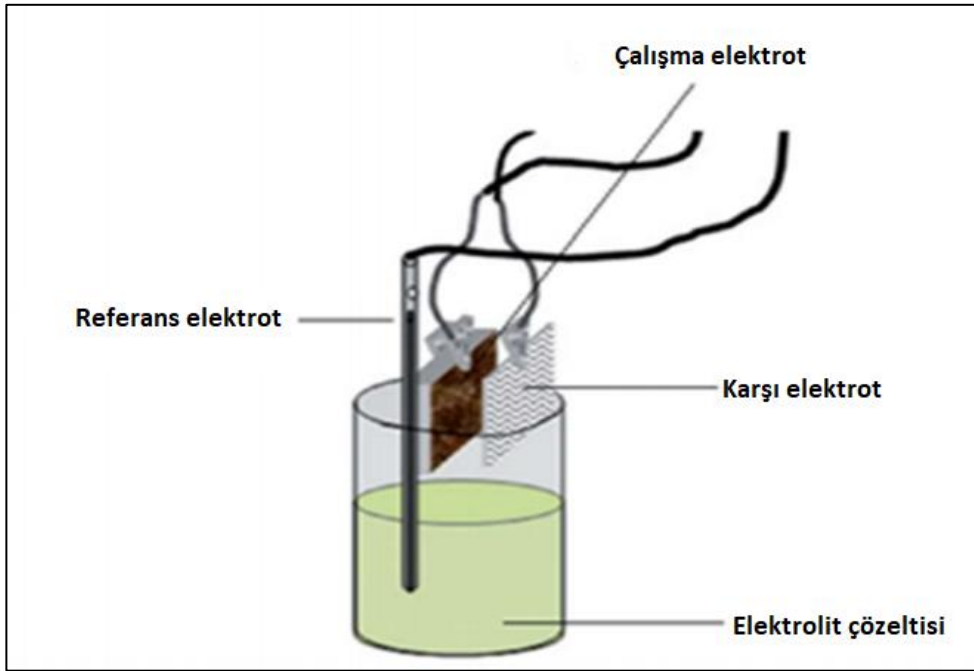
Şekil 2.7: Hoping Olayının Gösterimi. a) Zincir Üzerinde Yükün Taşınması, b) Zincirler Arasında Yükün Taşınması, c) Partiküller Arasında Yükün Taşınması.

2.1.3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Uygulama Alanları

İletken polimerlerin sentezi, tıpkı polimerlerin sentezi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içerir. Başlama basamağı, monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyonun oluşmasını içermektedir. Büyüme basamağı, monomer katyonlarının çiftlenme reaksiyonu ile zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerde de zincir büyümesi ile gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerinin ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerin çiftleşmesi ile gerçekleşir.

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezinde, monomer uygun çözücüde çözülür, katalizör eşliğinde bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerizasyon yönteminin fazla miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgenme sebebiyle polimerin parçalanmasına neden olabilmektedir. Kimyasal yöntemde, kullanılan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır.

Elektrokimyasal polimerizasyonun en önemli avantajı, reaksiyon hızının ve doping yönteminin kontrol edilebilmesidir. Bunların yanı sıra, basit, seçici, tekrarlanabilir bir metottur ve film kalınlığının, mol kütlesinin kontrolü kolaydır. Dezavantajı ise bu metotla elde edilen polimerlerin çözölemeyen polimerler olmasıdır. Elektrokimyasal reaksiyon, destek elektrolit çözötisindeki monomerin yükseltgenmesiyle meydana gelir. Dış potansiyel uygulanmasıyla, reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme basamağından sonra polimerin oluşması için iki yöntem bulunmaktadır. Birincisi, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer oluşturmak için birleşebilir. İkincisi ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir ve dimer tekrar yükseltgenerek elektroaktif polimer oluşmasını başlatır. İletken polimerlerin sentezi, en yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir [25]. Elektrokimyasal polimerizasyonun şematik gösterimi şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Elektrokimyasal Polimerizasyon Yönteminin Şematik Gösterimi.

Elektrokimyasal yöntemle başlatılmış katılma polimerizasyonunda, aktif türlerden biri katyon, anyon ya da serbest radikal vermek üzere elektrot yüzeyinde reaksiyona girer. Elektrot yüzeyinde başlatılan polimerleşme reaksiyonu, çözölti içerisinde devam eder ve genellikle elektrot yüzeyi yalıtkan bir polimer tabakası çökeltisiyle kaplanarak, reaksiyon sonlanana kadar polimerleşme devam eder. Ancak,

çözelti içinde meydana gelen polimerlerin, elektrot yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar çözelti içine dağılmadığı kabul edilir. Anodik aktif aromatik monomerlerden pirol ve tiyofenin polimerleştirilmesinde, monomer katyon radikale yükseltgenmektedir. Meydana gelen rezonans yapı, radikalın kararlılığını artırır. Monomer radikalleri, dimeri oluşturur; oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyeline göre daha düşük olduğundan dimer büyür, sürekli katılmalarla pasifleşme olmadan polimerleşme meydana gelir. Bu polimerler elektrot üzerine birikir. Diğer polimerleşme türlerinden farklı olarak polimerin mol kütlesi elektrot üzerinde birikme ile belirlenmez. İletken polimerler aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

- Kimyasal polimerleşme
- Elektrokimyasal polimerleşme
- Fotokimyasal polimerleşme
- Metal bileşikleriyle yapılan polimerleşme
- Emülsiyon polimerleşmesi
- Katı-hal polimerleşmesi
- Plazma polimerleşmesi
- Piroliz

İletken polimerlerin sentezinde kullanılan monomer, sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen aromatik ve çoklu konjuge bağa sahiptir. Asetilenin polimerizasyonunda konjuge etilen içeren polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerleşmesinde ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) oluşur. Bu şekilde elde edilen polimerlerin yapısında π konjugasyonu çok önemlidir.

Kimyasal yöntemde, monomer uygun bir çözücüde çözülür, indirgenme veya yükseltgenme yapan kimyasal bir madde ile etkileşerek polimerleşmesi sağlanır. Bu yöntemin dezavantajı yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve yan ürünlerin oluşmasıdır. Kimyasal polimerizasyonun avantajı ise uygun maliyetle istenilen miktarda ürün elde edilmesidir. Kimyasal polimerleşmede kullanılan dopantın ve katalizörün elde edilen polimerin iletkenliğine pek etkisi yoktur [26]. Toshima tarafından sentezlenen poli(p-fenilen)'in sentezinde dopant olarak CuCl_2 , katalizör olarak ise AlCl_3 kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde polimer elektriksel

iletkenlik göstermemiştir. Fakat dopant olarak AsF_5 ve Li gibi maddeler kullanıldığında ise 0.3 S.cm^{-1} - 500 S.cm^{-1} arasında bir iletkenlik değeri yakalanmıştır. Konjuge yapıdaki polimerlerin hepsi kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Diğer bir çalışmada, çözücü olarak metanol, dopant olarak 2,5 M FeCl_3 kullanılarak polimer sentezlenmiş, yapılan ölçümde polimerin iletkenliği 190 S.cm^{-1} olduğu görülmüştür [27].

Piroliz, iletken organik maddelerin sentezinde kullanılan en eski metottur. Uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısı verilir, bu sayede polimerden azot, oksijen ve halojenler uzaklaştırılır, bu işlem esnasında meydana gelen değişimler polimer zincirindeki karbon atomları boyunca devam eder. Bu sayede yük hareketliliği oluşur ve yük taşıma görevi yapan serbest radikallerin sayısı artar. Isı ile oluşan radikaller konjuge yapıda sürekli olarak bulunurlar. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin şekli ve doğasına bağlı olarak film, lif veya toz şeklinde olabilmektedir [28].

Kondenzasyon polimerleri polifonksiyonel monomerlerin birleşerek büyümesi esnasında yapısından hidroklorik asit veya su gibi küçük molekül ağırlıklı maddelerin çıkmasıyla oluşur. Bu polimerleşmede monomerlerin polifonksiyonel olması en temel koşuldur. Yapısında COOH , OH ve NH_2 fonksiyonel gruplardan en az iki tanesini içeren monomerler amidleşme, esterleşme gibi reaksiyonlarla yapısından küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimeri oluştururlar. Poliparafenilen (PPP) kondenzasyon polimerleşmesi ile elde edilmiştir. Bu polimerleşme reaksiyonu sonucu oluşan polimerin yinelenen birimi, monomerleri içeren atomlardan yoksundur. PPP'nin iletkenliği uygun dopantlar ile 10^{-4} den 10^2 ye kadar arttırılabilmektedir [27].

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiriyle karışmayan iki ayrı faz söz konusudur. Dağıtıcı faz ve monomer içeren reaksiyon ortamı birbiriyle karışmamaktadır. Emülsiyon yapıcı maddelerin yardımıyla monomer dağıtma fazı içerisinde kararlı şekilde tutulur. Emülsiyon polimerizasyonunda emülsiyon olarak çoğunlukla su kullanılmaktadır. Başlatıcı suda çözünen ve serbest radikal oluşturma özelliğine sahip bir maddedir. Emülsiyon yapıcı, hidrofil ve hidrofob gruplar içeren aktif bir maddedir. Monomerin büyük kısmı monomer damlaları halinde dağılırken küçük bir kısmı da misellerin içerisine girer. Polimer tanecikleri, damlacıklardan difüze olan monomerler tarafından beslenir. Polimer büyürken monomerler küçülür. Monomer damlacıklarının tükenmesi polimerleşmenin %50'sinde başlar, diğer monomer damlacıkları ise doğrudan polimer taneciklerinin yapısında bulunur. Bu

yöntemle de iletken polimerler sentezlemek mümkündür. Polimerleşme genelde %100 oranında gerçekleşir.

Gaz fazı polimerizasyonu, fotokimyasal olarak monomer buharıyla başlar. Büyümekte olan polimer yüksek molekül ağırlığında sahip olduğu için uçucu değildir ve bir sis oluşturur. Buhar fazındaki monomerler ise sis halinde olan polimere difüzlenir. Bu işlem esnasında yalıtkan bir polimer matrisi, yükseltgen bir madde ve sıcaklığa maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmekte ve iletken polimer sentezi gerçekleştirilmektedir.

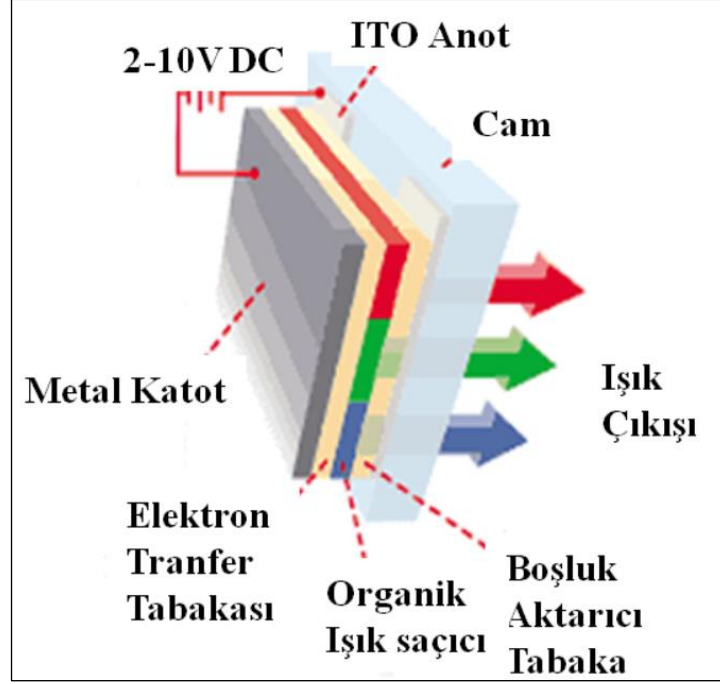
Ara yüzey polimerizasyonunda, farklı iki faz oluşturulur. Oluşturulan bu fazların arasında polimer sentezi gerçekleştirilmektedir. Bir asit çözeltisi ve tuzdan hazırlanan polar bir faz ile, toluen, benzen gibi çözücülerle monomerin karıştırılmasıyla oluşan apolar faz arasında iletkenlik özelliğine sahip olan polimerlerin sentezi gerçekleştirilmektedir.

İletken polimer pek çok açıdan kararlı olmaları ve kolay fonksiyonlandırılmaları konusunda yaşanan gelişmelerle birlikte başta akademik çalışmalar ve sanayi alanında olmak üzere birçok sektörde ilgi görmüştür. Yapıları gereği sahip oldukları kimyasal ve elektrokimyasal özellikleriyle pek çok alanda kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullanıldığı başlıca alanlar şunlardır:

- PH sensörlerinde
- Elektronik aletlerde
- Korozyon inhibitörü olarak
- Biyosensörlerde
- Gaz sensörlerinde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Pil yapımında
- Elektrokromik aletlerde
- İyon seçici elektrotlarda

PH sensörlerinde; üç elektrotlu sistemlerde iletken polimer çözeltileri pH sensörü olarak kullanılabilir [29]. Polipirol-polivinilsülfonik asit (PPy/PVS) gibi polimer tuzları ve PPy/PVS-PAN/Cl kompozit çözeltilerinin iletkenlik özellikleri ölçülmüştür. Bazik ve asidik ortamlarda direnç, iletkenlik ve akım özellikleri incelenen polimerlerde pH sensörü olarak iletken polimerler kullanılabilir [30].

İletken polimerler, transistör, diyot gibi elektronik aletlerin temel parçalarının üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 2.9'da Işık saçan diyot'un yapısı gösterilmiştir. Polimerlerde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sonucu oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyallere dönüştürülerek anlamlı hale getirilmektedir [31].



Şekil 2.9: Işık Saçan Diyotlar.

Polimerlerin korozyondan koruma etkisi, yüzeyde bir örtü oluşturmasıyla açıklanır. Bu görüş iletken olmayan polimerler için doğrudur. Fakat iletken polimerler için bu durum daha farklıdır. Yüzeyde oluşan örtü ilk görünen koruma etkisini belirler. Ancak bu kapatma etkisine ek olarak bir de anodik koruma etkisi gereklidir. İletken polimerlerin redoks potansiyeli çoğu teknik metalin redoks potansiyelinden daha pozitifdir. Bu durumdan dolayı polimerler metallerin yükseltgenmesine neden olurlar. Metal iyonlarının hidroksit oluşturarak çökelti oluşturmasıyla porlar tıkanır. Çıplak metal yüzeyinde çökecek bu tür korozyon ürünleri yeterince koruyucu olmadığı halde, porlar içindeki çökelti polimerin tutma etkisi ile yüzeyi bloke eder ve korozyona karşı koruma etkisini artırır [32].

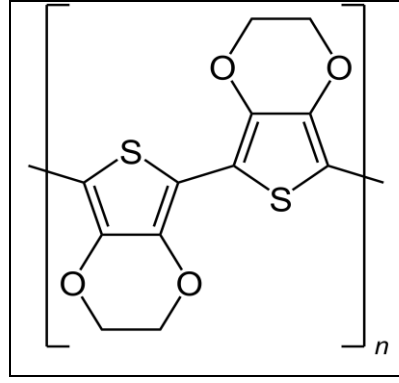
İletken polimerler birçok sensör uygulamasında kullanılmaktadır. İletken polimerler biyolojik çözeltilerin pH'sındaki değişimlere verdiği cevaplara göre iletkenliği değişmiştir. Bu da iletken polimerlerin biyosensör amaçlı kullanılabileceklerini gösterir [33].

Güneş enerjisinin kimyasal veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi fotoelektrokimyasal hücreler tarafından sağlanabilmektedir. Bu dönüşüm düşük maliyetli ve basit olmasından dolayı ilgi çekici bir hale gelmiştir. Fakat hücrelerde kullanılmakta olan iletken materyallerin band boşlukları dar olduğu için fotokimyasal direnci azdır. Düşük stabilitedeki bu fotoanotların korunması için elektrotların yüzeyi PPy ve PAn gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmalar en az seviyeye indirilmiştir. Başka bir çalışmada PPy ile kaplanan platin filmin daha kararlı ve dayanıklı hale geldiği görülmüştür [34].

2.2. Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) en iyi bilinen π konjuge yapısındaki polimerlerden biridir [35]. PEDOT yüksek iletkenlik ve mükemmel derecede kararlılığa sahip olması nedeniyle son yıllarda ilgi çekmiş ve oldukça çok çalışılmıştır. PEDOT 1980'lerin sonlarına doğru Bayer AG laboratuvarlarında sentezlenmiştir. PEDOT tabakaları 300 S/cm gibi yüksek bir iletkenlik değerine sahip olmasının yanı sıra oksitlenmiş formunun doplanmasıyla da olağanüstü kararlılıkta ve şeffaf bir formda oluşmuştur [36][37]. Çözünme problemi ise 1991 yılında polistirensülfonat varlığında EDOT'ın polimerizasyonu ile aşılmıştır [38].

PEDOT, monomeri olan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)'ın elektropolimerizasyonu ile elde edilebilmektedir (Şekil 2.10). PEDOT'ın elektrokimyasal sentezi ve EDOT'ın elektropolimerizasyonu üzerine yapılan çalışmaların çoğu genellikle sulu çözeltiler veya organik çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. PEDOT'ın elektrokimyasal sentezi sırasında kullanılan elektrot, çözücü, destek elektrot, uygulanan elektropolimerizasyonu gibi koşullar PEDOT filmlerinin göstereceği özelliğe etki etmektedir.



Şekil 2.10: PEDOT Yapısı.

3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)'in elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile suda çözünmeyen iletken bir polimer elde edilmektedir. Elde edilen bu polimer 1.4-1.5 eV band aralığına sahiptir [39]. PEDOT, film derecesi, oksidasyon ve katkılama derecesine bağlı olarak mavi-siyah renkten açık mavi renge kadar renk değişimleri göstermektedir.

2.2.1 Elektrokimyasal Sentez

Etilendioksitiyofen (EDOT)'in elektrokimyasal polimerizasyonunu ilk defa Jonas ve arkadaşları 1992 yılında incelemiştir. Su veya asetonitril sulu çözeltisi içerisinde elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimer 200 S/cm'ye varan iletkenlik değeri göstermiştir [40]. Asetonitril içerisinde yapılan çalışmalar çok daha yüksek iletkenliğe sahip polimerler oluşturmuştur. Ingelas ve arkadaşlarının elektrokimyasal yöntem ile perklorat katkılı polietilendioksitiyofen (PEDOT) sentezlemiş ve sentezlenen bu polimer 210 S/cm gibi daha yüksek iletkenlik değeri göstermiştir [41]. EDOT'u polimerleştirmede karşılaşılan en büyük problem suda düşük çözünürlüğe sahip olmasıdır, bu problem asetonitril ile aşılmıştır. Çözünme problemi Sakmeche ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. EDOT'un sodyum dodesil sülfat (SDS) 'ın sulu çözeltisi içinde elektropolimerize olabildiğini, oluşan çözeltinin EDOT'un çözünürlüğüne olumlu yönde etki ettiğini ve oksitlenmeye karşı direnç kazandırdığını öne sürmüştür. Buna ek olarak oluşan PEDOT'un da asetonitril içinde sentezlenen PEDOT'a göre daha pürüzsüz olduğunu söylemiştir. Wernet ve arkadaşları ise EDOT'un termoplastik özellik sergileyen ve çok iyi mekanik özelliğe sahip PEDOT sentezlemek için polielektrolit çözeltiler kullanılarak

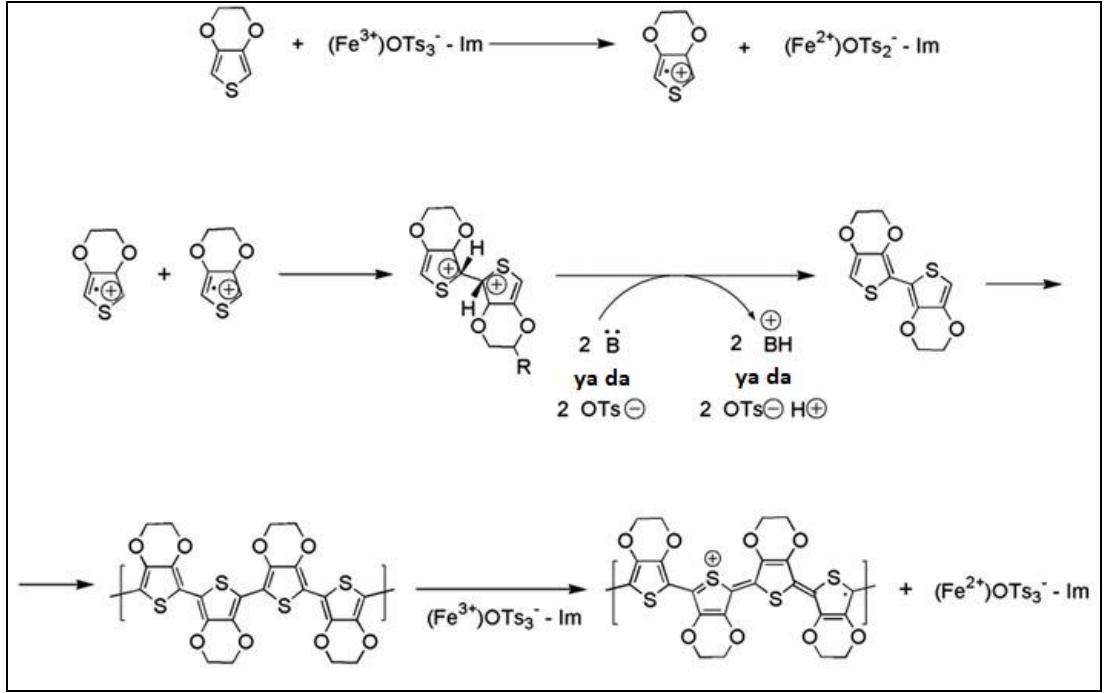
elektrokimyasal polimerizasyon kullanılabileceğini göstermiştir [42]. PEDOT, sülfatlanmış poli(bütadien) ve sülfatlanmış poli(β -hidroksieter) gibi katkı maddeleriyle 390 S/cm'ye kadar iletkenlik özelliği göstermiştir. Bu özellik tosilat ve perklorat gibi katkı maddeleriyle elde edilememiştir.

2.2.2 Kimyasal Sentez

EDOT'un kimyasal polimerizasyonu ile ilgili yapılan ilk çalışmalar asetonitril içinde gerçekleşmiş ve yükseltgeyici olarak bir takım demir tuzları kullanılmıştır [43]. Bu teknik ile iletkenliği 5-10 S/cm olarak ölçülen ve bilinen çözücülerde çözünmeyen koyu mavi renkli tozlar elde edilmiştir. Arnes ve Corradi ise EDOT'un çözünürlüğü düşük olmasına rağmen Demir(III)klorür (FeCl_3) ile polimerize edilebileceğini ortaya koymuştur. Monomer başına düşen oksidant oranının 2.33 olduğu polimerizasyonlarda PEDOT veriminin düşük olduğu ve iletkenlik değerinin 4 S/cm civarında olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artırılması verimi arttırmıştır fakat fazla oksitlenmeye bağlı olarak iletkenlik olumsuz yönde etkilenmiştir. Seryum tuzlarıyla gerçekleştirilen kimyasal polimerizasyonda ise PEDOT'un ağırlıkça 1/5'i oranında tanımlanamayan yüksek termal kararlılığa sahip seryum kalıntıları tespit edilmiştir ve bu kalıntılar PEDOT ile kontamine halde olduğu gözlemlenmiştir. Kudoh ve arkadaşları, anodik karakterli yüzey aktif bir madde kullanmış ve emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirmiştir. Bu çalışmayla EDOT'un çözünme güçlüğüne aşılabileceğini göstermişlerdir [44]. EDOT, alkinlaftalinsülfonat ve Fe(III) tuzları ile emülsiyon polimerizasyonuna girdiğinde yüzey aktif madde olmadan, daha yüksek verim ve daha kısa sürede elde edilebilmiştir. Sürfaktan kullanılarak sentezlenen PEDOT, yüzey aktif madde olmadan sentezlenen polimere göre yaklaşık iki kat daha fazla iletkenlik değeri (100 S/cm) göstermiştir.

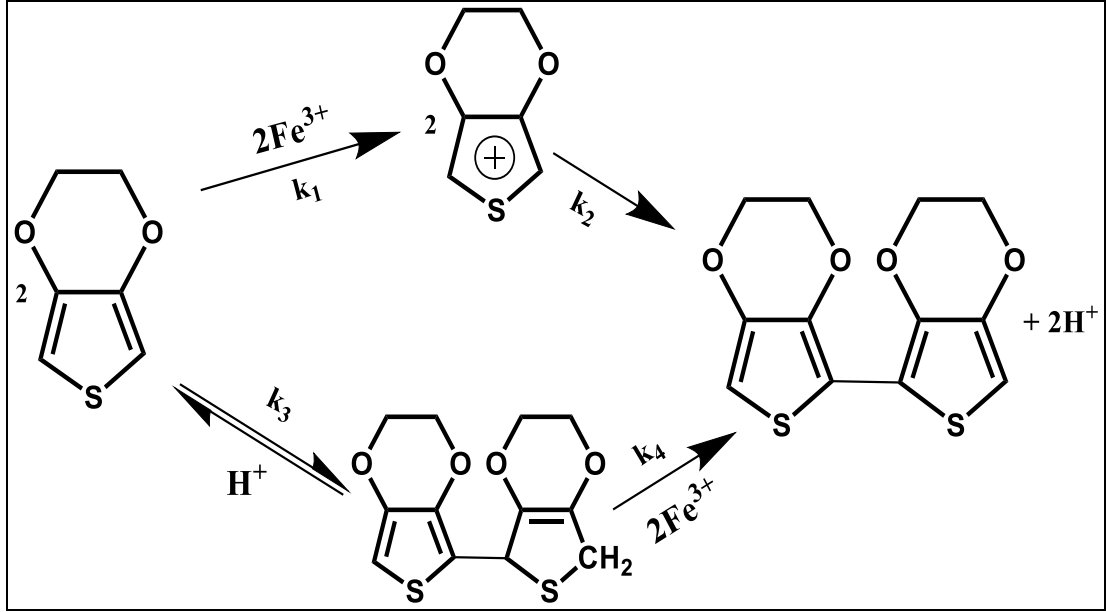
PEDOT sentezlemek için kullanılan kimyasal polimerizasyon metodları, toz formuna sahip çözünmeyen yapıdaki maddelerdir. De leeuw ve arkadaşları, EDOT'un imidazol ve $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ile birlikte n-bütanol içindeki polimerizasyonu sonucu 300 S/cm gibi bir iletkenlik değerine sahip PEDOT filmleri elde etmişlerdir [45]. Bu metot ile elde edilen polimerler 5 dakika boyunca 110 °C'ye maruz bırakıldıklarında çözünmeyen ve iyi iletkenlik değerine sahip PEDOT filmleri oluşmuştur.

Şekil 2.11’de EDOT’un demir(III)tosilat ile oksidatif polimerizasyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.11: EDOT’un Demir(III)tosilat ile Oksidatif Polimerizasyon Mekanizması.

Kircmeyer ve arkadaşları, EDOT’un oksidatif polimerizasyonunun detaylı mekanizmasını önermiş, polimerizasyonun hızı ve stokiyometrik oranları hakkında bazı kinetik değerler elde etmiştir [46]. Polimerizasyonun sırasıyla, EDOT’un radikal katyona dönüşümü, serbest radikal dimerizasyonu ve son olarak da oligomerlerin uç gruplarının oksidasyonu olarak belirlemiştir. Bu mekanizmanın hızları sırasıyla 0,16L/mol.saat, 109 L/mol.saat ve 3,000 L/mol.saat olarak belirlemiştir. Anlaşılacağı üzere reaksiyonun hızını belirleyen basamak EDOT’un radikal katyonu oksidasyonudur. PEDOT’un polimerizasyon mekanizması şekil 2.12’de gösterilmiştir.

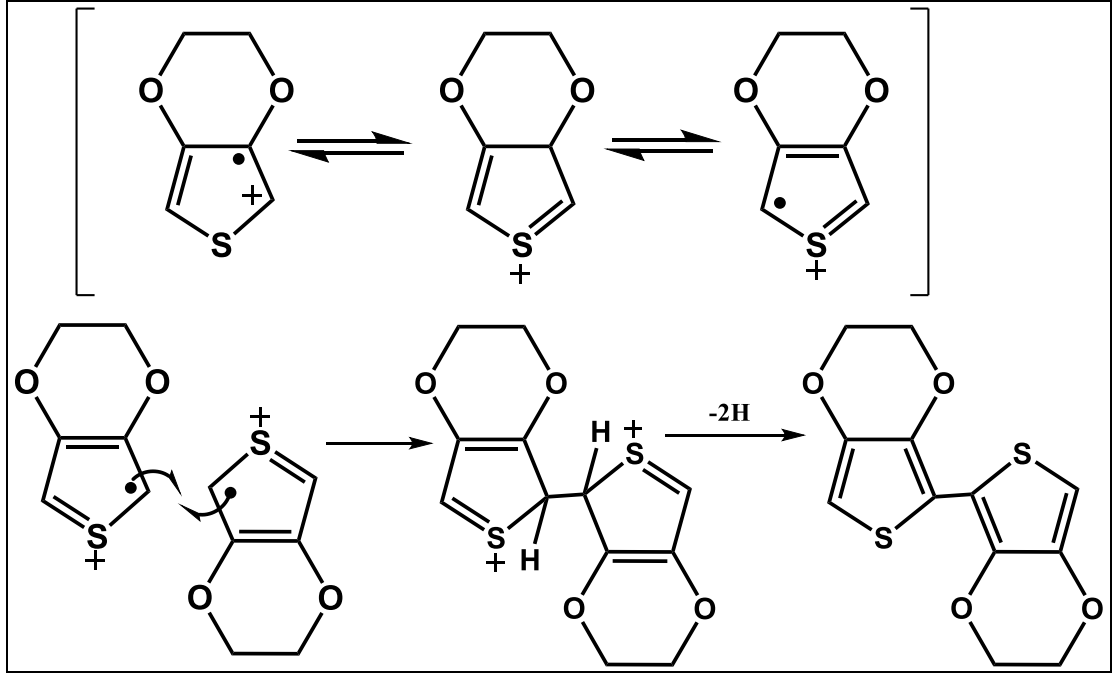


Şekil 2.12: PEDOT Polimerizasyon Mekanizması.

2.2.3 Yapı ve Kararlılık

PEDOT'un yapısı hakkında yeteri kadar çalışma yapıldığını söylenemez. Hazırlanan polimer filmlerinin X-ışını kırınımı ve SEM çalışmalarında amorf ve fibriller bir yapıya sahip olduğu görülmektedir [47]. Inganas ve Granström PEDOT'un yarı ampirik olan modellemesini yapmışlardır [48]. Bu çalışmalarda, monomer grupları kendisine komşu yapıdaki alkoksi sübstitüentleri ile arasındaki sterik engeli minimum düzeye indirmek için "baş-baş" kenetlenmesi gerçekleştirmektedirler. Yapılan XPS ve UPS fotoelektron spektroskopisi çalışmalarında teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak alınan sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [49].

PEDOT'un pek çok özelliği vardır fakat bunlardan en dikkat çekici olanı havadaki kararlılığıdır [50]. Bu kararlılığın temel nedeni 3,4-disüstitüe yapıdaki tiyofen halkası denilebilir. PPy gibi heterosiklik polimerlerde karbonil oluşumu ve havanın oksidasyonu ile beraber iletkenlikte düşüşler meydana gelmektedir. PEDOT'da bu şekilde bir durum söz konusu değildir. Buna ek olarak α , β -kenetlenmeleri ile çapraz bağlanma engellenmektedir (Şekil 2.13). EDOT'un oksidatif polimerizasyonu ile sadece α - α kenetlenmeleri mümkün olmaktadır.



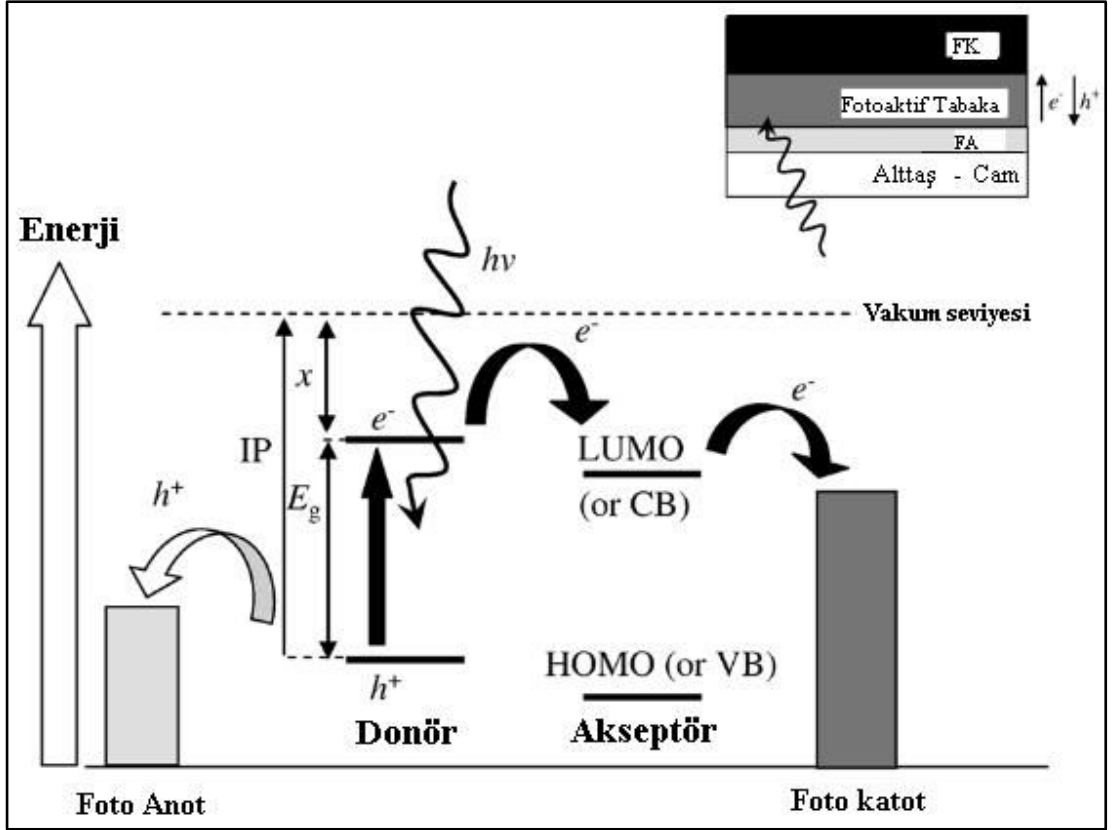
Şekil 2.13: EDOT'un Oksidatif Polimerizasyonu Oluşan Kenetlenme Türleri.

Pei ve arkadaşları elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan PEDOT filmleri üzerinde kararlılık çalışması gerçekleştirmişlerdir [41]. 60 saat süreyle 110 °C sıcaklığa maruz bırakılan PEDOT'un iletkenlik değerinde kayda değer bir gelişme olmadığını görmüşlerdir. Aynı testlere maruz bırakılan PPy ve PT'nin PEDOT'a göre daha kötü performans gösterdiği görülmüştür. Rannou ve Nechtschein tosilat katkı PEDOT filmleriyle hızlı yaşlandırma testleri yapmışlardır [51]. Jonas ve Heywang ise aynı testi 100 °C doymuş haldeki su buharıyla yapmışlar ve PEDOT ile PPy'nin kararlılıkları üzerinde durmuşlardır [43]. Yapılan çalışmalarda 24 saat boyunca 100 °C'ye maruz bırakılan polimerlerden PEDOT'un iletkenliğinde bir değişim meydana gelmemiştir ancak PPy'nin iletkenlik değerinde birkaç kat azalma görülmüştür. Öte, tiyofen halkasının 3,4-süstitüe edilmesiyle PEDOT'un oksidasyona karşı dayanıklı hale getirdiğini fakat diğer yan grupların oksidatif reaksiyonlarla iletkenliğin azalabileceğini göstermiştir. Hava koşullarında ısıtma yapıldığında PEDOT'un sülfür atomu yükseltgenmiş hale gelmiş, bazen de polimerden bütünüyle ayrılmıştır.

2.3. PEDOT'un Organik Esaslı Güneş Piline Uygulaması

Güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinden birisidir [52]. Fotovoltaik paneller yardımıyla güneş enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir [53]. Organik esaslı polimer güneş pilleri; düşük maliyet, hafif ve esnek olmalarıyla geniş uygulama alanına sahiptirler. Polimer yapılı güneş pillerinin inorganik ve fosil yakıtlara alternatif olarak gösterilmesinin en önemli sebebi polimer teknolojisinde yaşanan gelişmelerdir. 1986 yılında ilk kez Tang ve arkadaşları tarafından üretilen heteroeklem güneş pilinden elde edilen verim % 1 [54] iken bu oran günümüzde boya esaslı güneş pilleri için % 12'lere [55], bulk heteroeklem polimer güneş pillerinde ise %16 seviyelerine varmıştır [56]. Organik esaslı güneş pillerinden bahsedildiğinde, organik yapıların iletkenlik özellikleriyle gerçekleştirdiği konjuge polimerler, pigmentler, boyalar ve daha geniş kapsamlı materyallerin kullanıldığı güneş pilleri akla gelmektedir. Polimer güneş pillerinin verimi geçmişten günümüze sürekli olarak gelişme göstermektedir. Bu durumun temel sebebi polimerlerin iletkenlik özelliklerinin farklı katkılayıcı materyaller yardımıyla artırılmasıdır. Ayrıca pilin içindeki materyallerin mimarisi ve katman türüne göre de iletkenlik değişmektedir. Bu sebeplerden dolayı organik güneş pilleri zamanla inorganik güneş pillerinin yerini alacağı düşünülmektedir. PEDOT polimerinin farklı katkılayıcılarla organik esaslı güneş pili hazırlanmasında kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. 1984 yılında ilk organik esaslı güneş pili olarak politiyofen kullanılmıştır. Polimerlerin saf halde bulunması iletkenlik açısından dezavantaj oluşturmaktadır, bundan dolayı iletkenliği üst seviyelere çıkartmak amacıyla yapılan hol ve elektron enjeksiyonlarıyla, yani n-tipi ve p-tipi katkılayıcı polimerler kullanılmıştır. PSS gibi polimerik yapılar materyallere eklenerek indirgenme-yükseltgenme seviyeleri ayarlanabilmektedir.

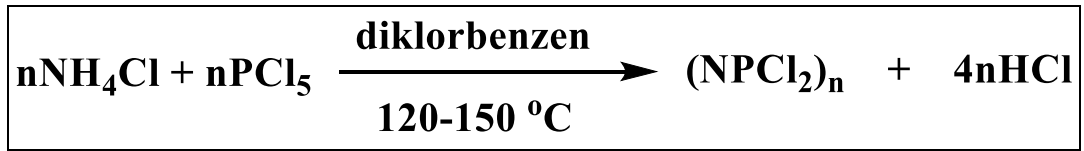
Organik esaslı güneş pilleri şekil 2.14'te görüldüğü gibi heteroeklem yapının dışında tek katmana da sahip olabilmektedirler. Bu tipteki piller, heteroeklem pillerde gerçekleşen boşluk transfer mekanizması ve zıplama yoluyla elektron transferi mekanizması aynı şekilde gerçekleşmektedir.



Şekil 2.14: Bir Güneş Pilinde Enerji Seviyeleri ve Fotoaktif Tabakadaki Donör/Akseptör Ara Yüzeyi İçin Fotondan Gelen Enerji Gösterimi.

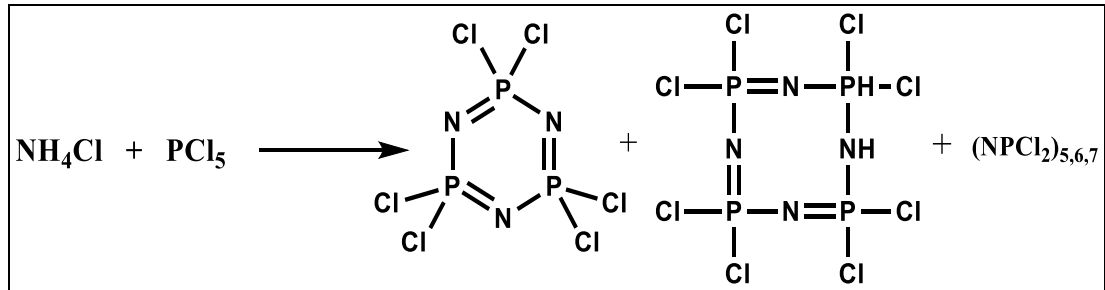
2.4. Fosfazenler

Rose, Wohler ve Liebig 1834 yılında fosforpentaklorür (PCl_5) ve amonyumklorür (NH_4Cl) reaksiyonuyla fosfazen ailesinin ilk bileşiği olan heksaklorosiklotrifosfazeni sentezlemişlerdir [57]. Bileşiğin yapısı o zamanlarda açıklanamamıştır. Lauren, Gerhardt, Gladstone-Holmes ve Wichelhaus 19. yüzyılın sonlarına doğru buhar yoğunluk ölçümleriyle heksaklorosiklotrifosfazeni izole etmeyi başarmış ve molekülün yapısını aydınlatarak molekül ağırlığını bulmuştur. Halkalı yapıdaki $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ve $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ bileşiklerinin sentezlenmesi Schenck ve Römer tarafından 1924 yılında gerçekleştirilmiştir. PCl_5 ve NH_4Cl reaksiyonundan yüksek bir verimle elde edilen fosfazen eldesi günümüzde de yoğun olarak kullanılmaktadır [58]. Fosfazen bileşiğinin reaksiyon şeması şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Fosfazen Bileşiğinin Reaksiyon Şeması.

Stokes 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarla $n=4-7$ sayıları arasında olan fosfazen bileşiklerini $(\text{NPCl}_2)_n$ saflaştırmayı başarmış, halkalı yapıda olduklarını ve ısıya maruz bırakıldıklarında elastomerik yapıdaki polimerlere dönüştüklerini bulmuştur (Şekil 2.16). Bu madde günümüzde inorganik kauçuk olarak adlandırılmaktadır [59].



Şekil 2.16: $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-7$) Yapıları.

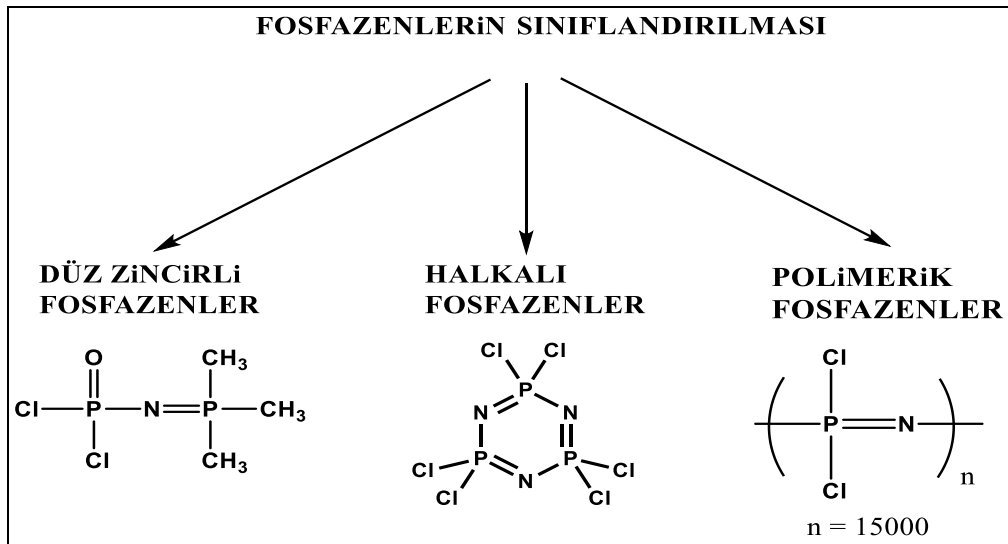
Bu tür polimerik form ilk defa Stokes tarafından elde edilmiştir. Stokes ayrıca elde edilen bu inorganik kauçukların ısıtıldığında trimer veya tetramere geri

dönüştüğünü göstermiştir. Yapısında çapraz bağ bulunan bu polimer bir sonraki reaksiyonlarda kullanılamamıştır. İlk zamanlarında ısıya karşı dayanıksız ve solventlerle şişen ve çözünmeyen bu polimerler, çözünme özelliği gösteren ve çapraz bağ içermeyen formların elde edilmesine kadar beklemek durumunda kalmıştır. Allcock ve arkadaşları 1965 yılında poli(diklorofosfazen) bileşiğini sentezlemiştir [60].

Sentezlenen halkalı yapıdaki fosfazenlerin kullanım alanlarının geniş olduğunu gören bilim insanları; daha verimli sentez metotları üzerinde çalıştılar. Schenck ve römer 1924 yılında, günümüzde de kullanımı devam eden sentez metodunu bilim insanlarına sunmuştur. Meyer ve arkadaşları 1936 yılında X-ışını kırınım metre yöntemiyle bileşiğin yapısını aydınlatmışlardır. Halkalı yapıdaki fosfazenlerin sentez metotlarıyla alakalı yaşanan gelişmelerle birlikte, bu halkalı yapıların dört koordinasyon ve +5 yükseltgenme basamağına sahip tetrahedral yapıdaki fosfor atomu içerdiği görülmüştür.

2.4.1 Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler; düz zincirli, halkalı ve polimerik olarak üç ana yapıda olabilmektedirler (Şekil 2.17).

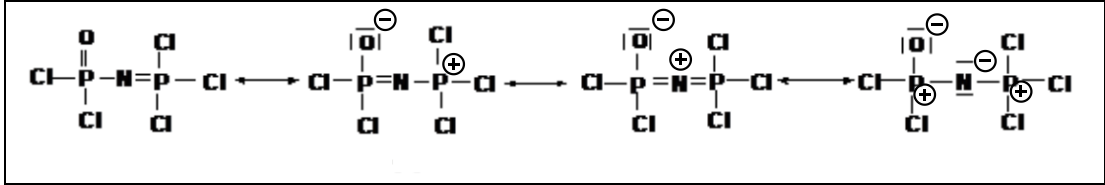


Şekil 2.17: Fosfazenlerin Sınıflandırılması.

2.4.2 Fosfazenlerin Elektronik yapısı

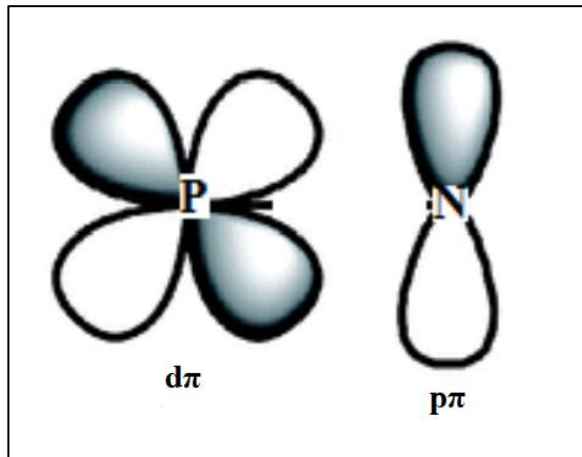
2.4.2.1 Düz Zincirli Fosfazenlerin Yapısı

Düz zincirli fosfazenlerin rezonans formülü şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18: Düz Zincirli Fosfazenler İçin Rezonans Formülleri.

Fosfazenlerde P=N çift bağı, azot atomundaki p π orbitali ile fosfor atomunun d π orbitalinin üst üste örtüşmesiyle oluşmaktadır [61] (Şekil 2.19).

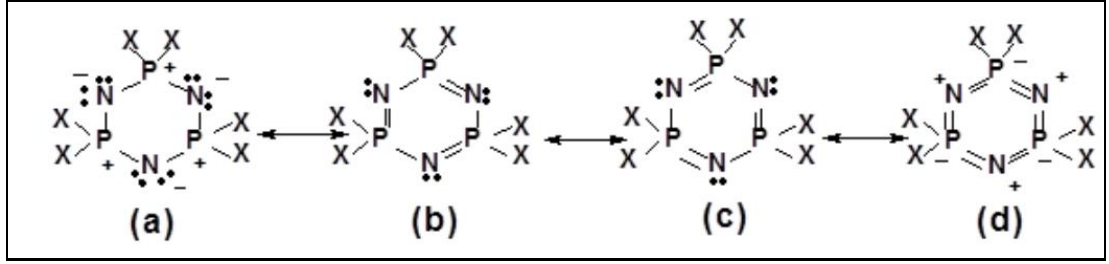


Şekil 2.19: Fosfor Atomunun d π ve Azot atomunun p π Orbitallerinin Gösterimi.

2.4.1.2 Halkalı Fosfazenlerin Yapısı

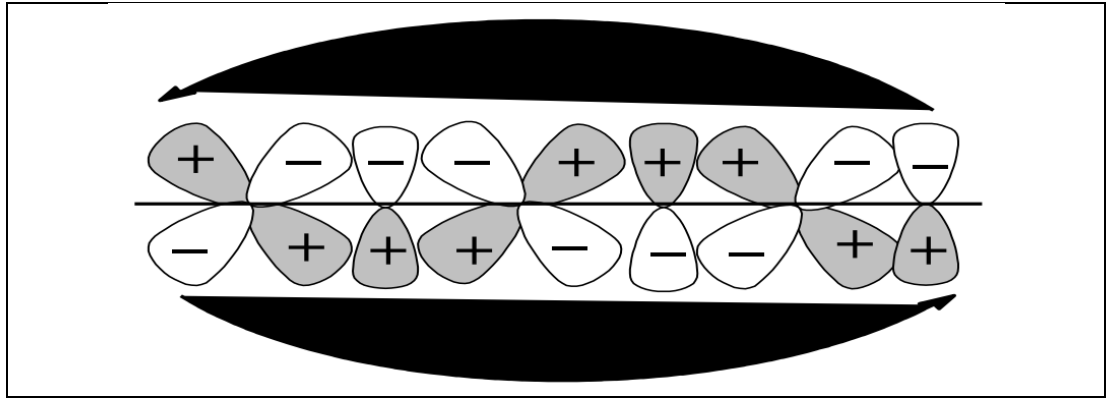
Halkalı yapıdaki fosfazenlerde tıpkı benzen halkasındaki elektron delokalizasyonuna benzer durum vardır. Fakat elektronların delokalizasyonu benzen halkasındaki gibi devamlı olarak delokalize olmadığı için siklofosfazenler aromatik sayılmazlar. Ama kısmen de olsa sahip olduğu bu delokalizasyon, halkalı fosfazenlere , lineer fosfazenlere göre daha kararlı bir yapı oluşturur [62].

Fosfazen bileşiğinin rezonans formları incelendiğinde azot atomunun elektronları fosfor atomunun boş d orbitallerine yerleşmektedir. Bu durumdan dolayı halkalı yapıdaki π bağları atomlar arası elektronegativite farkını oluşturur. Azot atomu üzerine polarize olan elektronlar sonucunda fosfor atomundaki elektron yoğunluğu azalır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: Trimerik Fosfazen Bileşiğinin Rezonans Formülleri.

Siklotrifosfazen düzlemseldir, Huckel kuralına uymaktadır fakat π orbitalleri halkanın bulunduğu düzleme dik değildir ve siklotrifosfazen nükleofilik reaksiyon verme eğilimindedir. Trimer halkası aromatik değildir. Sadece elektronların delokalize olabildiği bir halkadır. Trimer halkasında oluşan d_π ve p_π orbital örtüşmesi şekil 2.21’dedir.



Şekil 2.21: Trimer Halkasındaki d_π - p_π Örtüşmesi.

Trimer halkasındaki orbitaller uygun simetriyle örtüşmez. Bu nedenle elektron delokalizasyonunda kesintiler meydana gelir. Çünkü halkalaşma oluşurken orbitallerdeki (+) ve (-) uçlar örtüşür. Bu sayede negatif bindirme oluşur. Fakat bu bindirme yapayı daha kararlı hale getirir.

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotri fosfazen (Trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98.0 %
THF	Merck	1.08114	Sentez için, > 99.0 %
APS	S. Aldrich	A3678	Sentez için, ≥ 99.0 %
EDOT	S. Aldrich	483028	Sentez için, ≥ 97.0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için, > 99.0 %
Mestilen	S. Aldrich	M7200	Sentez için, > 99.0 %
Sodyum Hidrür	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
N-metil pirolidon	Merck	806072.2500	Sentez için, > 99.0 %
CDCl_3	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
DMSO-d6	S. Aldrich	113364	NMR Analizi için, 99.0 %
D_2O	Merck	103428	NMR Analizi için, 99.9 %
Bromometilsilan	S. Aldrich	2857-97-8	Sentez için, > 97.0 %
Sülfürik asit 65 %	Merck	8014-95-7	Sentez için, > 65.0 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Genel İşlemler

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

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

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

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien vakum süblimasyonu yöntemiyle saflaştırıldı. Saflaştırılan trimerin nem ve ışığa maruz kalmaması için uygun ortamda muhafaza edildi.

4.1.2. Kuru THF Hazırlanması

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

4.1.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Hazırlanması

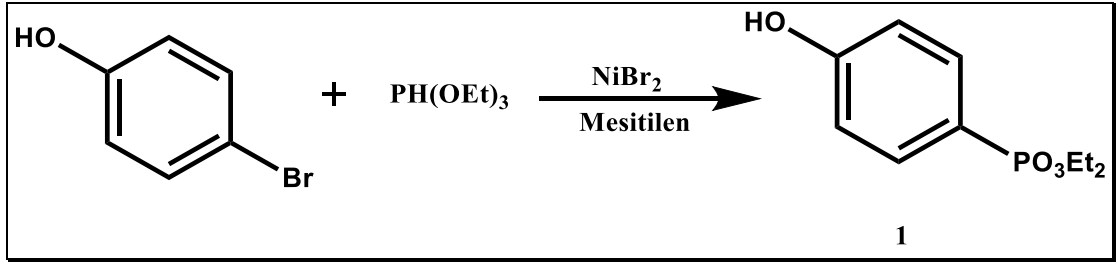
Poli(3,4-etilendioksitiyofen) literatür yöntemine göre sentezlenmiştir [63]. 500 mL yuvarlak dipli reaksiyon balonuna; 400 mL, 0.62 mol.L amonyumpersülfatın sulu çözeltisinin üzerine 8.5 g 3,4-etilendioksitiyofen ilavesi damla damla gerçekleştirildi. Reaksiyon üç gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyonun rengi ilk önce sarıdan yeşile, ardından maviden siyaha doğru değişim gösterdi. Oluşan ürün süzüldü ve su ile yıkandı. Polimerleşmeye katılmayan monomer ve oligomerleri üründen uzaklaştırmak

amacıyla 40 mL ve 5 mL aseton ile iki defa yıkandı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu.

4.1.4. Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi

Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümlerinde üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Çalışma elektrot olarak glassy karbon, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ (1M KCl), karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanıldı. Elde edilen polimerler asit grupları içerdiği ve iyonik özellikte oldukları için ilave olarak destek elektrot kullanılmadı.

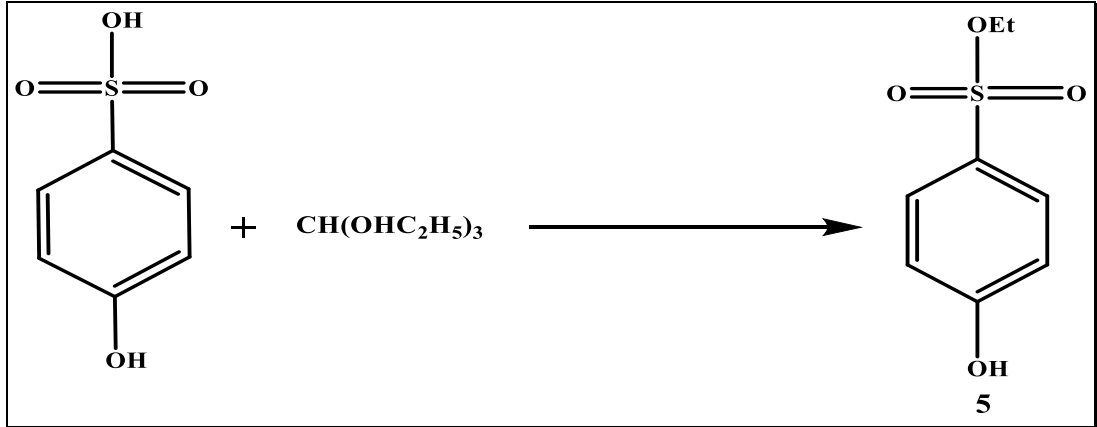
4.1.5. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (1) Sentezi



Şekil 4.1: 1 Bileşiğinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu 100 mL’lik bir balonun içerisine 10 mL mesitilen, 10 g bromo fenol (58 mmol) ve 1 g NiBr₂ (4.6 mmol) eklendi, argon atmosferi altında mesitilenin kaynama noktası olan (160-180 °C) sıcaklığa kadar 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra damlatma hunisi yardımıyla 14.4 g trietilfosit (87 mmol) damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon aynı ortamda 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonlandırılmadan önce oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve adi süzgeç yardımıyla tuzlarından arındırıldı. Reaksiyon karışımı 50 mL dietileterde çözüldü ve %10’luk NaOH çözeltisi ile iki defa ekstraksiyon işlemi yapıldı. Sulu faz 50 mL dietileter ile iki defa yıkandı ve %37’lik HCl ile asitlendirildi. 100 mL dietileter ile tekrardan ekstraksiyon yapıldı. Organik fazlar birleştirildi ve Na₂SO₄ ile suyu alındı. Döner buharlaştırıcı ile vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağımsı bir sıvı elde edildi, bu sıvı oda sıcaklığında kristallendirildi ve 4-hidroksifenil dietilfosfanat katı olarak elde edildi (e.n: 98 °C, 10.10 g, % 76) [64].

4.1.6. Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (5) Sentezi

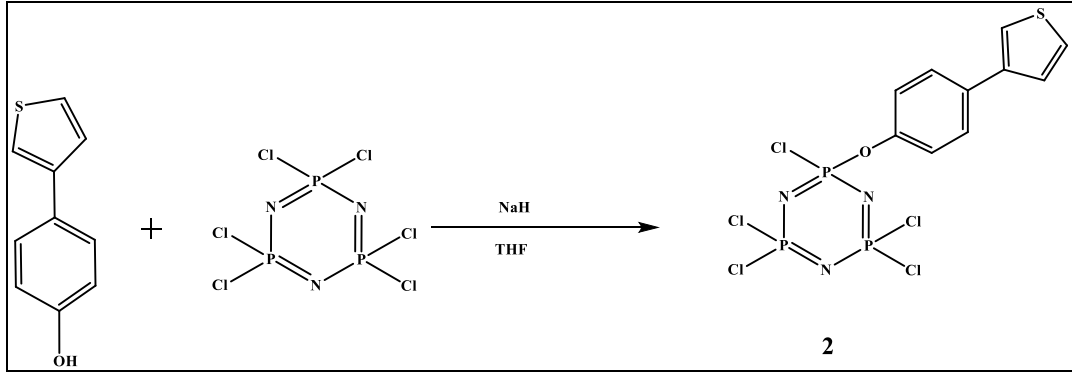


Şekil 4.5: 5 Bileşiğinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu 100 mL'lik balonun içerisine 4-hidroksibenzensülfonik asit hidrat (17.7 g, 86.2 mmol) eklendi, trietil ortoformat (35 mL, 206 mmol) içerisinde çözüldü ve argon atmosferi altında 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı kırmızı rengini aldıktan sonra geri soğutucu sistemiyle beraber 146 °C'ye kadar ısıtıldı. Yan ürün olarak oluşan etil format yatay damıtma düzeneği ile distile edildi. Reaksiyon karışımına trietil ortoformat (17.5 mL, 103 mmol) ilavesi yapıldı ve aynı anda etil format distillenmesine devam edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaksiyona girmeden kalan aşırı 4-hidroksibenzensülfonik asit, 3:1 THF/Hekzan sistemli silika dolgulu kolon kromatografisi ile ana üründen uzaklaştırıldı. Ana ürün oda sıcaklığında etil-4-hidroksibenzensülfonat bileşiği elde edildi (e.n: 80 °C, 15.1 g %86) [65].

4.2. SENTEZ ÇALIŞMALARI

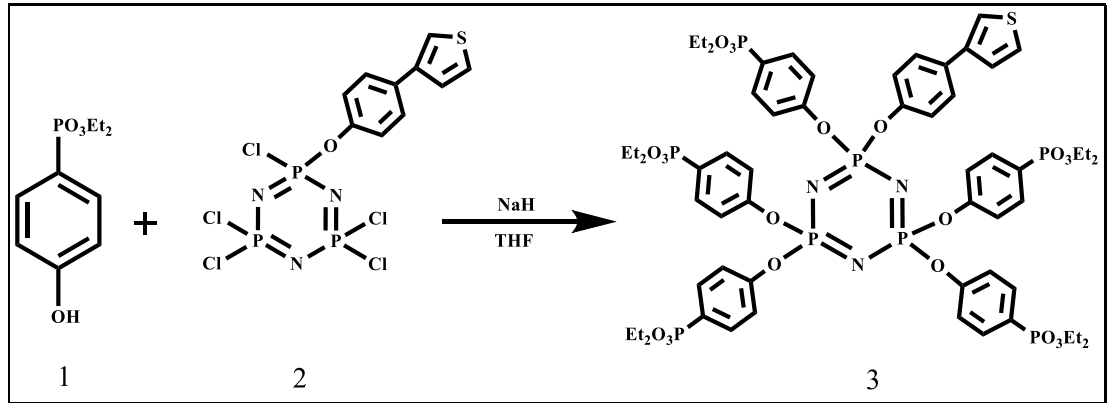
4.2.1. 2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (2) Sentezi



Şekil 4.2: 2 Bileşiğinin Sentezi.

100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balona 4-(tiyofen-3-il)fenol (3.8 g, 21.57 mmol), sodyum hidrür (NaH) (0.51 g, 21.57 mmol) alındı ve 50 mL kuru THF içerisinde 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 20 mL THF içerisinde çözünen heksaklorosiklotrifosfazen (5.00 g, 14.38 mmol)'e damlatma hunisi yardımıyla argon atmosferi altında damla damla eklendi. Reaksiyon oda koşullarında ve argon atmosferi altında 1 gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı G4 filtre ile süzülerek tuzlarından ayrıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldı ve elde edilen kalıntı etilasetat ile çözüldü. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi ve Na₂SO₄ üzerinden süzülerek kurutuldu. Reaksiyondan oluşan yan ürünler silika dolgu 3:1 hekzan/DCM sistemli kolon kromatografisi yardımı ile ana üründen ayrıldı 2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen bileşiği elde edildi (5.04 g, %72).

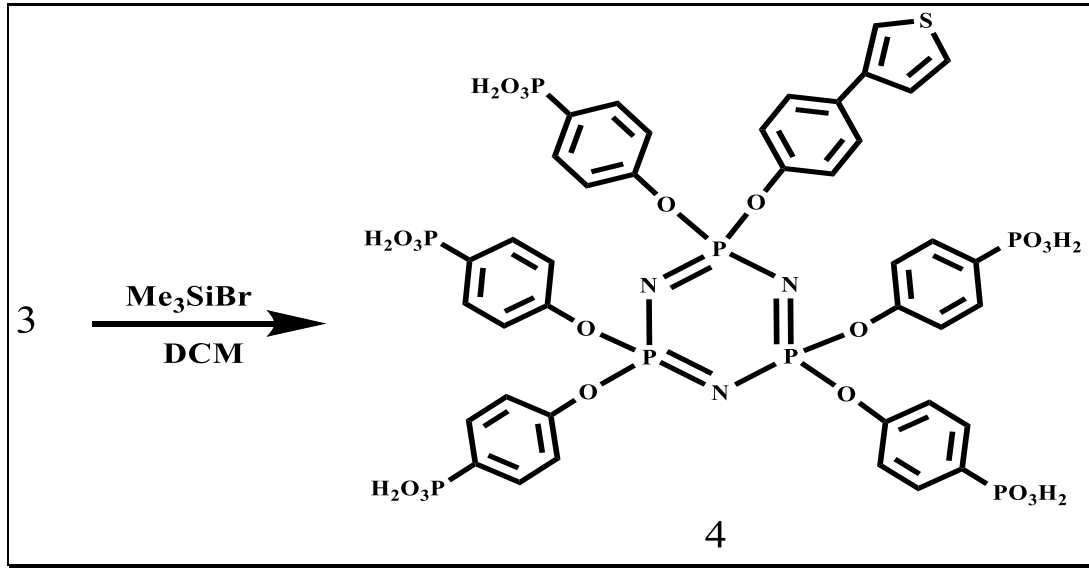
4.2.2. 2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (3) Sentezi



Şekil 4.3: 3 Bileşiğinin Sentezi.

100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balona 4-hidroksifenil dietilfosfonat (11.33 g, 49.24 mmol), sodyum hidrür (NaH) (1.18 g, 49.24 mmol) alındı ve 50 mL kuru THF içerisinde 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 30 mL THF içerisinde çözülen 2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (4.0 g, 8.20 mmol) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına argon atmosferi altında damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı G4 filtre ile tuzlarından arındırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldı ve elde edilen kalıntı etilasetat ile çözüldü. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi ve Na₂SO₄ suyundan arındırıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve açık sarıya yakın renkte yağimsı sıvı elde edildi (8.11 g, %68).

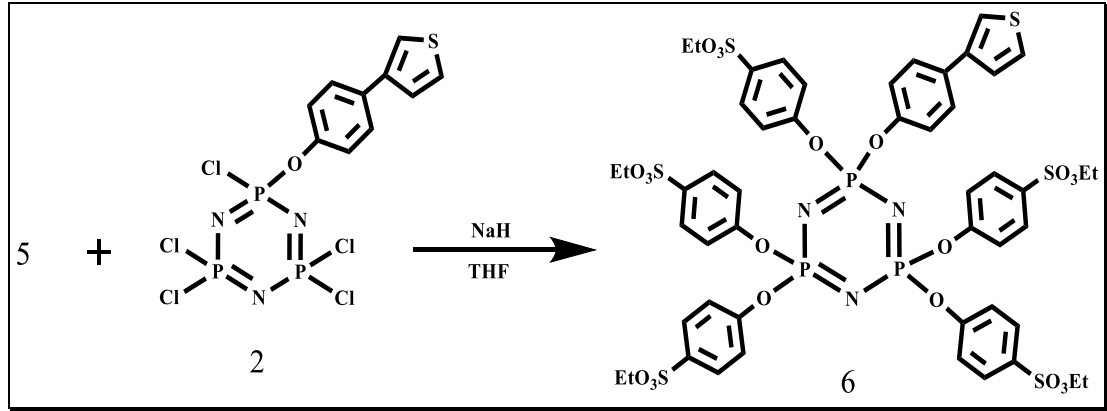
4.2.3. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (4) Sentezi



Şekil 4.4: 4 Bileşiğinin Sentezi.

2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (3) (1.00 g, 0.68 mmol) yuvarlak dipli tek boyunlu balonun içerisine alındı ve argon atmosferi altında 10 mL diklorometan içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 15 dakika boyunca karıştırıldı ve üzerine bromotrimetilsilan (2.13 mL, 16.32 mmol) eklendi ve 24 saat boyunca argon atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra 2 mL metanol eklendi ve reaksiyon aynı koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımındaki çözücü, döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün vakum etüvünde 45 °C’de 1 gün boyunca kurutuldu. Oluşan gri-beyaz renk karışımında ve katı formda 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (4) bileşiği elde edildi (4.03 g, %100) [64].

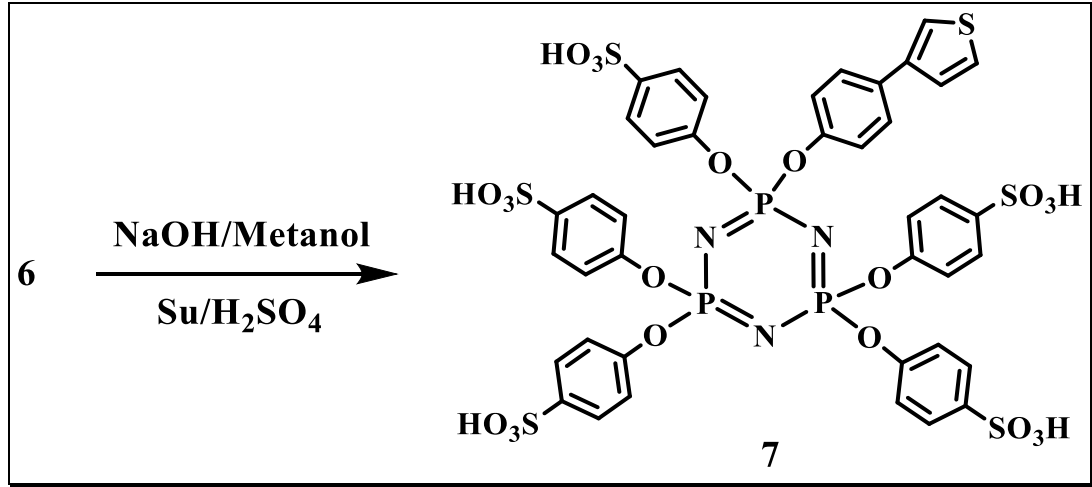
4.2.4. 2,2,4,4,6-pentakis(etil 4-oksibenzensülfonat)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (6) Sentezi



Şekil 4.6: 6 Bileşiğinin Sentezi.

5 bileşiği (6.7 g, 33.0 mmol) 50 mL kuru THF içinde argon atmosferinde tek boyunlu yuvarlak dipli balon içerisinde çözülür, ardından reaksiyon ortamına NaH (1.3 g, 33 mmol) ilave edilir ve karıştırmaya devam edilir. 2 bileşiği (2.7 g, 5.5 mmol) tek boyunlu bir balonda 30 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı 2 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferi altında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı daha sonra THF'in kaynama noktasında (65 °C) 72 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve G4 filtreden süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra karışım 60 mL dietileter içerisinde çözüldü. 50 mL saf su ile iki defa ekstraksiyon işlemi yapıldı, eter fazının suyu Na₂SO₄ ile uzaklaştırıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak 2,2,4,4,6-pentakis(etil 4-oksibenzensülfonat)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (6) bileşiği elde edildi (4.93 g, % 68.2) [65].

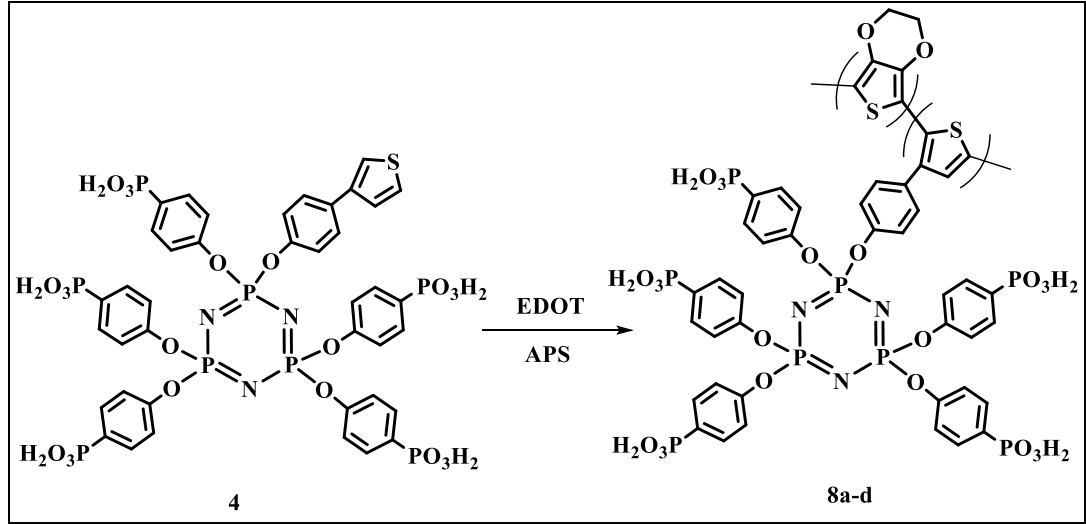
4.2.5. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (7) Sentezi



Şekil 4.7: 7 Bileşiğinin Sentezi.

250 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisine 6 bileşiği (2 g, 1.52 mmol) konuldu ve 100 mL diklorometan ile çözüldü. NaOH'ın metanol içerisinde çözünmesiyle elde edilen 2M'lık çözeltisinden 10 mL reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon argon atmosferi altında 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 25 mL %10'luk H₂SO₄ eklenerek asitlendirme işlemi gerçekleştirildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün metanol ile çözüldü ve G4 filtre yardımıyla süzülde, çözücü kısmı döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen gri-beyaz karışımı renkteki ürün vakum etüvünde kurutuldu ve 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen bileşiği elde edildi (e.n: 132 °C 1.60 g, %90) [65].

4.2.6. Pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)(4-tiyofen-3-il)fenoksisiklofosfazen-poli(3,4-etilendioksi)tiyofen (8a-d) Kopolimerlerinin Sentezi



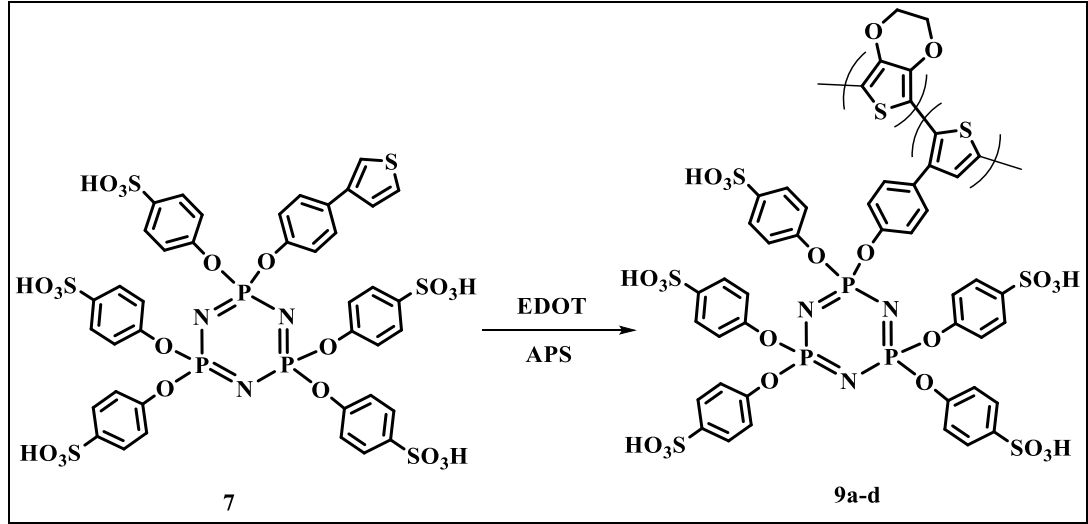
Şekil 4.8: 8a-d Kopolimerlerinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu 50mL bir balonun içerisine 4 bileşiği 10 mL su içerisinde çözüldü ve 4 bileşiğine karşılık gelecek stokiyometrik oranda (Tablo 4.1) 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda koşullarında 45 dakika karıştırıldıktan sonra EDOT ile aynı stokiyometrik oranda amonyum persülfat 5 mL saf su içinde çözünmüş çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında ve argon atmosferinde karıştırıldı. Koyu mavi renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen 8a-d kopolimerleri diyaliz membran (cut off 2000 Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün boyunca diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer 50 °C’de 1 gün boyunca kurutuldu. Farklı oranlarda EDOT ile hazırlanan 8a-d polimerleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları tablo 4.1’de verildi.

Tablo 4.1: Sabit Miktarda 4 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.

Kopolimer	APS (mmol)	EDOT (mmol)	4 (mmol)
8a	0.43	0.43	0.43
8b	0.86	0.86	0.43
8c	1.29	1.29	0.43
8d	2.15	2.15	0.43

4.2.7. Pentakis(4-oksibenzensülfonik asit)(4-tiyofen-3-il)fenoksisiklofosfazen-poli(3,4-etilendioksi)tiyofen (9a-d) Kopolimerlerinin Sentezi.



Şekil 4.9: 9a-d Kopolimerlerinin Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu 50 mL bir balonun içerisine 7 bileşiği 10 mL su içerisinde çözüldü ve 7 bileşiğine karşılık gelecek stokiometrik oranda (Tablo 4.2) 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda koşullarında 45 dakika karıştırıldıktan sonra EDOT ile aynı stokiometrik oranda amonyum persülfatın 5 mL saf su içinde çözünmüş çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında ve argon atmosferinde karıştırıldı. Koyu mavi renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen 9a-d kopolimerleri diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün boyunca diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer 50 °C’de 1 gün boyunca kurutuldu. Farklı oranlarda EDOT ile hazırlanan 9a-d polimerleri için kullanılan stokiometrik reaktif miktarları Çizelge 4.2’de verildi.

Tablo 4.2: Sabit Miktarda 7 Bileşiğine Karşı Kullanılan Reaktif Oranları.

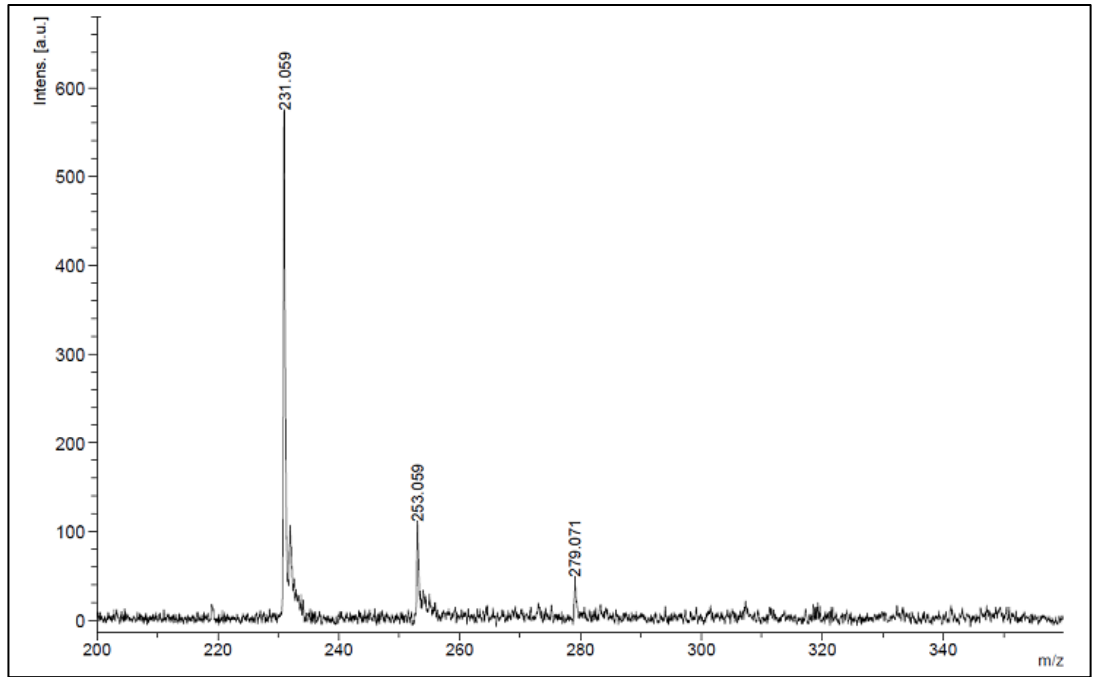
Kopolimer	APS (mmol)	EDOT (mmol)	7 (mmol)
9a	0.43	0.43	0.43
9b	0.86	0.86	0.43
9c	1.29	1.29	0.43
9d	2.15	2.15	0.43

4.3. Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları

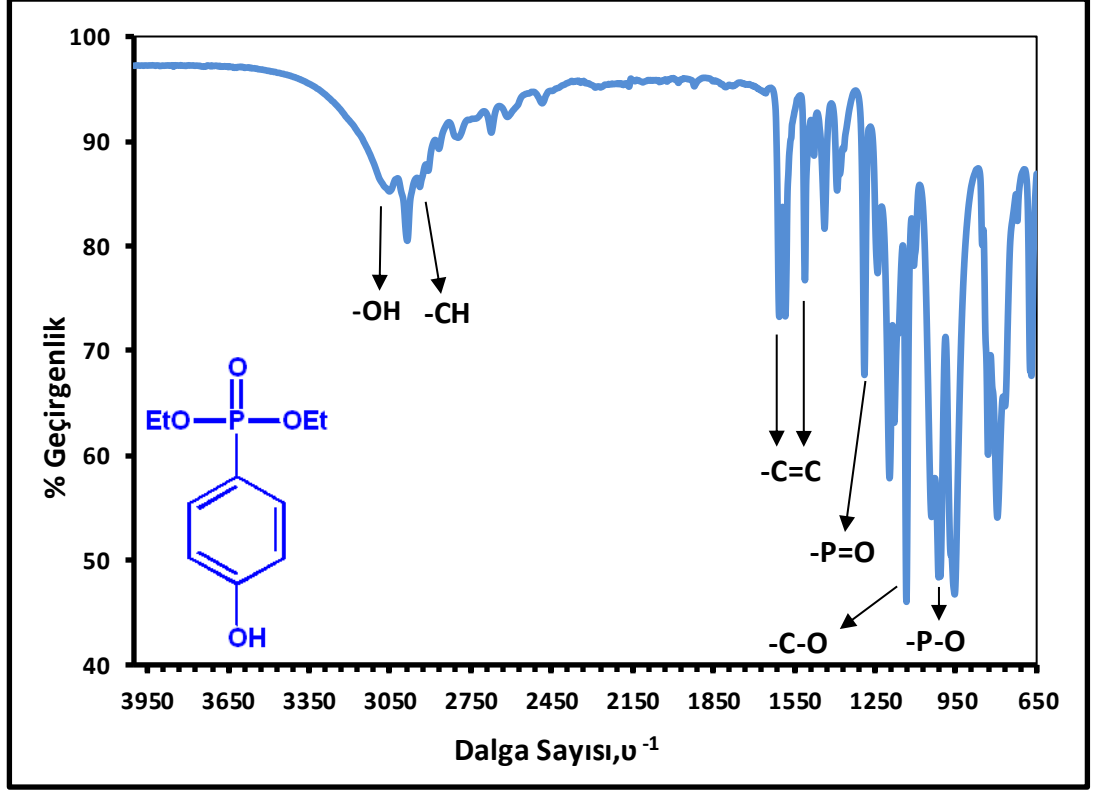
4.3.1. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (1) bileşiğinin Yapı Analizi

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

Şekil 4.10'da verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda; moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 231,05 m/z'dir ve yapıyı destekler niteliktedir.

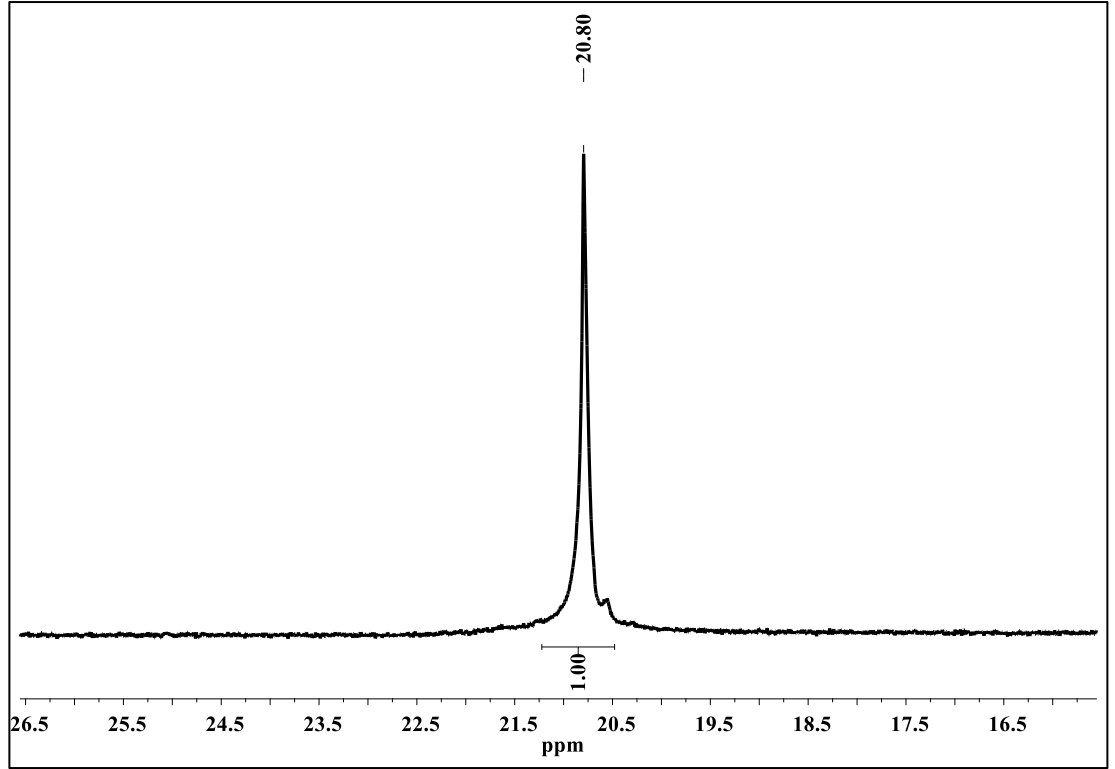


Şekil 4.10: 1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.



Şekil 4.11: 1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

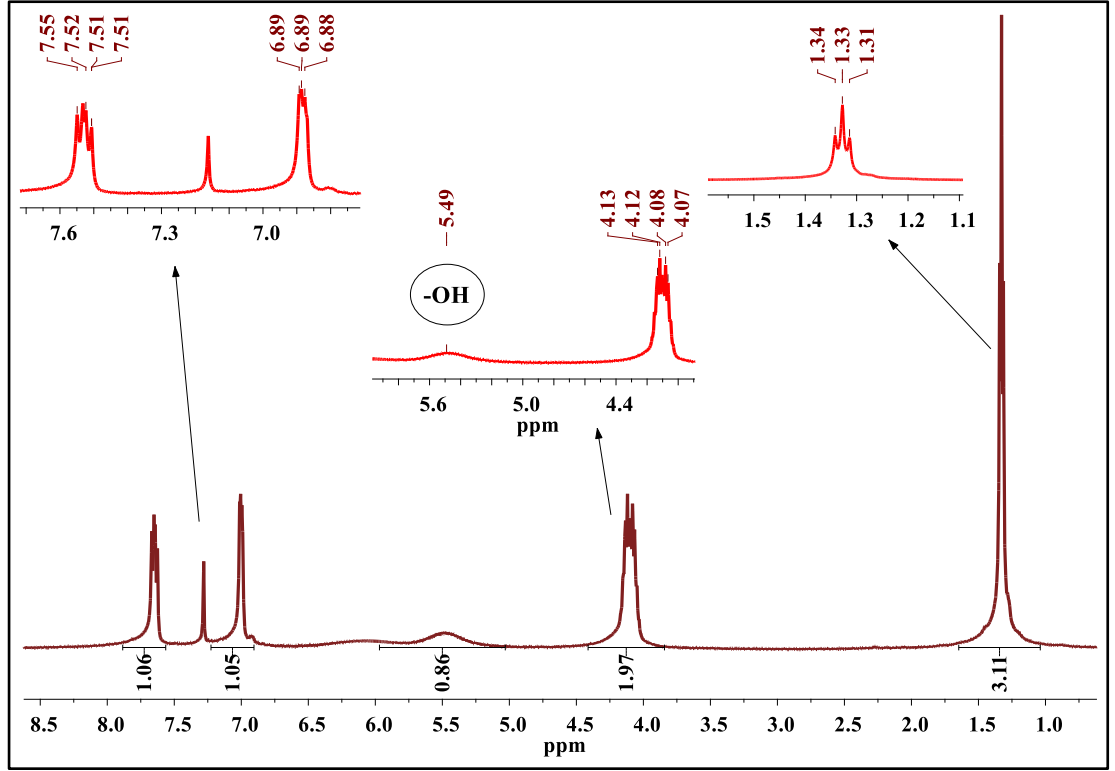
Şekil 4.11’de verilen FT-IR (ATR, ν) spektrumu incelendiğinde; 3020 cm^{-1} ve 2989 cm^{-1} ’de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H titreşimlerine, 1580 cm^{-1} ve 1510 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimlerine, 1285 cm^{-1} ’de P=O titreşimine, 1014 cm^{-1} P-O titreşimine ait olduğu düşünülmektedir ve önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 4.12: 1 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

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

Şekil 4.13’te verilen 1 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (ArH) protonları $\delta=7.5$ ppm ve $\delta=6.9$ ppm de ikili, alifatik metilen ($-\text{CH}_2$) protonları beklendiği üzere çoklu pik grubu olarak $\delta=4.1$ ppm ve metil protonları ($-\text{CH}_3$) $\delta=1.32$ ppm değerinde üçlü olarak gözlenmektedir. $\delta=5.5$ ppm değerinde gözlenen pik fenol halkasına bağlı olan $-\text{OH}$ grubu $[\text{HO}-\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ protonuna aittir. İntegrasyon değerleri sırasıyla 1:1:2:3 olup spektrum önerilen yapıyı desteklemektedir.

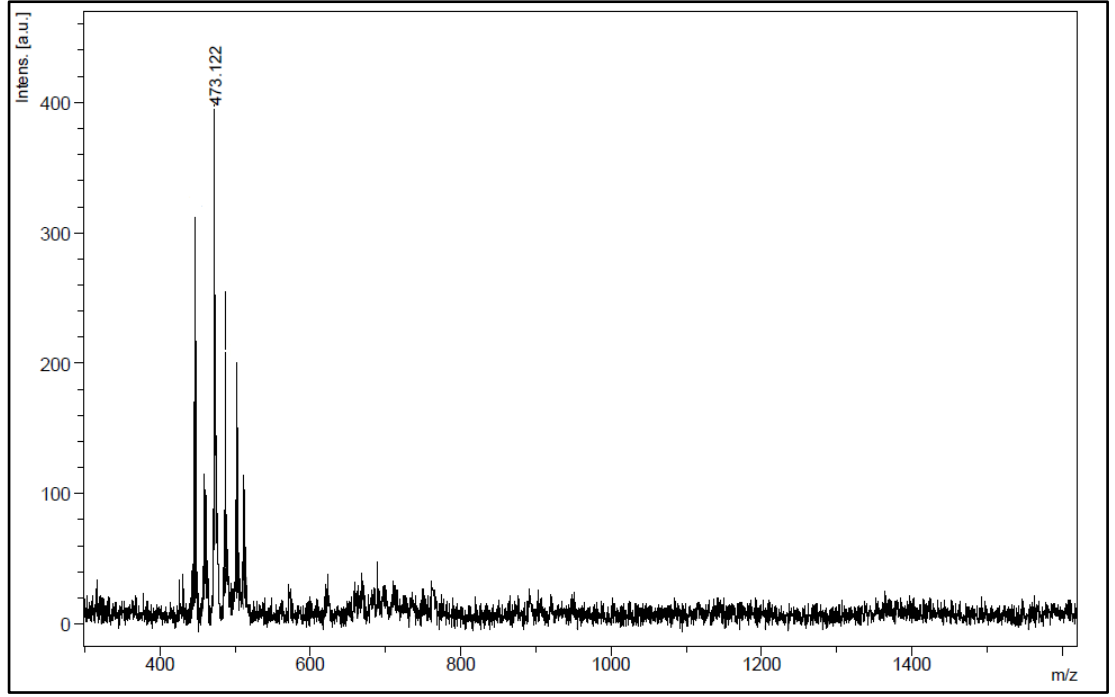


Şekil 4.13: 1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

4.3.2. 2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (2) Yapı Analizi

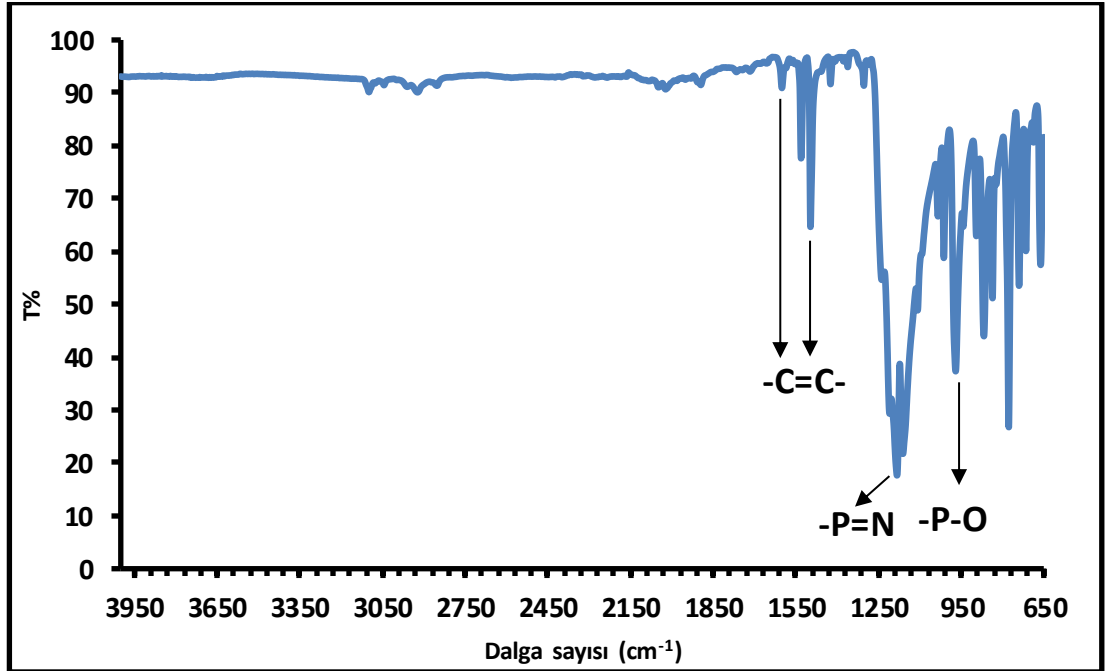
2,2,4,4,6-pentakloro-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (2) bileşiğinin yapısı ^{31}P , ^1H , NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Şekil 4.14'te verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda; moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 473,12 m/z'dir ve yapıyı destekler niteliktedir.

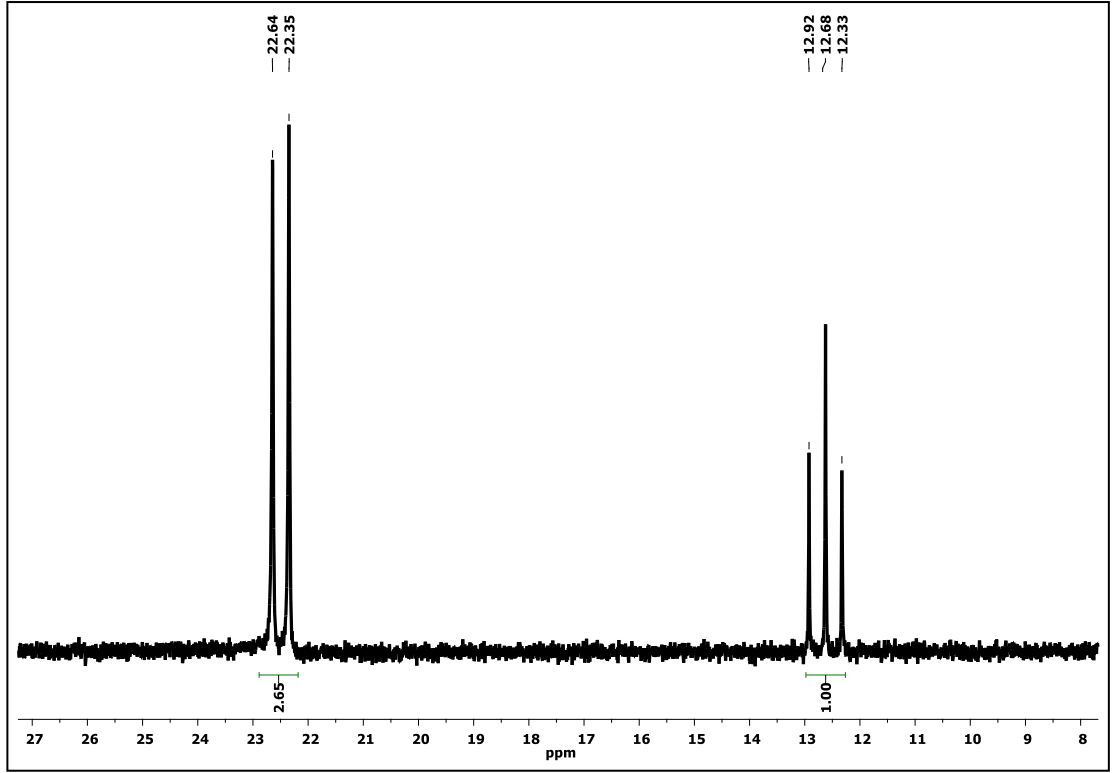


Şekil 4.14: 2 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.15'te verilen 2 bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 1496-1601 cm^{-1} aromatik C-C titreşimlerine, 1183 cm^{-1} P=N titreşimlerine, 970 cm^{-1} (N=P-O) eğilme titreşimi ait olup, yapıyı destekler niteliktedir.



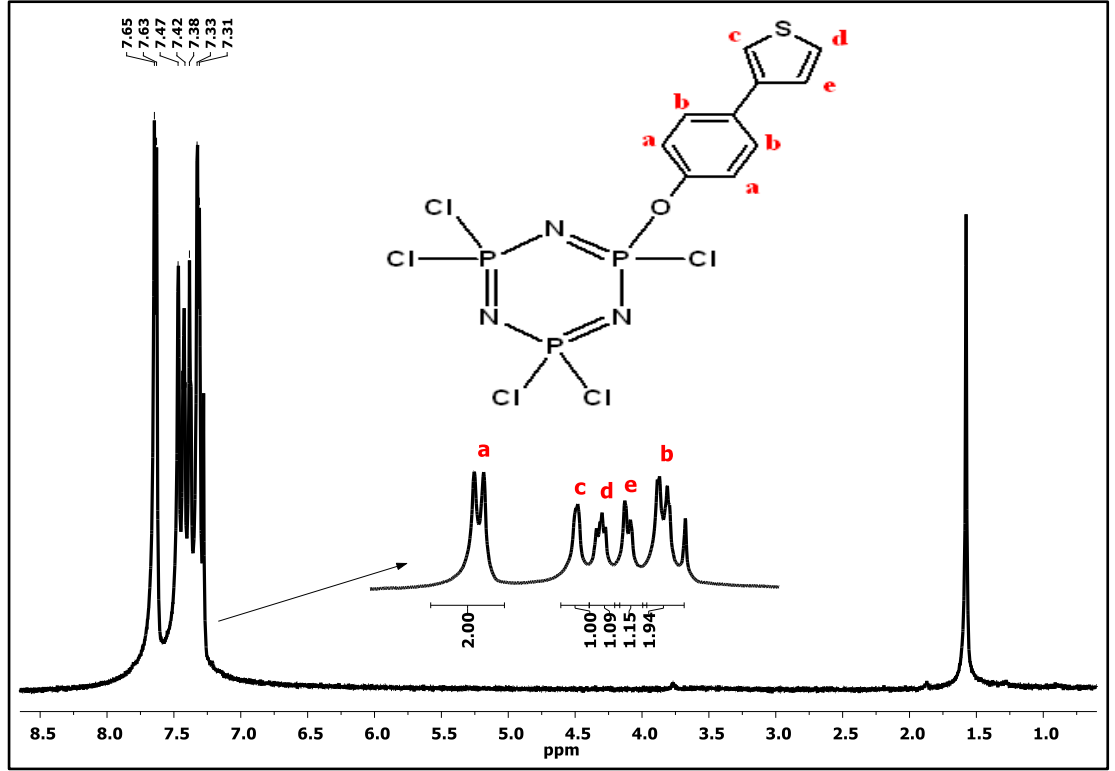
Şekil 4.15: 2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



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

Şekil 4.16’da CDCl_3 içerisinde çözünen 2 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; fosfazen halkası üzerinde 4-(tiyofen-3-il)fenol’ün sübstitüe olduğu fosfor atomu $\delta=12.33$, 12.68 ve 12.92 ppm’de, Cl atomlarının sübstitüe olduğu fosfor atomları ise $\delta=22.35$ ve 22.64 ppm’de rezonansa gelmiştir ve yapıyı destekler niteliktedir.

Şekil 4.17’de CDCl_3 içerisinde çözünen 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.31$ ve 7.65 ppm değerleri arasında aromatik protonlar görülmektedir. Sırasıyla 2:1:1:1:2 integrasyonuna sahiptir ve önerilen yapıyla uyum içindedir.

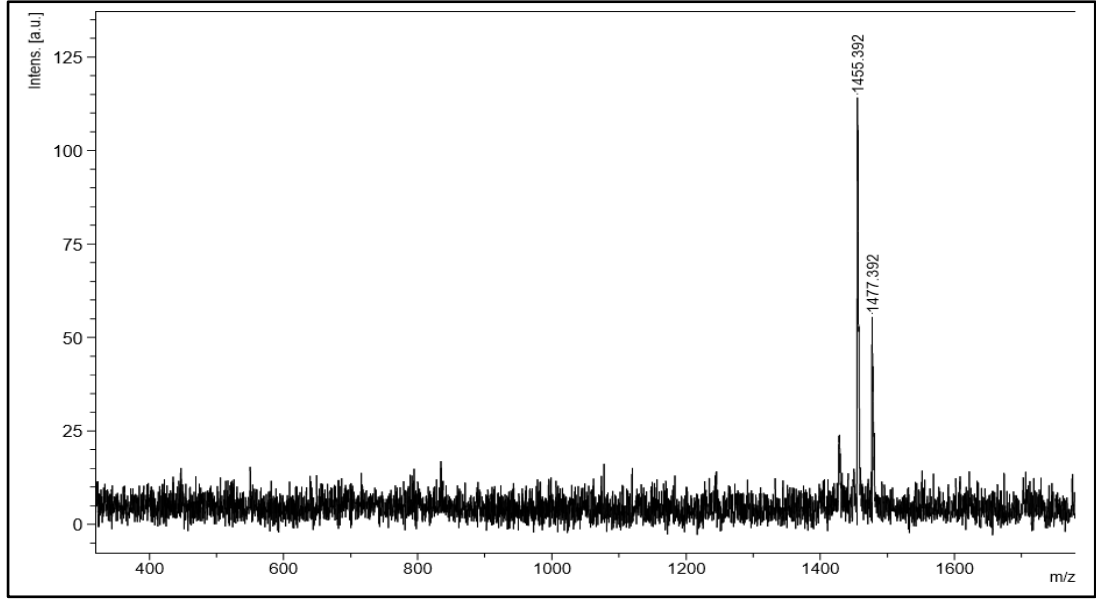


Şekil 4.17: 2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

4.3.3. 2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (3) Yapı Analizi

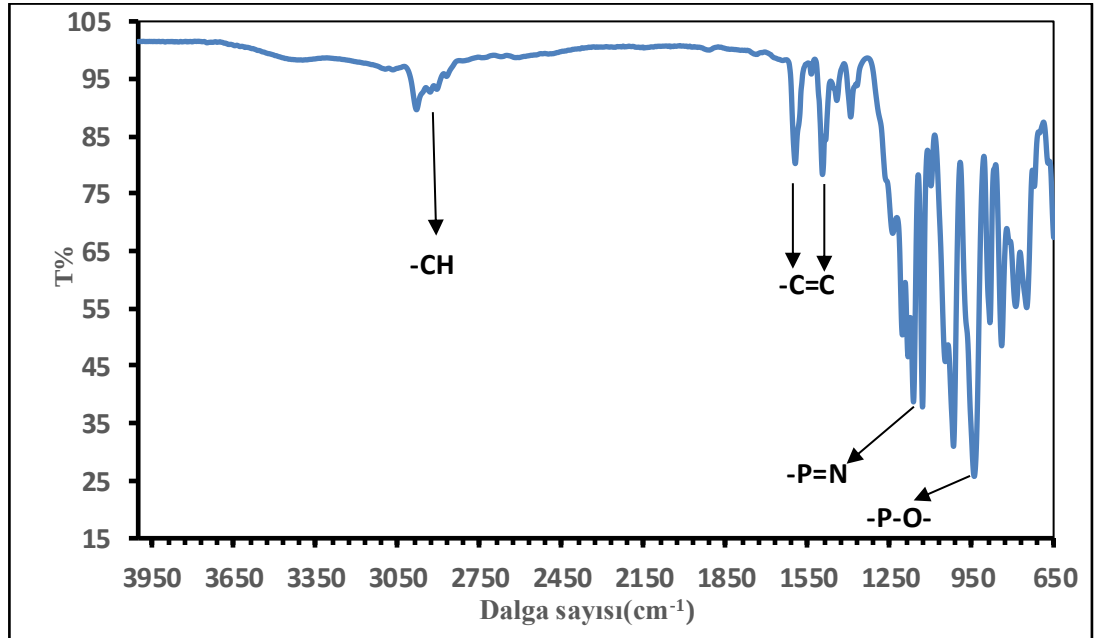
2,2,4,4,6-pentakis(4-dietilfosfonatofenoksi)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen (3) bileşiğinin yapısı ^{31}P , ^1H , NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Şekil 4.18’de verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 1455.392 m/z beklenen değer (1455.27 m/z) ile uyum içerisindedir.



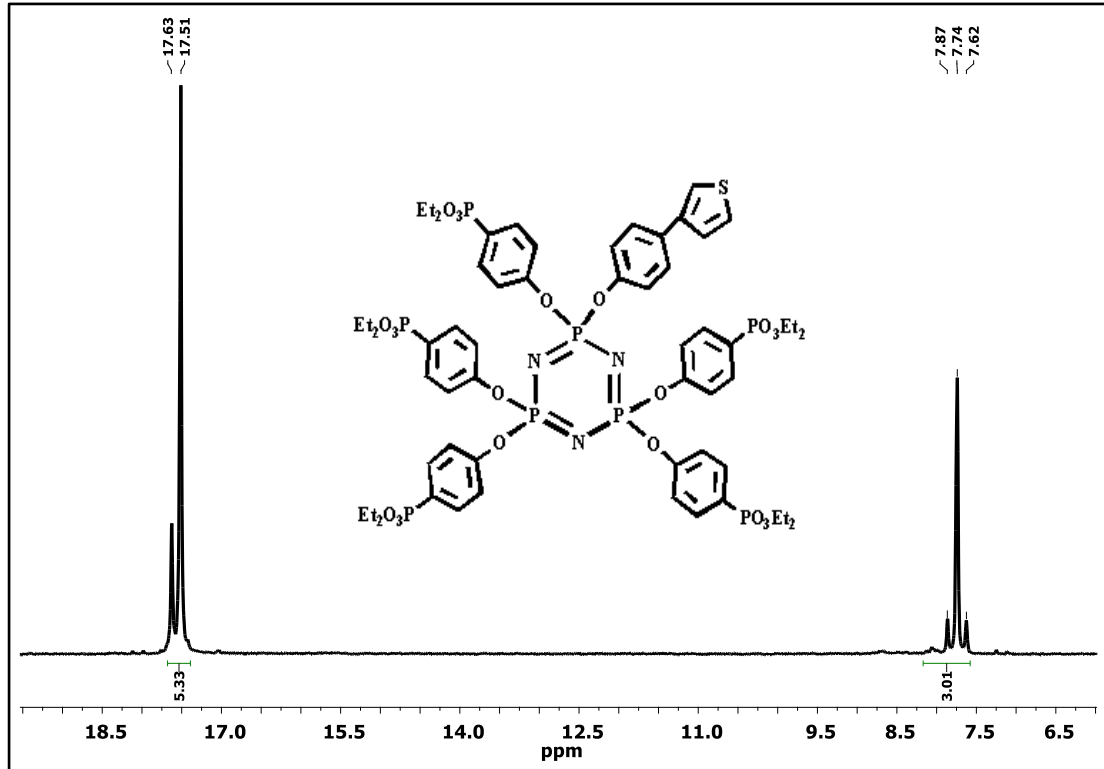
Şekil 4.18: 3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.19’da verilen 3 bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 2945 cm^{-1} alifatik C-H titreşimlerine, $1502\text{-}1602 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H titreşimlerine, 1162 cm^{-1} P=N titreşimlerine, 940 cm^{-1} (NP-O) titreşimlerine ait olup, yapıyı destekler niteliktedir.



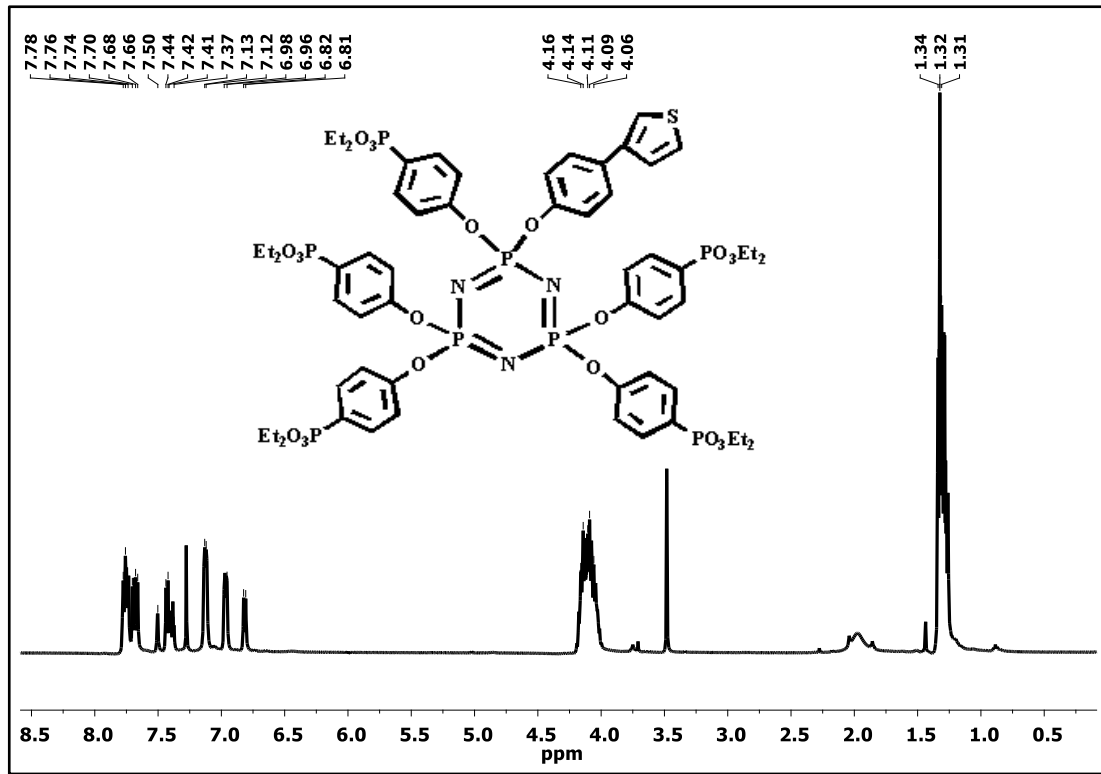
Şekil 4.19: 3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.20’de verilen CDCl_3 içerisinde çözünen 3 bileşiğinin eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.74$ ppm’de fosfazen halkasındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ grubunun bağlı olduğu fosfor atomları $\delta=17.51$ ppm’de rezonansa gelmiştir. $\delta=17.63$ ppm’de bir miktar $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ hidrolize uğradığı için rezonansa gelmiş, 3:5 integrasyon oranına sahip olup önerilen yapıyla uyum içerisinde dir.



Şekil 4.20: 3 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.21’de CDCl_3 içerisinde çözünen 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.81-7.76$ ppm aralığında aromatik protonlar (ArH) rezonansa gelerek çoklu pik oluşturmuştur. $\delta=4.11$ ppm’de alifatik metilen ($-\text{CH}_2-$) protonları çoklu pik oluşturmuş, $\delta=1.31$ ppm’de ise alifatik metil ($-\text{CH}_3$) protonları rezonansa gelerek çoklu pik oluşturmuştur ve önerilen yapıyla uyum içindedir.

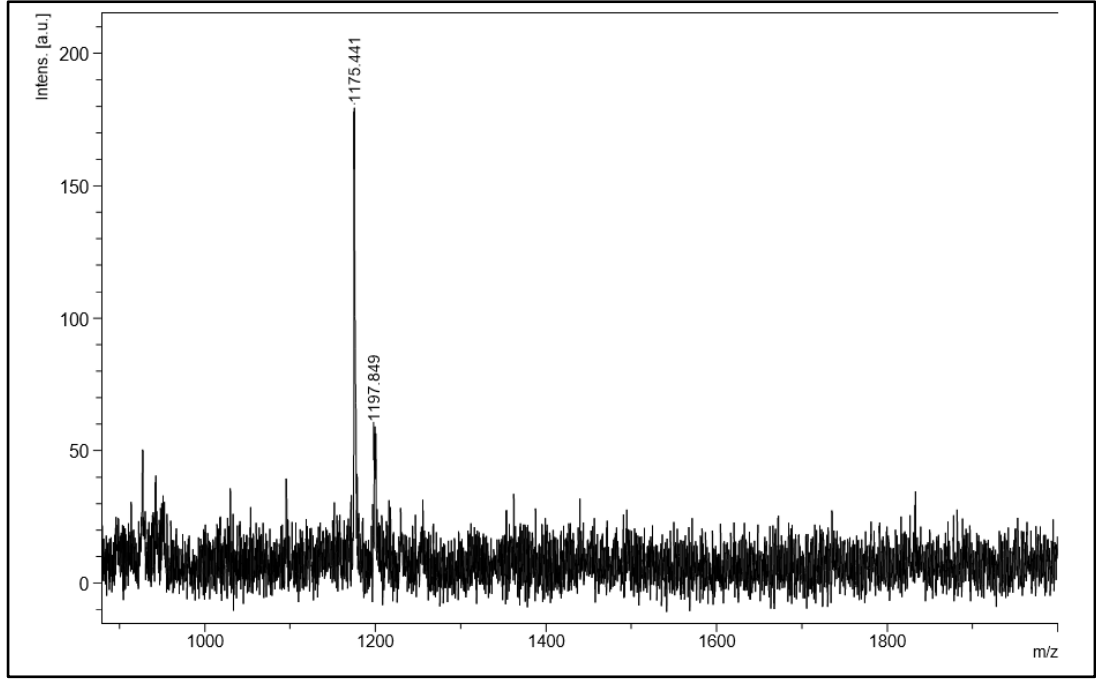


Şekil 4.21: 3 Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.

4.3.4. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (4) Yapı Analizi

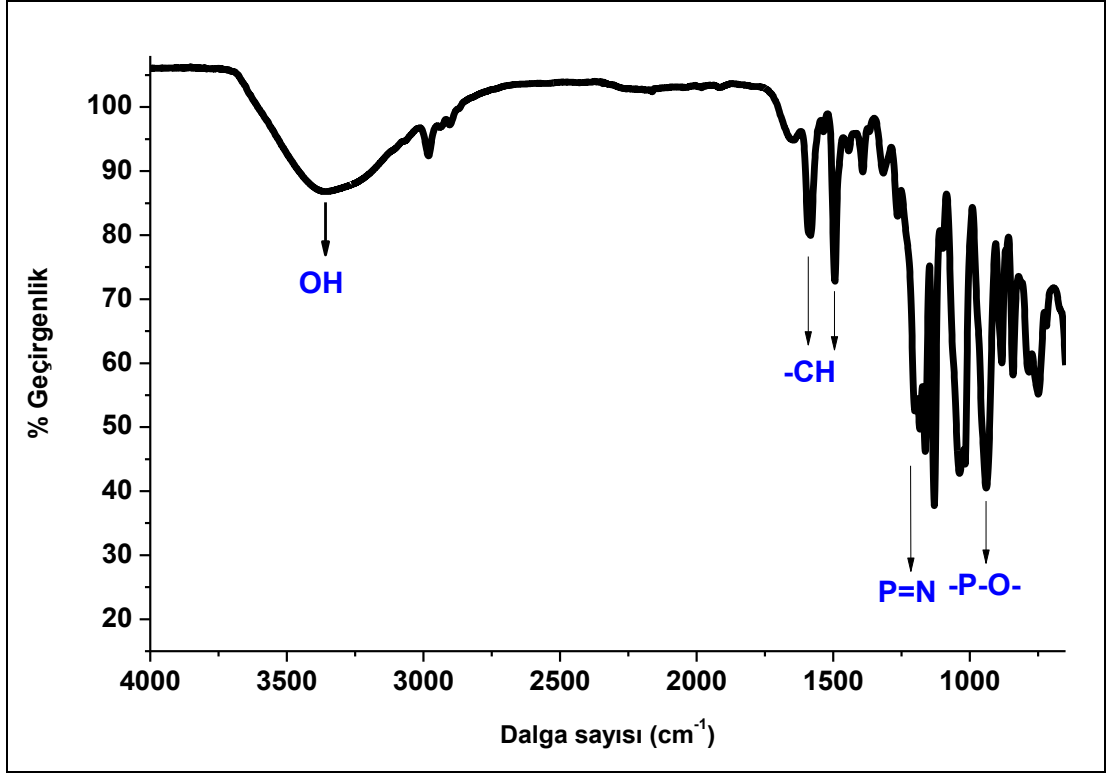
2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (4) bileşiğinin yapısı ³¹P, ¹H, NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Şekil 4.22’de verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki [(M+H)⁺] 1175.44 m/z beklenen (1175.59 m/z) değer ile uyum içerisinde olup önerilen yapıyı desteklemektedir.

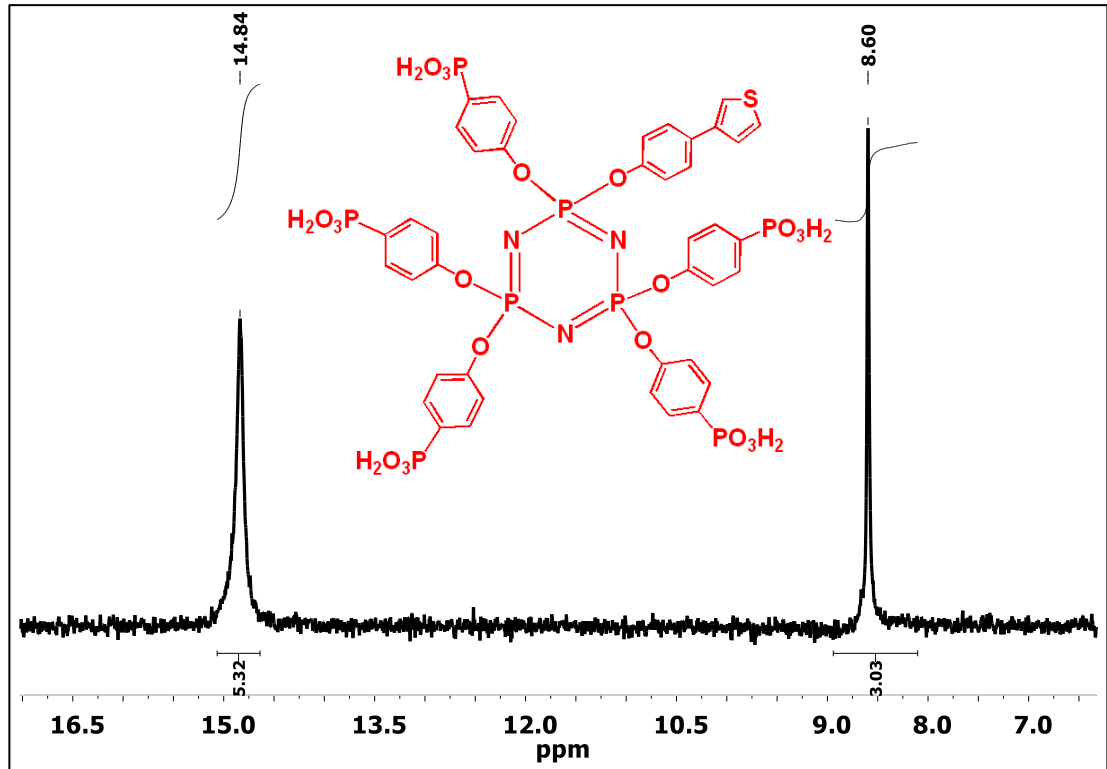


Şekil 4.22: 4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.23'te verilen 4 bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3337 cm^{-1} -OH titreşimlerine, $1494\text{-}1592\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H titreşimlerine, 1163 cm^{-1} P=N titreşimlerine, 940 cm^{-1} (NP-O) titreşimlerine ait olup yapıyı destekler niteliktedir.

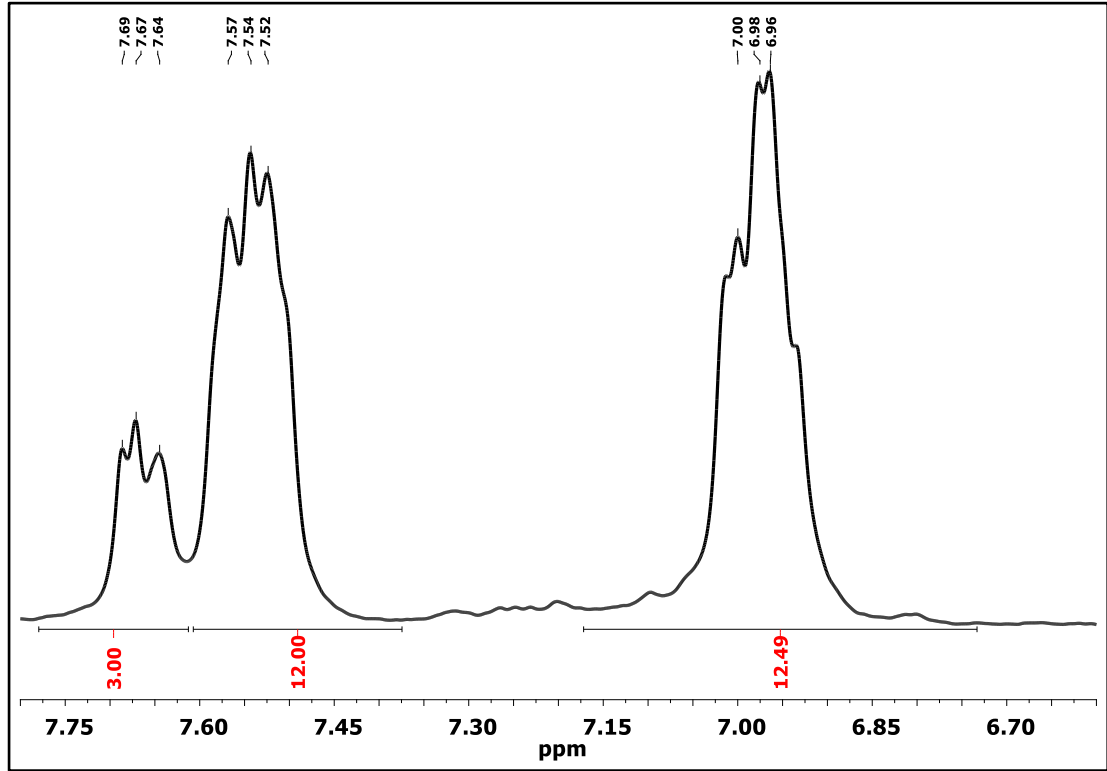


Şekil 4.23: 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.24: 4 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.24’de verilen DMSO-D₆ içerisinde çözünen 4 bileşiğinin eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde; δ=8.60 ppm’de [NP-(OAr)₂] grubundaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. [Ar-P(OH)₂] grubundaki fosfor atomları δ=14.84 ppm’de rezonansa gelmiştir ve sırasıyla 3:5 integrasyon oranına sahip olup önerilen yapıyla uyum içerisinde.



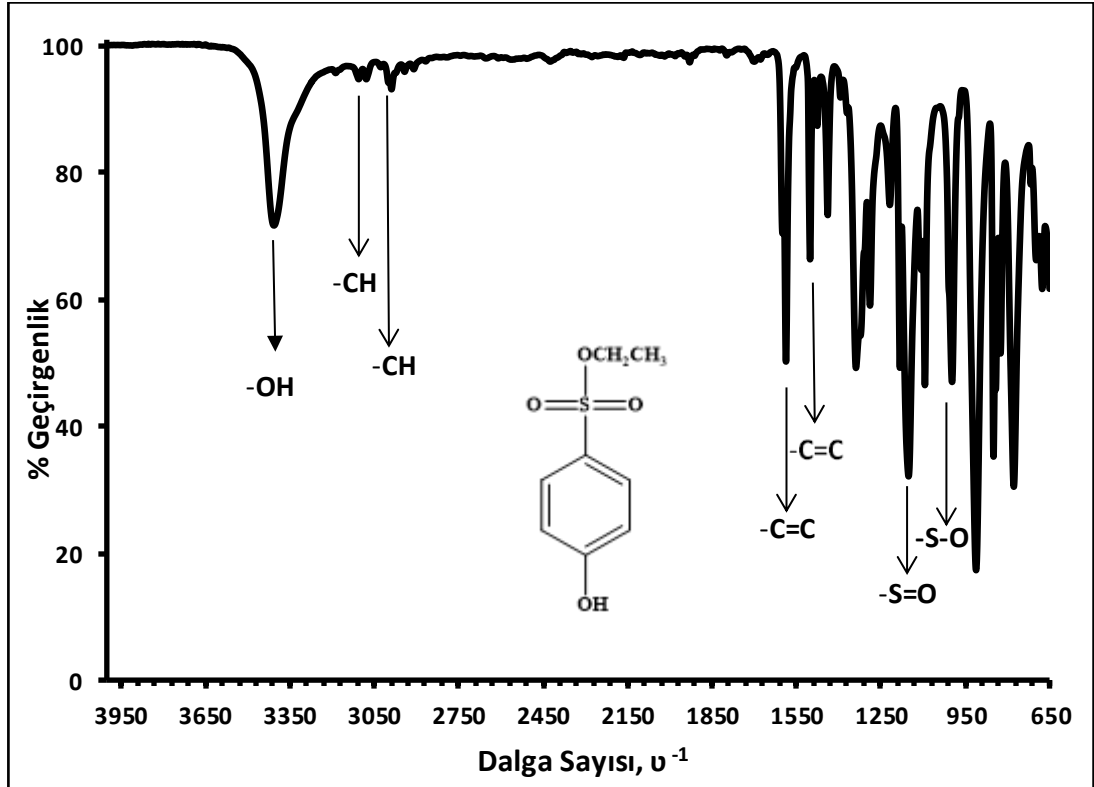
Şekil 4.25: 4 Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.

Şekil 4.25’de verilen DMSO-D₆ içerisinde çözünen 4 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde δ=6.96-7.57 ppm aralığında aromatik protonlar rezonansa gelerek çoklu pik oluşturmuştur. δ=7.64-7.69 ppm aralığında tiyofen halkasındaki protonlar rezonansa gelmiştir ve sırasıyla 12:12:3 integrasyonuna sahip olup önerilen yapıyla uyum içerisinde.

4.3.5. Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (5) Yapı Analizi

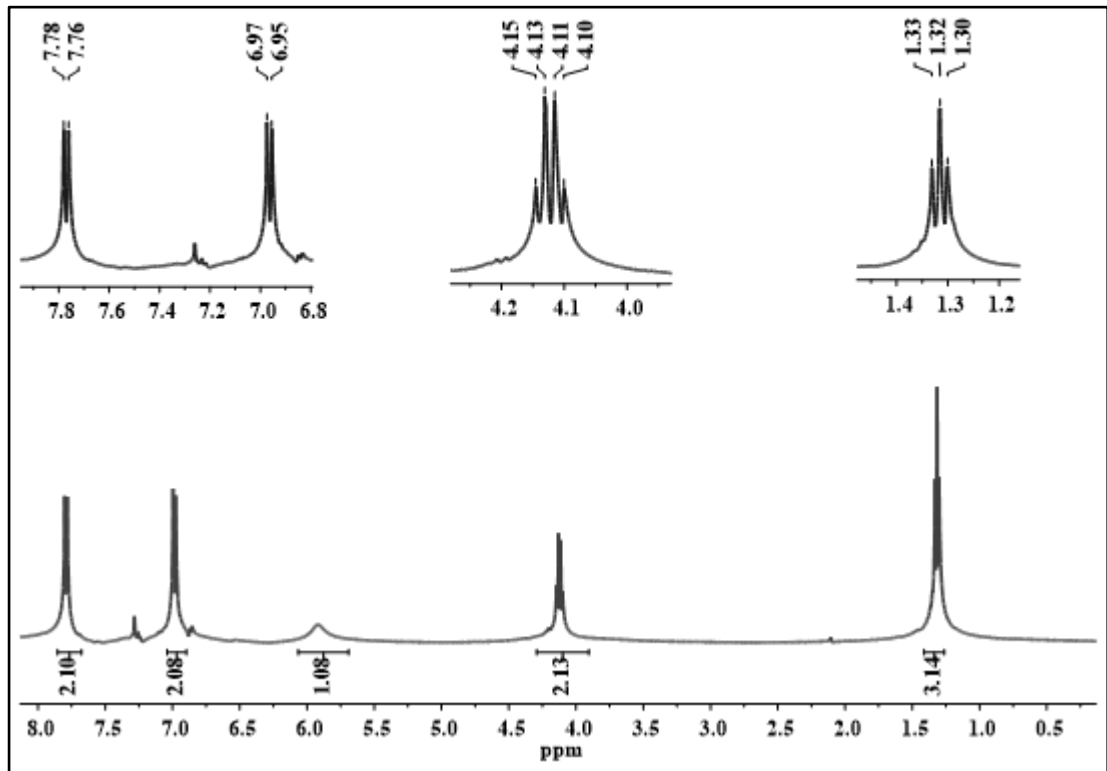
Etil-4-Hidroksibenzensülfonat (5) bileşiğinin yapısı ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Etil-4-Hidroksibenzen sülfonat (5) bileşiğinin şekil 4.26’da verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3405 \text{ cm}^{-1}$ fenol halkasındaki $-\text{OH}$ titreşimlerine, $\nu=3185 \text{ cm}^{-1}$ ve 3098 cm^{-1} aromatik $-\text{C}-\text{H}$ titreşimlerine, $\nu=2992 \text{ cm}^{-1}$ ve 2915 cm^{-1} ’de alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. $\nu=1585 \text{ cm}^{-1}$ ve 1501 cm^{-1} gerilme titreşimlerinde aromatik $\text{C}=\text{C}$, $\nu=1150 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimi, $\nu=1005 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{S}-\text{O}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir ve yapıyla uyum içersindedir.



Şekil 4.26: 5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.27’de CDCl_3 içerisinde alınan 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=7.78$ ve $\delta=6.95$ ppm değerlerinde aromatik protonlar ikili pikler olarak rezonansa gelmiş olup, para di-sübstitüe benzen yapısını desteklemektedir. $\delta=4.1$ ppm’de gözlenen ($-\text{CH}_2$) metilen protonlarına ait pik dörtlü, alifatik metil gruplarına ait pik $\delta=1.32$ ppm değerinde üçlü olarak gözlenmektedir. $\delta=5.92$ ppm’de fenol halkasına bağlı $-\text{OH}$ grubuna ait pik yayvan tekli pik olarak gözlenmektedir. Spektrum yapıyı desteklemekte olup literatürle uyum içerisinde.

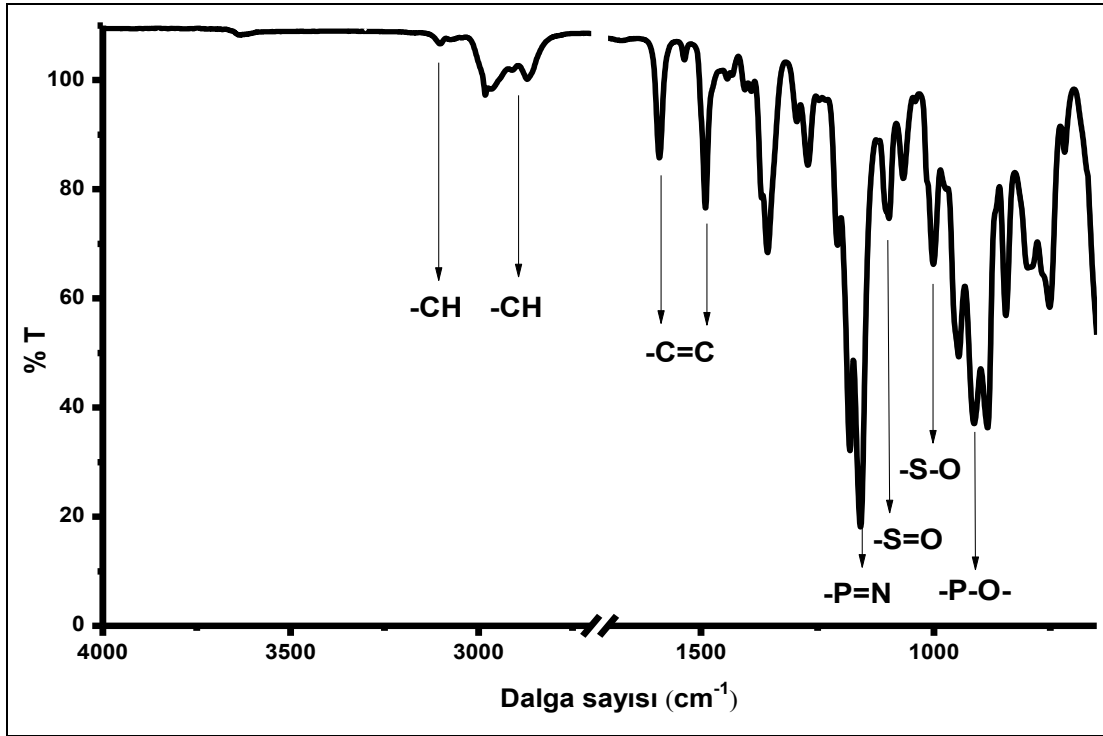


Şekil 4.27: 5 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

4.3.6. 2,2,4,4,6-pentakis(etil 4-oksibenzensülfonat)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (6) Yapı Analizi

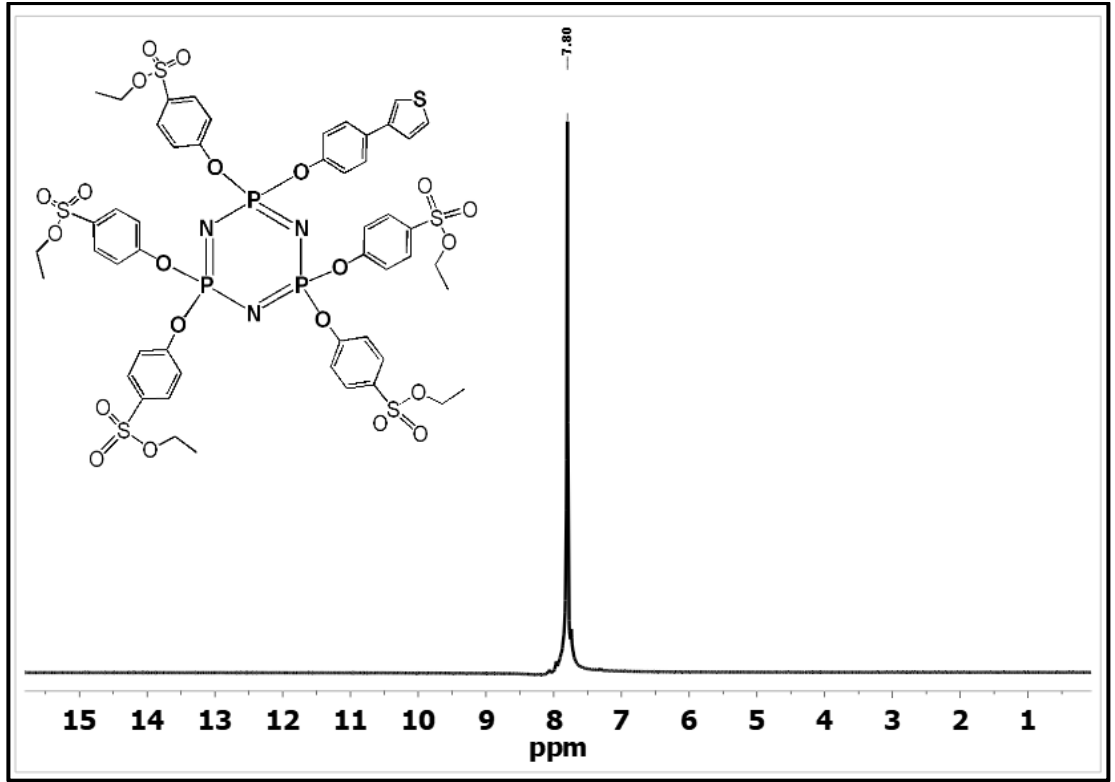
2,2,4,4,6-pentakis(etil-4-oksibenzensülfonat)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (6) bileşiğinin yapısı ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.28’de verilen 6 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3105 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=2960 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=2887 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=1589 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1487 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimlerine, $\nu=1093 \text{ cm}^{-1}$ S=O, $\nu=1005 \text{ cm}^{-1}$ S-O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Yapıya fosfazen grubunun dahil olmasıyla oluşan P=N gerilme titreşimi $\nu=1152 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.

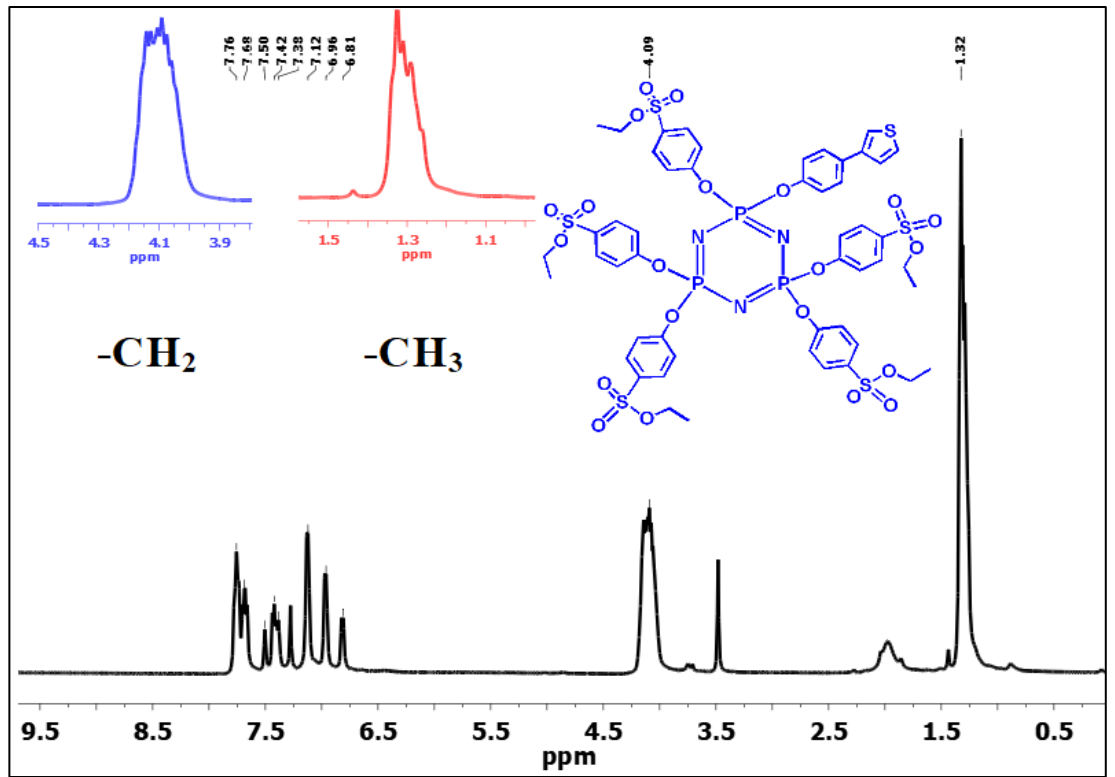


Şekil 4.28: 6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.29’da CDCl_3 içerisinde alınan 6 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=7.80 \text{ ppm}$ ’de fosfazen halkasına ait olan P atomları tek pik olarak rezonansa gelmiş olup yapıyı desteklemektedir.



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



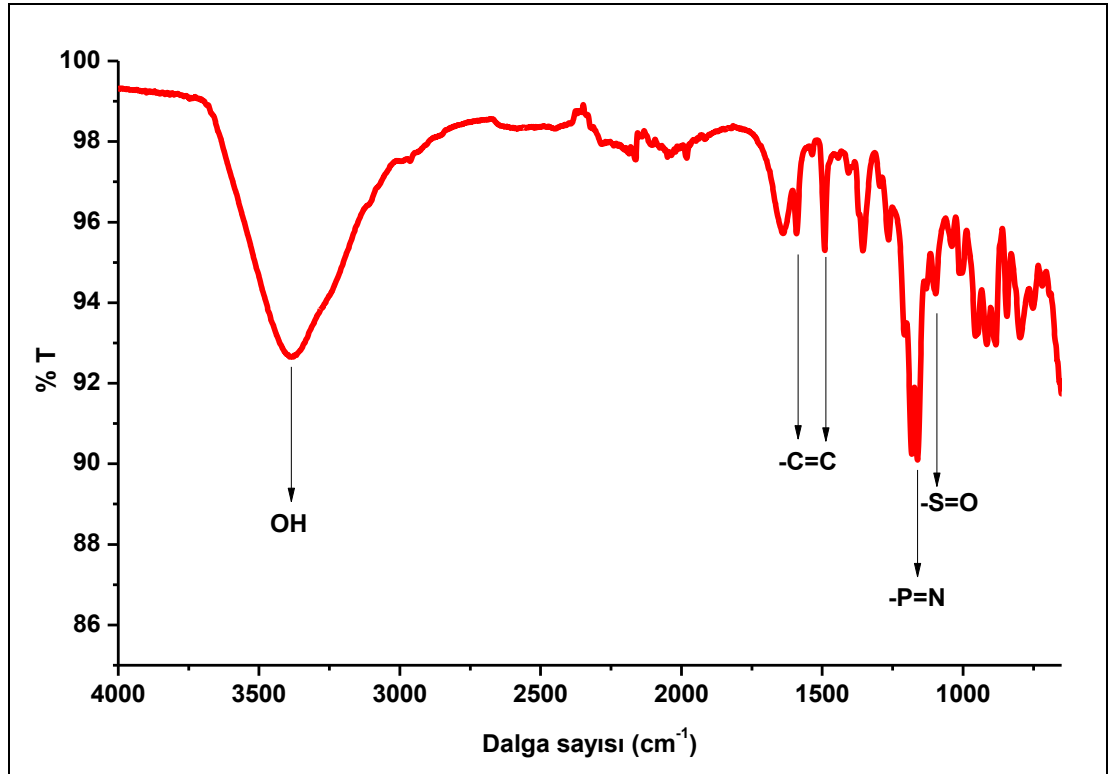
Şekil 4.30: 6 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.30'da; CDCl_3 içerisinde çözünen 6 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.81\text{-}7.76$ ppm aralığında aromatik protonlar rezonansa gelerek çoklu pik oluşturmuştur. $\delta=4.09$ ppm'de alifatik metilen protonları, $\delta=1.32$ ppm'de ise alifatik metil protonları rezonansa gelmiştir ve sülfonik asit esterlerinin tam olarak süstitüe olduğu görülmektedir. Spektrum önerilen yapıyla uyum içindedir.

4.3.7. 2,2,4,4,6-pentakis(4-oksi-benzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (7) Yapı Analizi

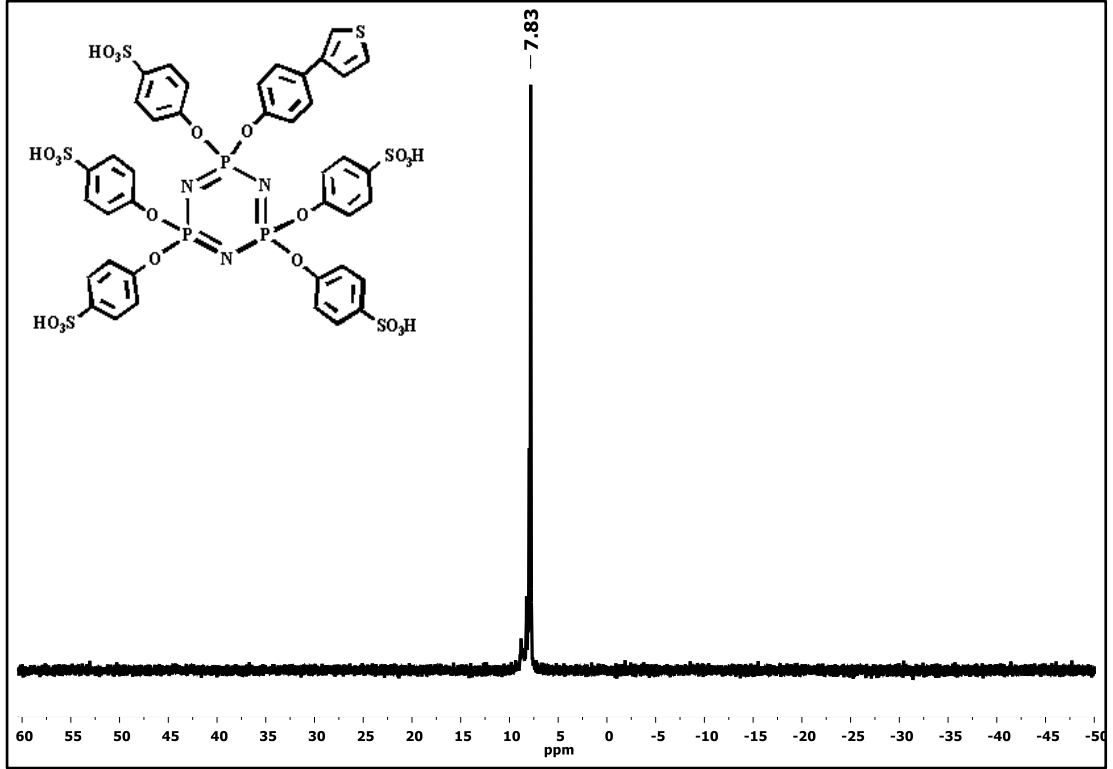
2,2,4,4,6-pentakis(4-oksi-benzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi) siklotrifosfazen (7) bileşiğinin yapısı ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.31'de verilen 7 bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3382 cm^{-1} -OH titreşimlerine, $1494\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H titreşimlerine, 1169 cm^{-1} P=N titreşimlerine, 1093 cm^{-1} S=O titreşimlerine ait olup yapıyı destekler niteliktedir.

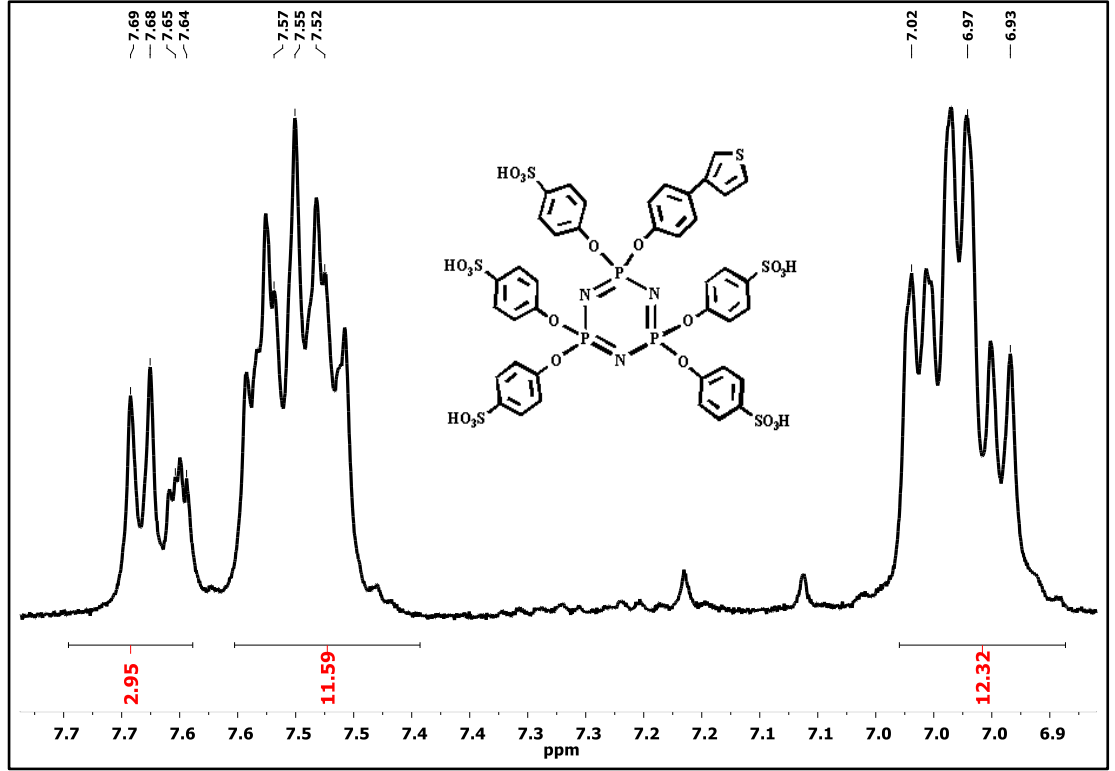


Şekil 4.31: 7 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.32’de CDCl_3 içerisinde alınan 6 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=7.83$ ppm’de fosfazen halkasına ait olan P atomları tek pik olarak rezonansa gelmiş olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.32: 6 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.



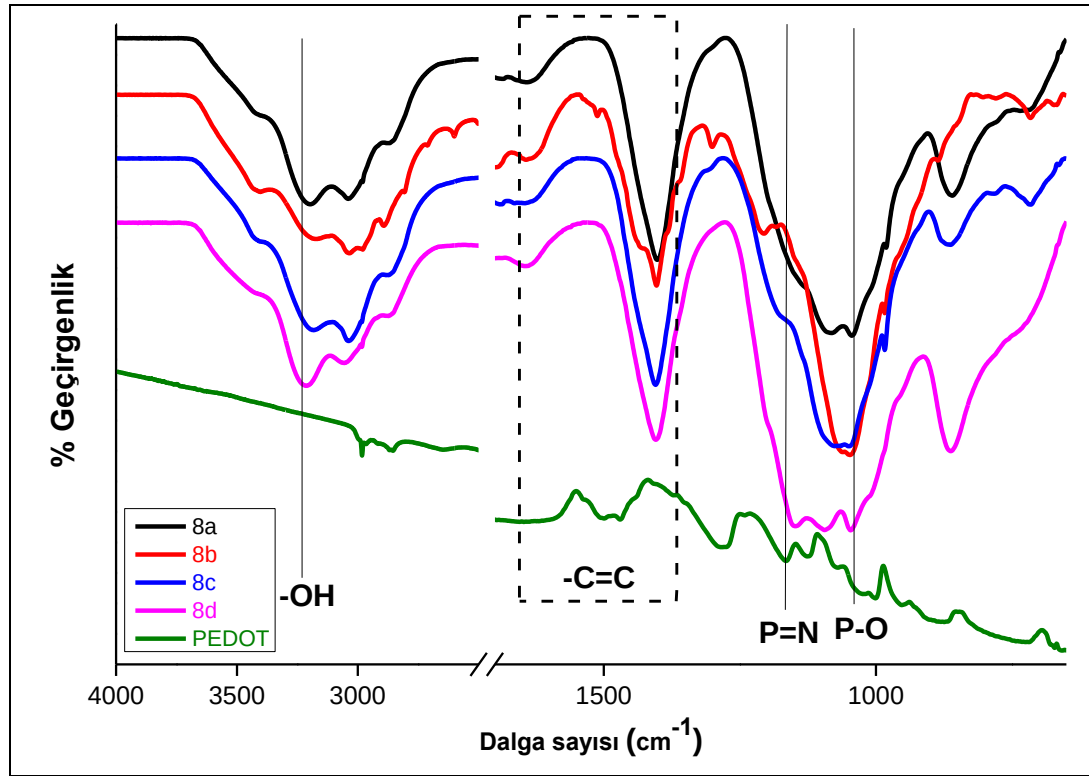
Şekil 4.33: 7 Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.

Şekil 4.33'te verilen DMSO-d₆ içerisinde çözünen 7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde δ=6.93-7.57 ppm aralığında aromatik protonlar rezonansa gelerek çoklu pik oluşturmuştur. δ=7.64-7.69 ppm aralığında tiyofen halkasındaki protonlar rezonansa gelmiştir ve önerilen yapıyla uyum içerisinde dir.

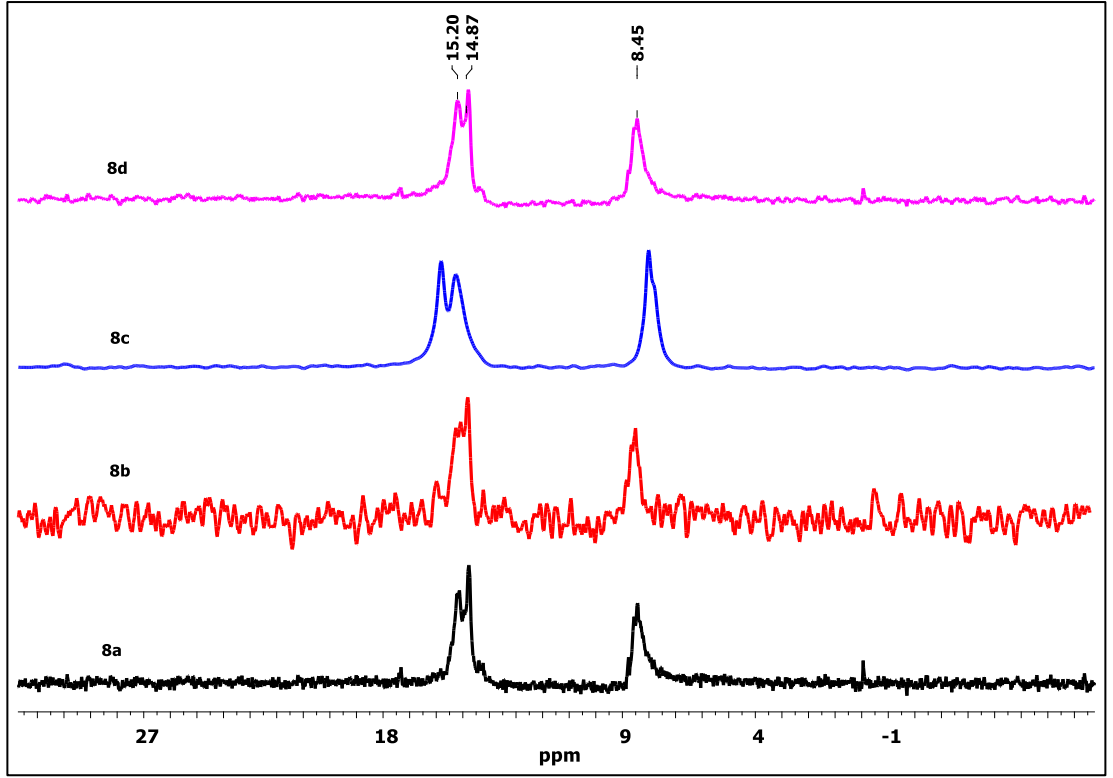
4.3.8. PEDOT/2,2,4,4,6-pentakis(4-oksibenzenfosfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (8a-d) Yapı Analizi

Fosfonik asit ve 4-(tiyofen-3-il)fenol süstitüe fosfazen ile PEDOT'un oluşturduğu kopolimerlerin yapıları FT-IR, ¹H, ³¹P NMR, UV-Vis teknikleri ile aydınlatıldı. Termal özellikleri TGA yöntemiyle, elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile incelendi. İletkenlik özellikleri DC-akım/gerilim ölçme yöntemleri ile incelendi.

Şekil 4.34'te verilen fosfonik asit sübstitüe siklofosfazen/PEDOT kopolimerlerin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumlarında; $\nu=3217 \text{ cm}^{-1}$ fosfonik asitlerdeki -OH titreşimlerini, $\nu=1603 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1405 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-C gerilme titreşimlerini, $\nu=1164 \text{ cm}^{-1}$ gerilme titreşimi asit sübstitüe fosfazenlerdeki P=N bağlarını göstermektedir ve yapıyı destekler niteliktedir.

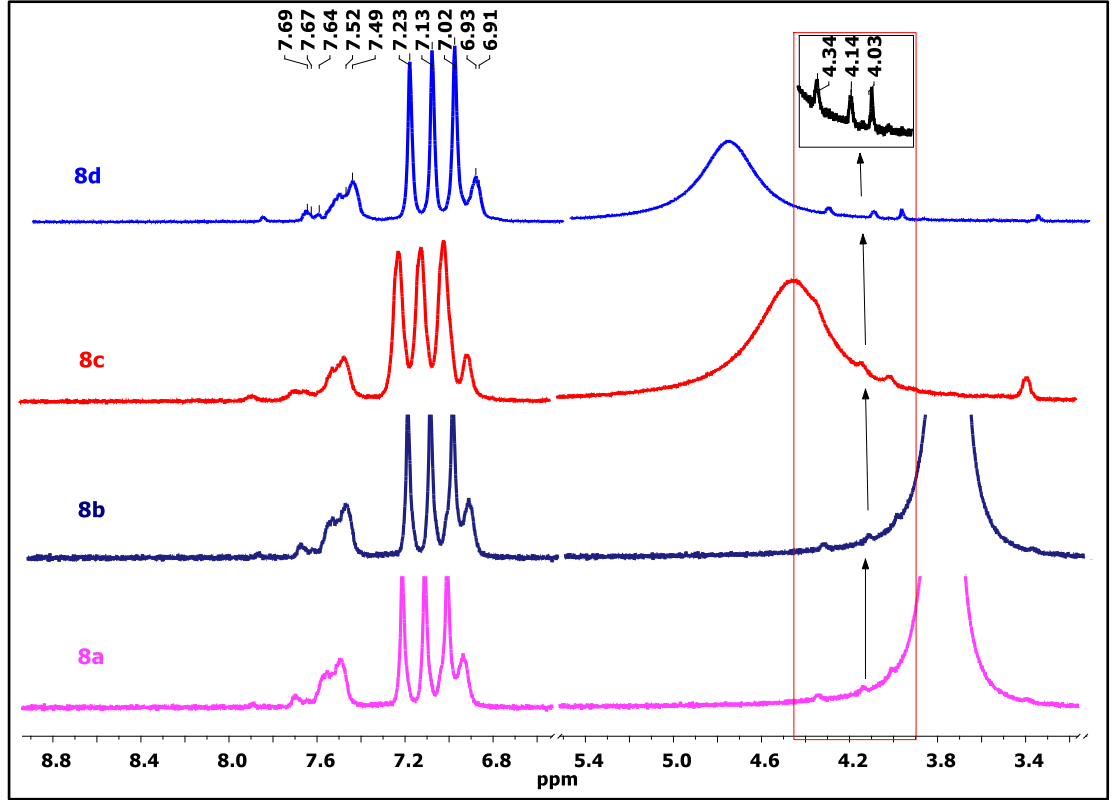


Şekil 4.34: 8a-d Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu.



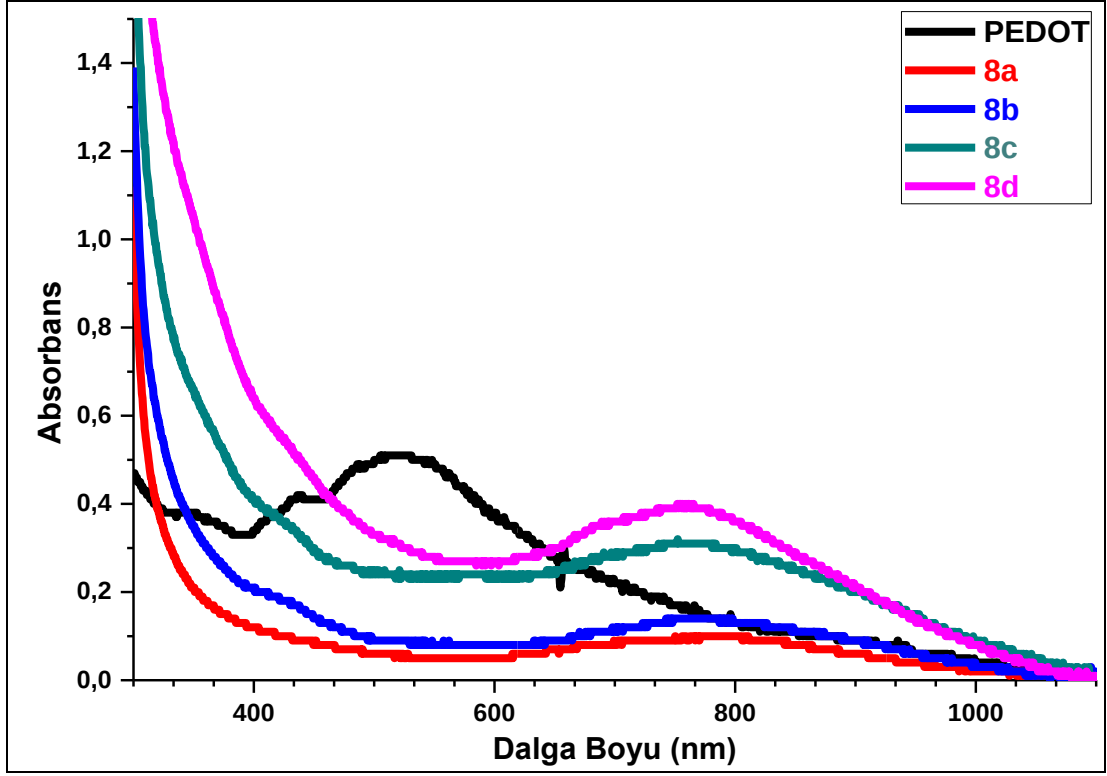
Şekil 4.35: 8a-d Kopolimerlerinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.35'te DMSO- d_6 içerisinde çözünen fosfonik asit sübstitüe siklofosfazen ve PEDOT ile hazırlanan kopolimerlerin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; fosfazen halkası üzerindeki fosfor atomları $\delta=8.45$ ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir. $\delta=15.20$ ve 14.87 ppm'de fosfonik asit gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



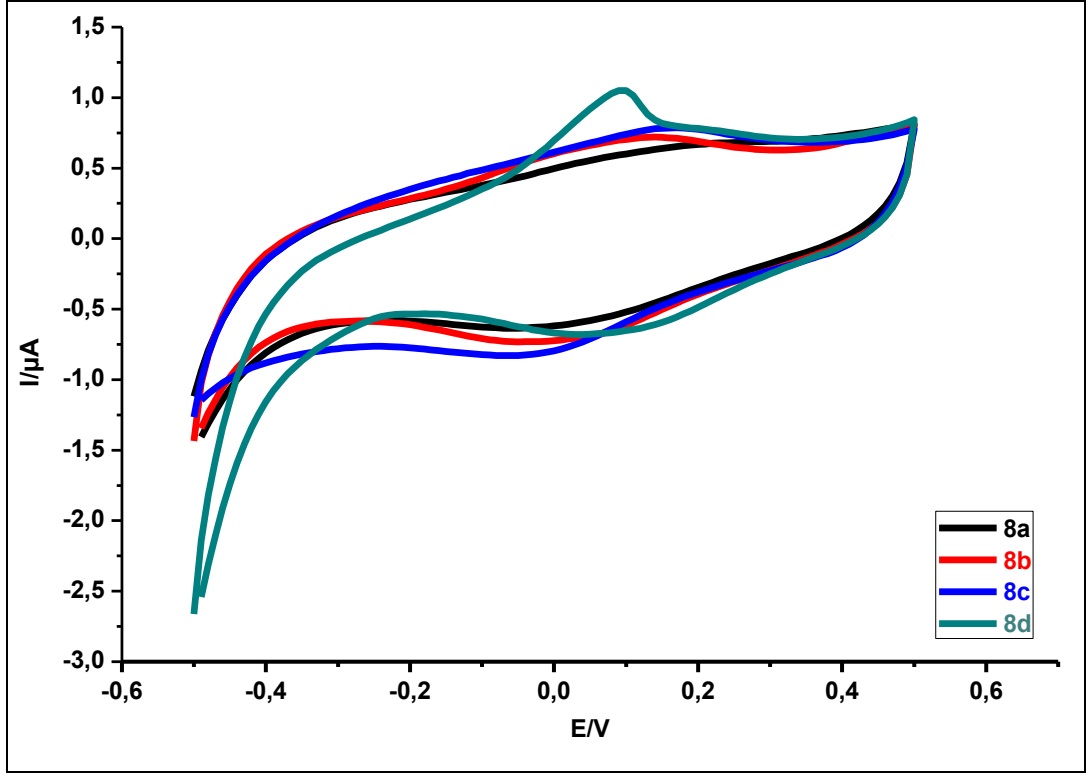
Şekil 4.36: 8a-d Kopolimerlerinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.36’da DMSO- d_6 içerisinde çözünen fosfonik asit sübstitüe siklofosfazen ve PEDOT ile hazırlanan kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.91\text{-}7.69$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta=4.03\text{-}4.34$ ppm aralığında PEDOT’un metilen protonları rezonansa gelmiştir. $\delta=7.02\text{-}7.13$ ve 7.23 ppm’deki 3’lü pik polimerleştirme sırasında kullanılan APS’den gelmektedir. Spektrumlar literatürle uyum içerisinde olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



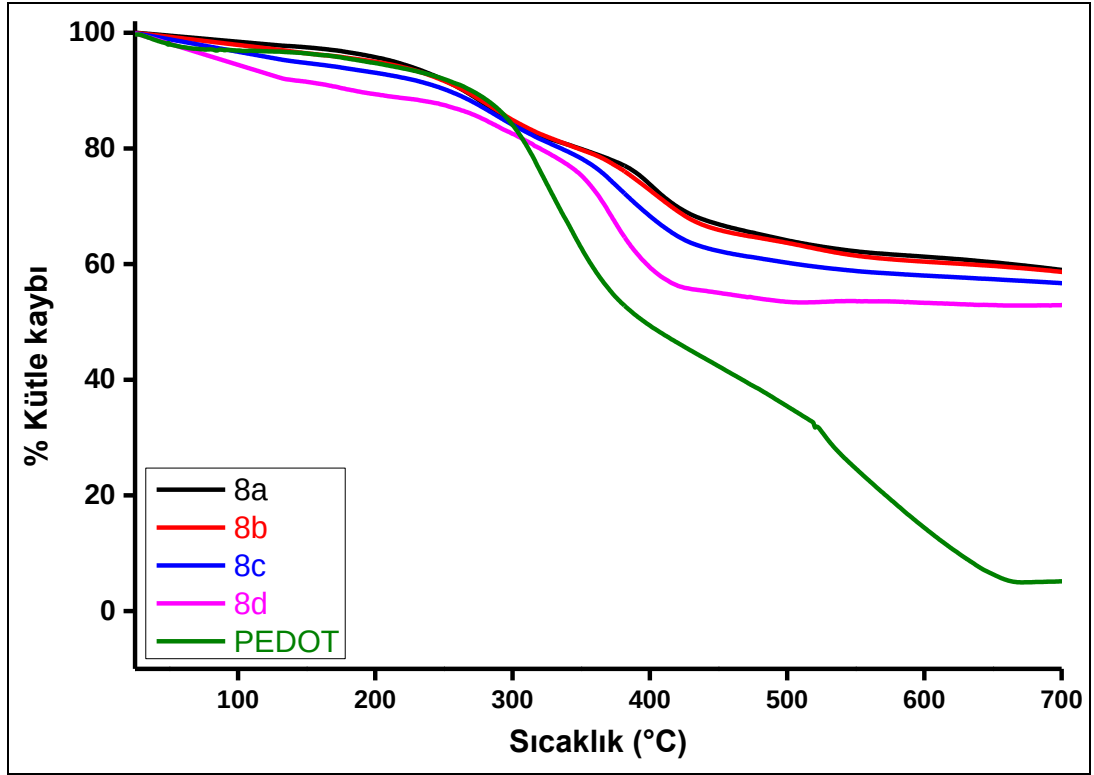
Şekil 4.37: 8a-d Polimerlerinin UV-Vis Spektrumları.

8a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken PEDOT'un DMSO içerisinde doygun çözeltilisi hazırlandı ve süzöldü. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçömlerde PEDOT'un $\lambda=272$ nm'de $\pi-\pi^*$ ve $\lambda=522$ nm'de polaron-bipolaron geçişlerine ait absorpsiyonu gözlenmektedir [68]. 8a-d polimerlerinde ise PEDOT'un polaron-bipolaron geçişlerine ait maksimum absorbansı ~239 nm kırmızıya kayarak $\lambda = 760$ nm'de gözlenmektedir. 8a-d polimerlerinde artan PEDOT miktarı ile hem $\pi-\pi^*$ hem de π -polaron bandı absorpsiyon şiddetinde beklendiğı gibi artma gözlenmektedir (Şekil 4.37).



Şekil 4.38: 8a-d Polimerlerinin CV Grafikleri.

8a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde; ortalama olarak 0.15 V'da bir yükseltgenme ve -0.03 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PEDOT zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup [66], indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 4.38).

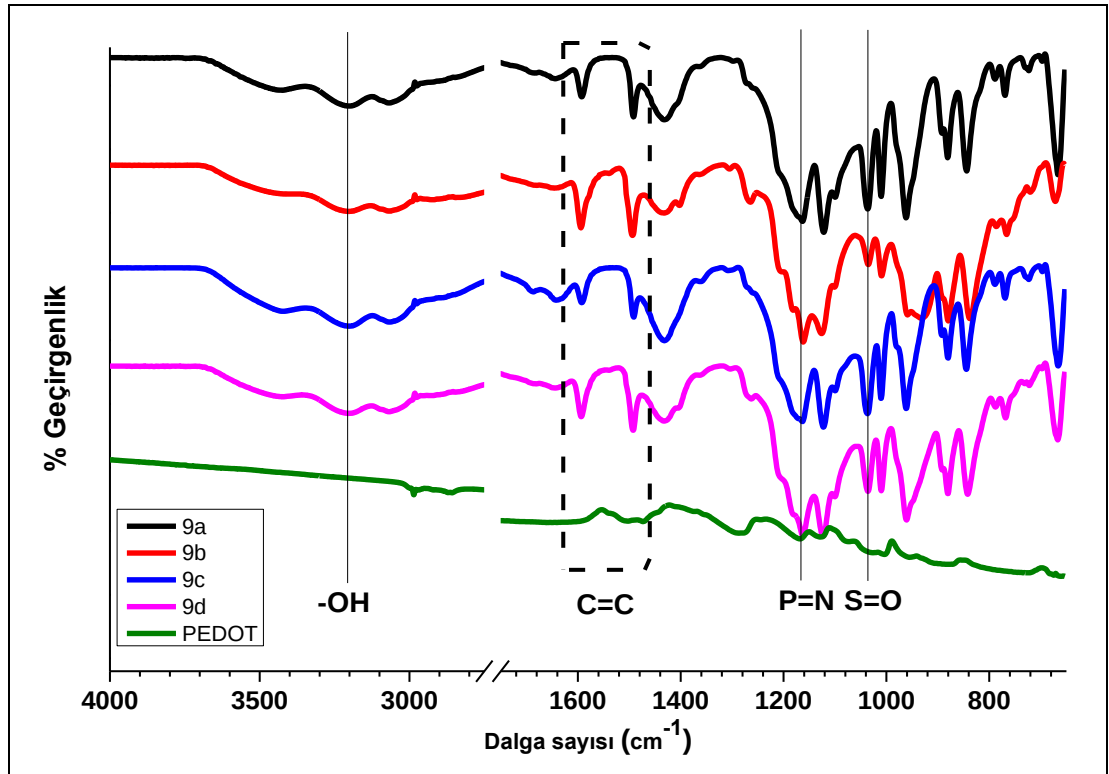


Şekil 4.39: 8a-d Kopolimerlerinin TGA Termogramı.

Şekil 4.39’da verilen PEDOT ve 8a-d kopolimerlerinin TGA termogramları incelendiğinde; sırasıyla bozunma sıcaklıkları PEDOT için 255 °C, kopolimerler ise ilk basamağı 246 °C, ikinci basamağı ise sırasıyla; 368 °C, 357 °C, 355 °C, 346 °C olan iki bozunma sıcaklığı görülmüştür. 700 °C sıcaklık değerinde sırasıyla % 58.8, % 58.2, % 56.5, % 52.9 bozunmadan kalan madde miktarlarıdır.

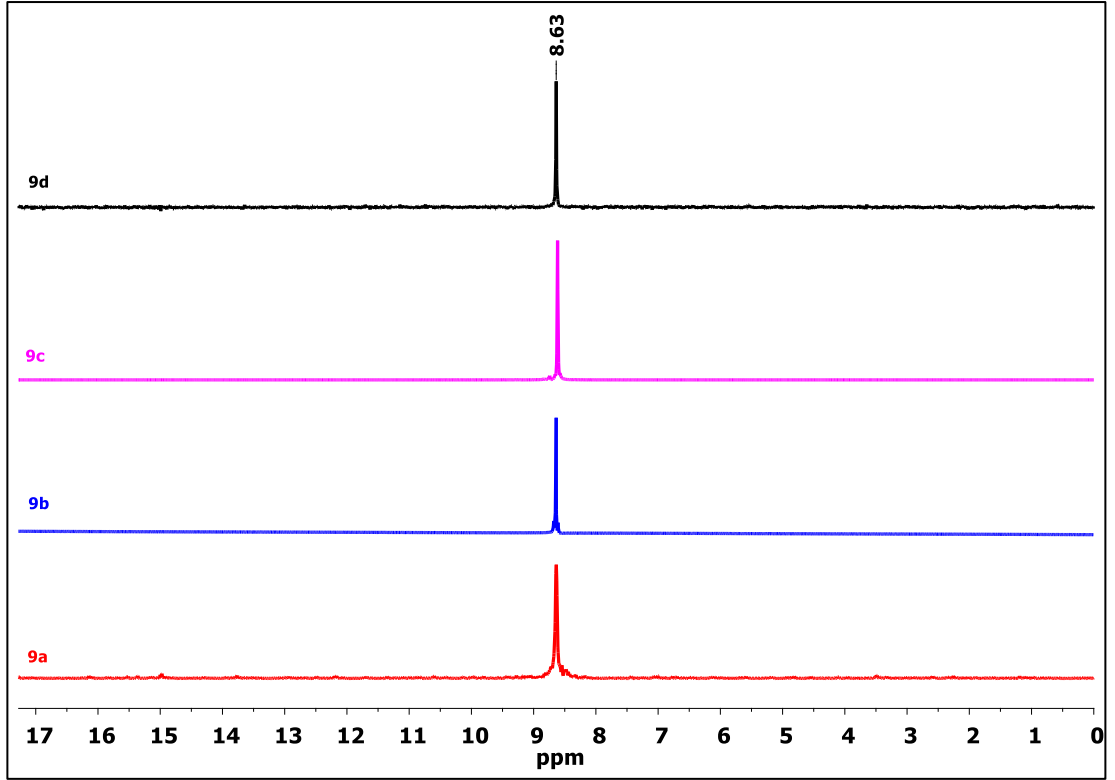
4.3.9. PEDOT/2,2,4,4,6-pentakis(4-oksi-benzensülfonik asit)-6-(4-(tiyofen-3-il)fenoksi)siklotrifosfazen) (9a-d) Yapı Analizi

Sülfonik asit ve 4-(tiyofen-3-il)fenol süstitüe fosfazen ile PEDOT'un oluşturduğu kopolimerlerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{31}P NMR, UV-Vis teknikleri ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile ve elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile incelendi. İletkenlik özellikleri DC-akım/gerilim ölçme yöntemleri ile incelendi.



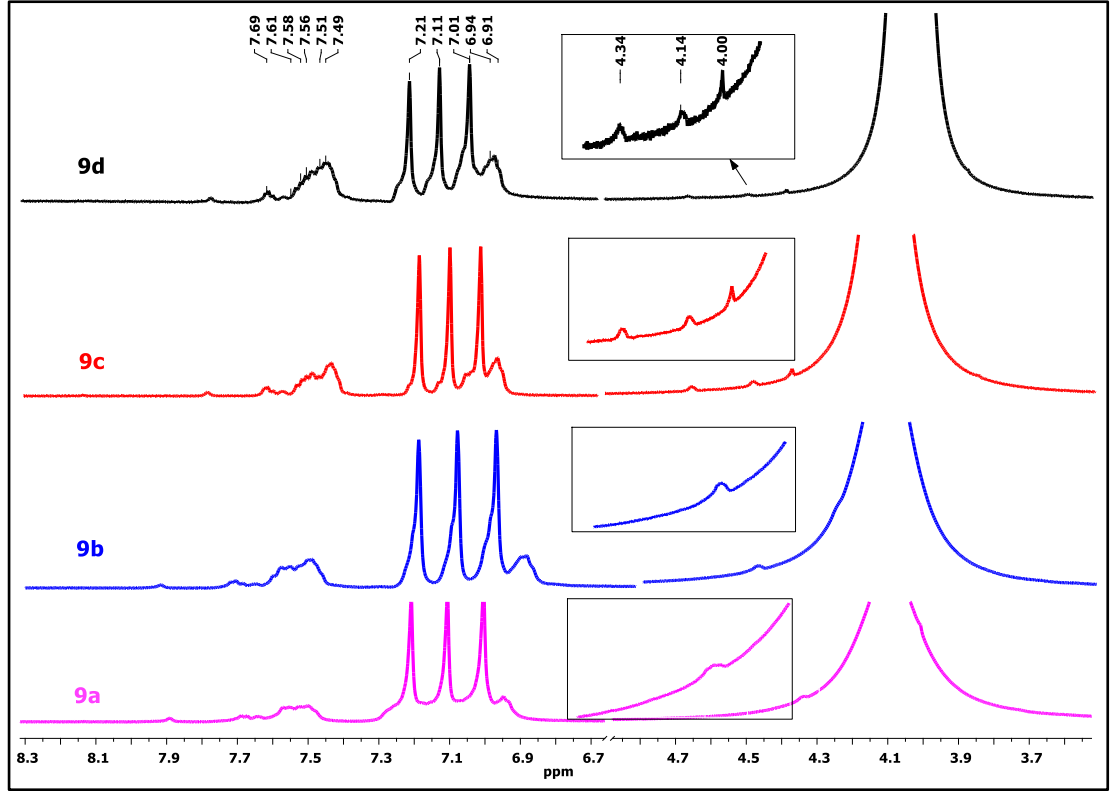
Şekil 4.40: 9a-d Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.40'da verilen sülfonik asit süstitüe siklofosfazen/PEDOT kopolimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumlarında; $\nu=1152 \text{ cm}^{-1}$ gerilme titreşimi asit süstitüe fosfazenlerdeki P=N bağlarını, $\nu=1420 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1605 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-C gerilme titreşimlerini, $\nu=3225 \text{ cm}^{-1}$ fosfonik asitlerdeki -OH titreşimlerini göstermektedir ve yapıyı destekler niteliktedir.



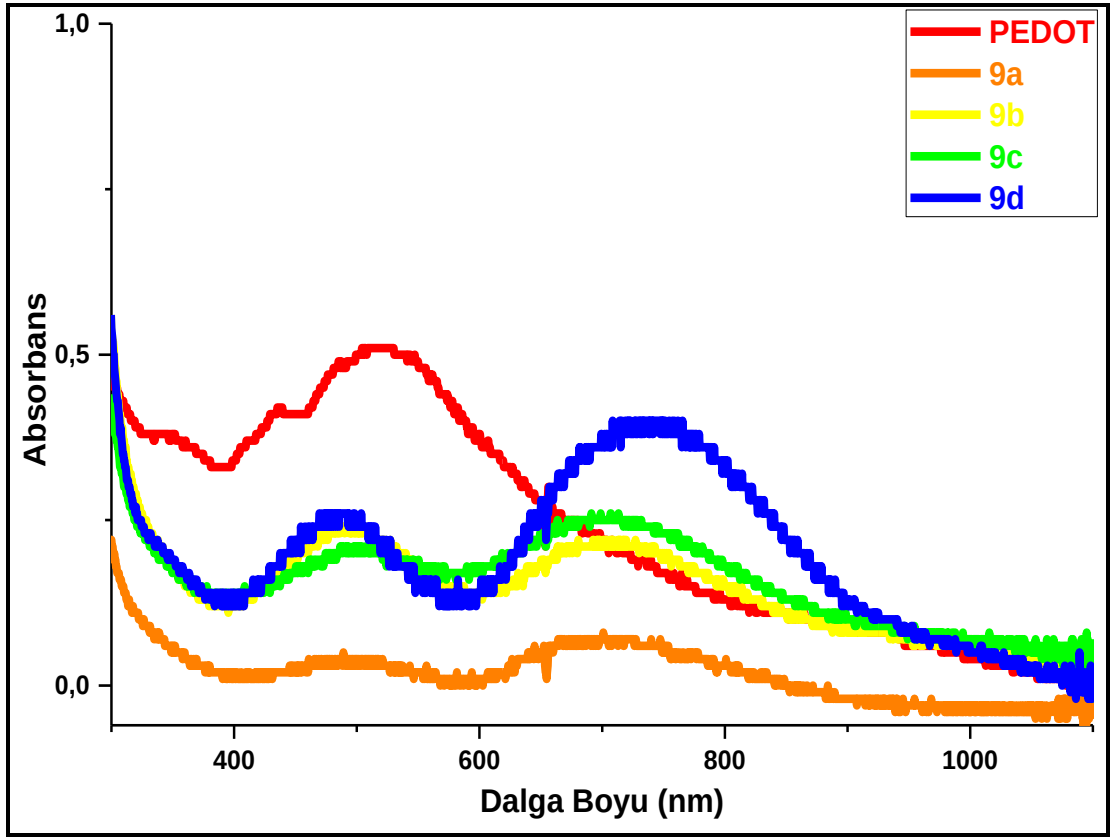
Şekil 4.41: 9a-d Kopolimerlerinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.41’de DMSO- d_6 içerisinde çözünen sülfonik asit süstitüe siklofosfazen ve PEDOT ile hazırlanan kopolimerlerin (9a-d) ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; fosfazen halkası üzerindeki fosfor atomları $\delta=8.63$ ppm’de tek pik olarak gözlenmektedir. Spektrumlar literatürle uyum içerisinde olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



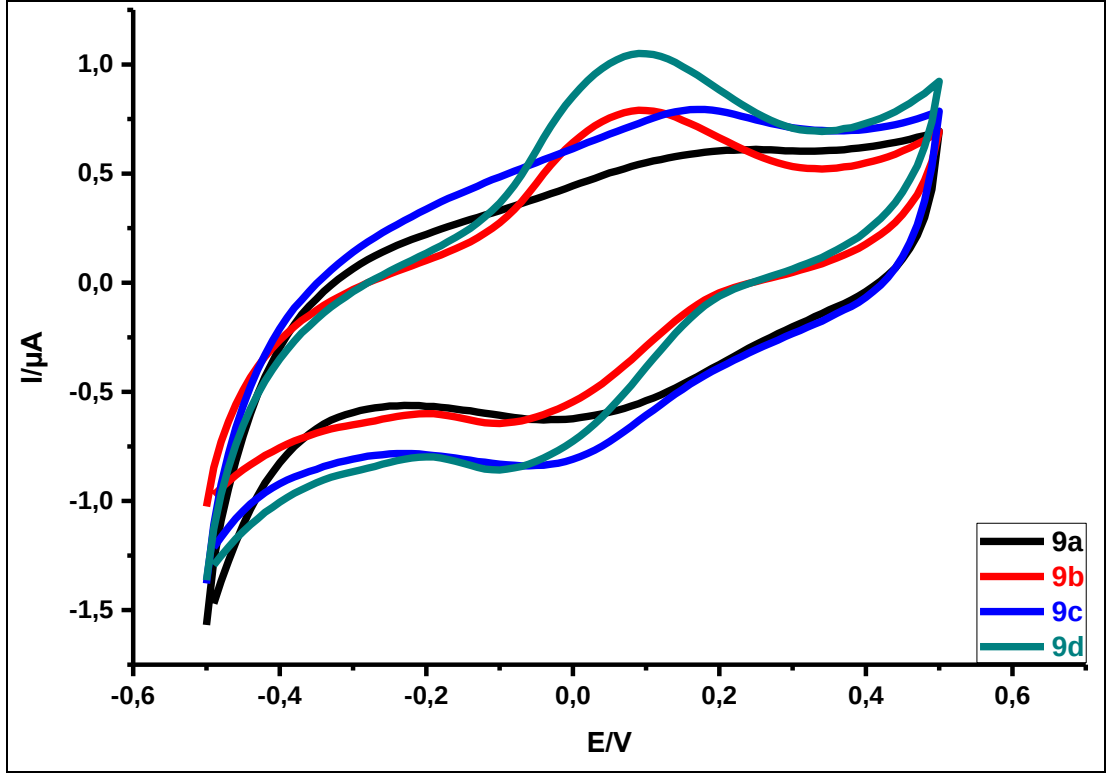
Şekil 4.42: 9a-d Kopolimerlerinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.42’de DMSO- d_6 içerisinde çözünen sülfonik asit sübstiüe siklofosfazen ve PEDOT ile hazırlanan kopolimerlerin (9a-d) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.91\text{-}7.69$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta=4.00\text{-}4.34$ ppm aralığında PEDOT’un metilen protonları rezonansa gelmiştir. $\delta=7.01\text{-}7.11$ ve 7.21 ppm’deki 3’lü pik polimerleştirme sırasında kullanılan APS’den gelmektedir. Spektrumlar literatürle uyum içerisinde olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



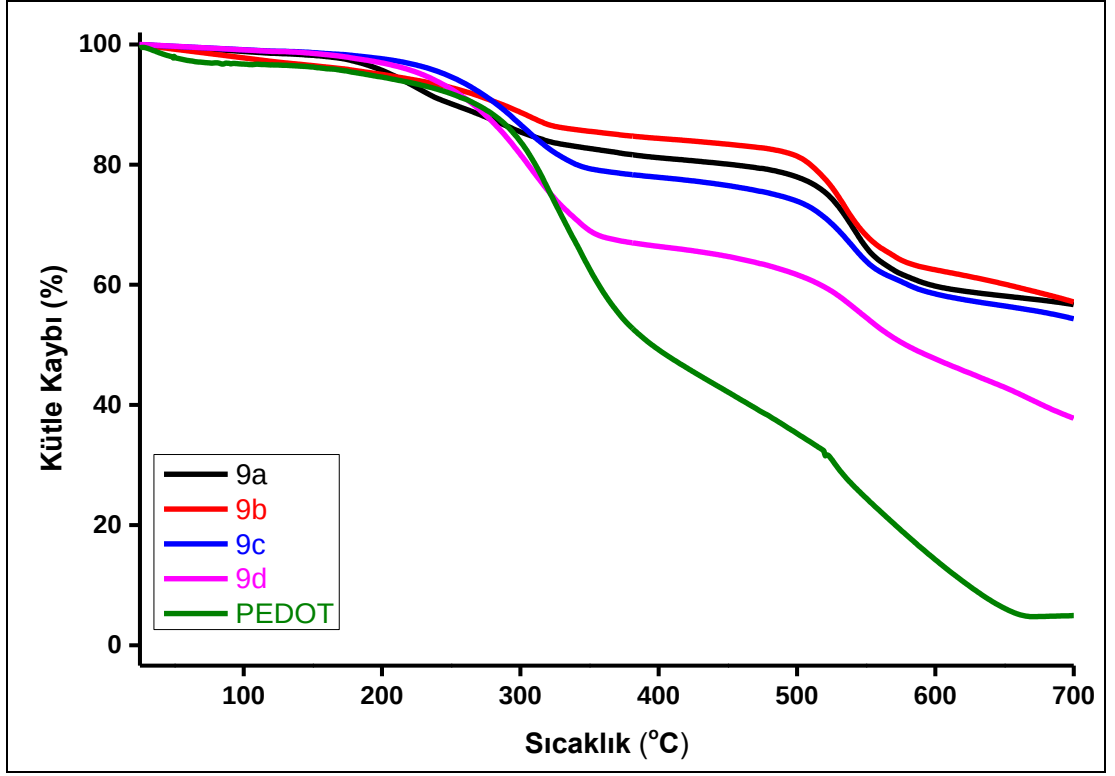
Şekil 4.43: 9a-d Polimerlerinin UV-Vis Spektrumları.

9a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken PEDOT'un DMSO içerisinde doygun çözeltisi hazırlandı ve süzöldü. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçömlerde PEDOT'un $\lambda=272$ nm'de $\pi-\pi^*$ ve $\lambda=522$ nm'de polaron-bipolaron geçişlerine ait absorpsiyonu gözlenmektedir [66]. 9a-d polimerlerinde ise PEDOT'un polaron-bipolaron geçişlerine ait maksimum absorbansı ~221 nm kırmızıya kayarak $\lambda = 740$ nm'de gözlenmektedir. 9a-d polimerlerinde artan PEDOT miktarı ile $\lambda=785$ nm'de doplanmadan kalan bir miktar PEDOT görölmektedir ve hem $\pi-\pi^*$ hem de π -polaron bandı absorpsiyon şiddetinde beklendiğı gibi artma gözlenmektedir (Şekil 4.43).



Şekil 4.44: 9a-d Polimerlerinin CV Grafikleri.

9a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde ortalama olarak 0,1 V'da bir yükseltgenme ve -0,1 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PEDOT zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup [66], indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 4.44).



Şekil 4.45: 9a-d Kopolimerlerinin TGA Termogramı.

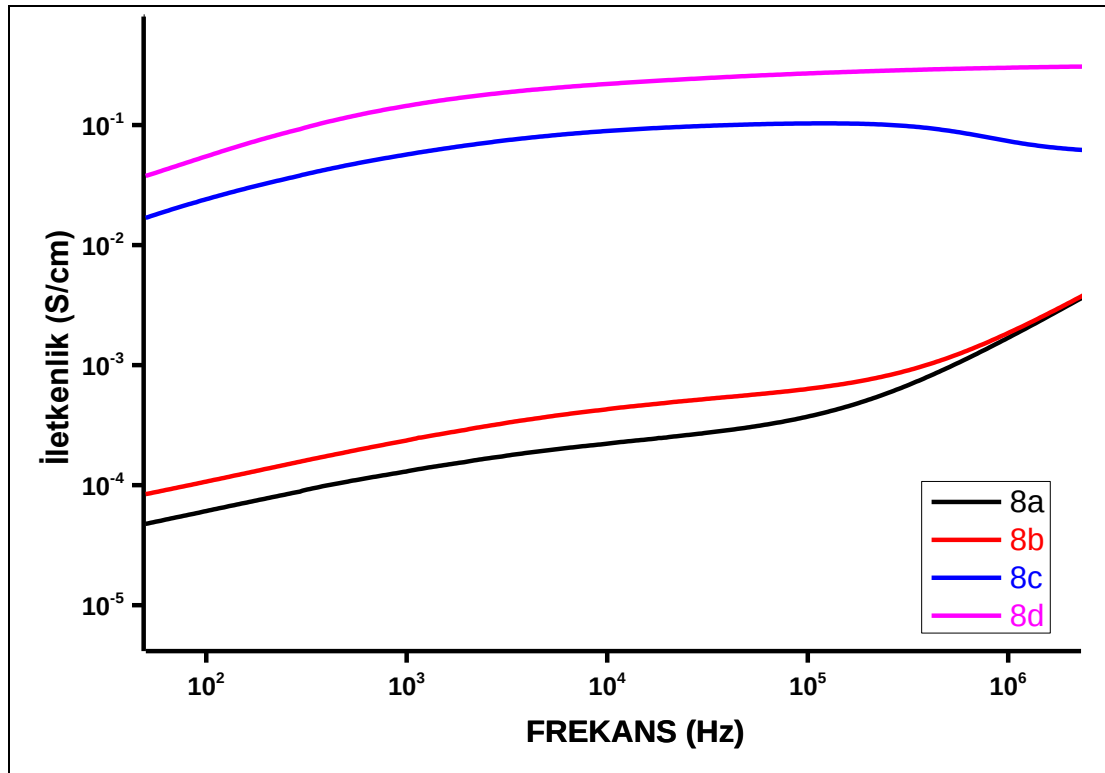
Şekil 4.45'te verilen PEDOT ve 9a-d kopolimerlerinin TGA termogramları incelendiğinde; sırasıyla bozunma sıcaklıkları PEDOT için 255 °C, kopolimerler ise ilk basamağı 210 °C, ikinci basamağı ise sırasıyla; 489 °C, 492 °C, 495 °C, 501 °C olan iki bozunma sıcaklığı görülmüştür. 700 °C sıcaklık değerinde sırasıyla % 56.3, % 56.2, % 52.4, % 36.7 bozunmadan kalan madde miktarlarıdır.

5. SONUÇLAR

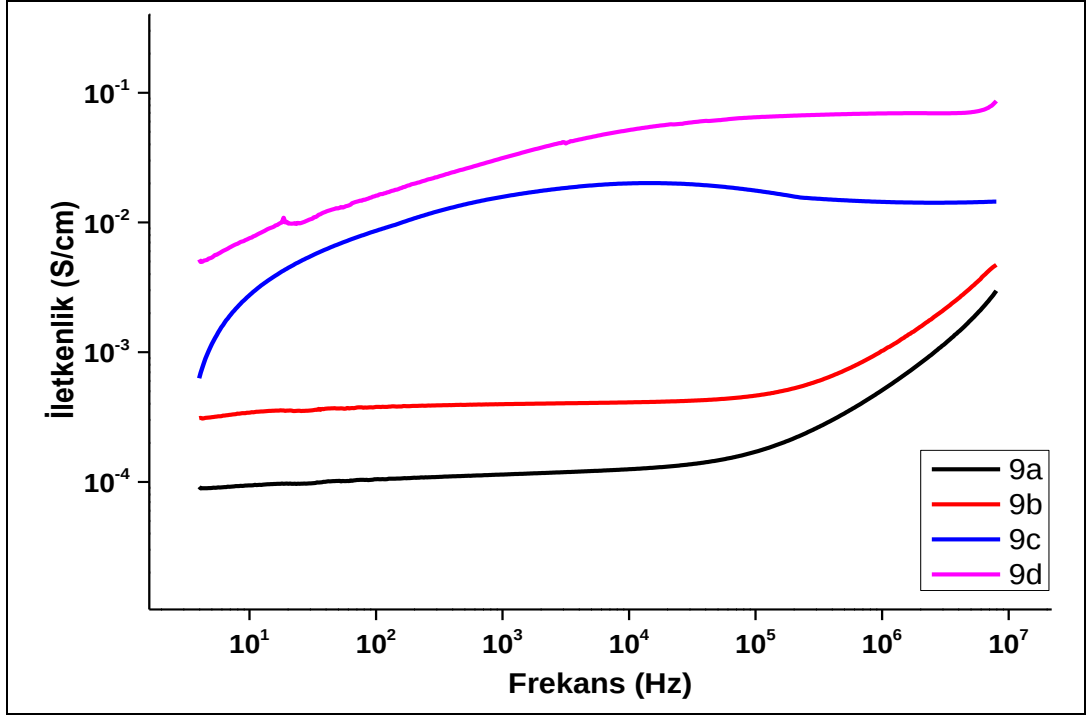
5.1. PEDOT-Asit Sübstitüe Fosfazen Kopolimerlerinin İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

PEDOT/fosfazen kopolimerlerinin DC iletkenlikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Asit sübstitüe fosfazenler ve PEDOT ile hazırlanan kopolimerlere ait olan DC iletkenlik grafikleri incelendiğinde; değişen PEDOT oranına bağlı olarak iletkenlik değerlerinde de değişimler gözlenmiştir. Fosfonik asit sübstitüe fosfazenlerle hazırlanan kopolimerler incelendiğinde; en fazla iletkenliğe sahip olan 8d polimeri olduğu görülmüştür. Sülfonik asit sübstitüe fosfazenlerle hazırlanan kopolimerler incelendiğinde; en fazla iletkenliğe sahip olan 9d polimeri olduğu görülmüştür. Bu değerler bize PEDOT oranının artmasıyla iletkenlik değerinin de arttığını göstermektedir.

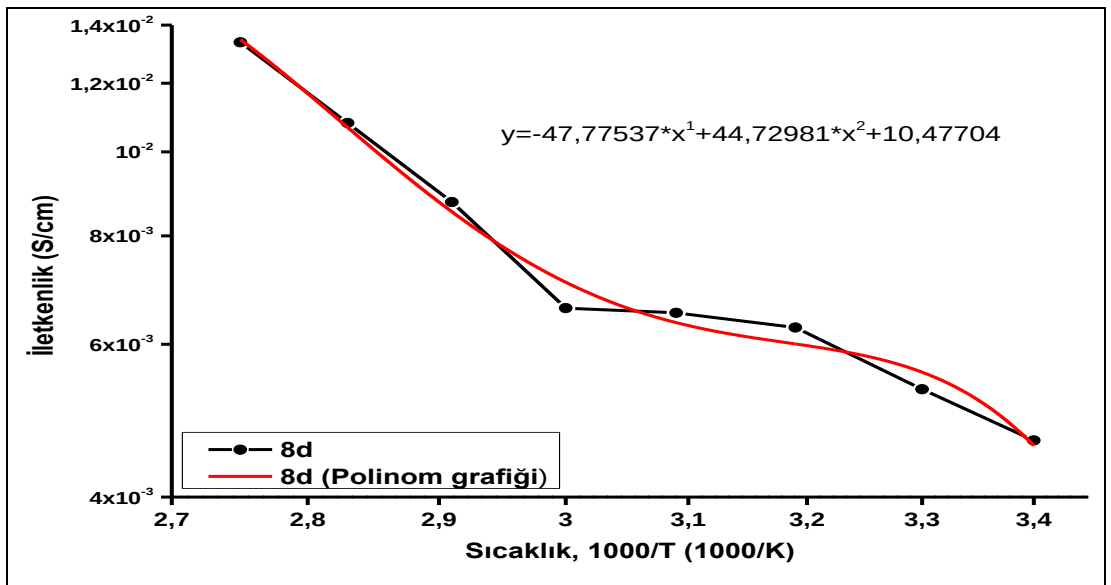


Şekil 5.1: 8a-d Kopolimerlerin İletkenlik Grafiği.



Şekil 5.2: 9a-d Kopolimerlerin İletkenlik Grafiği.

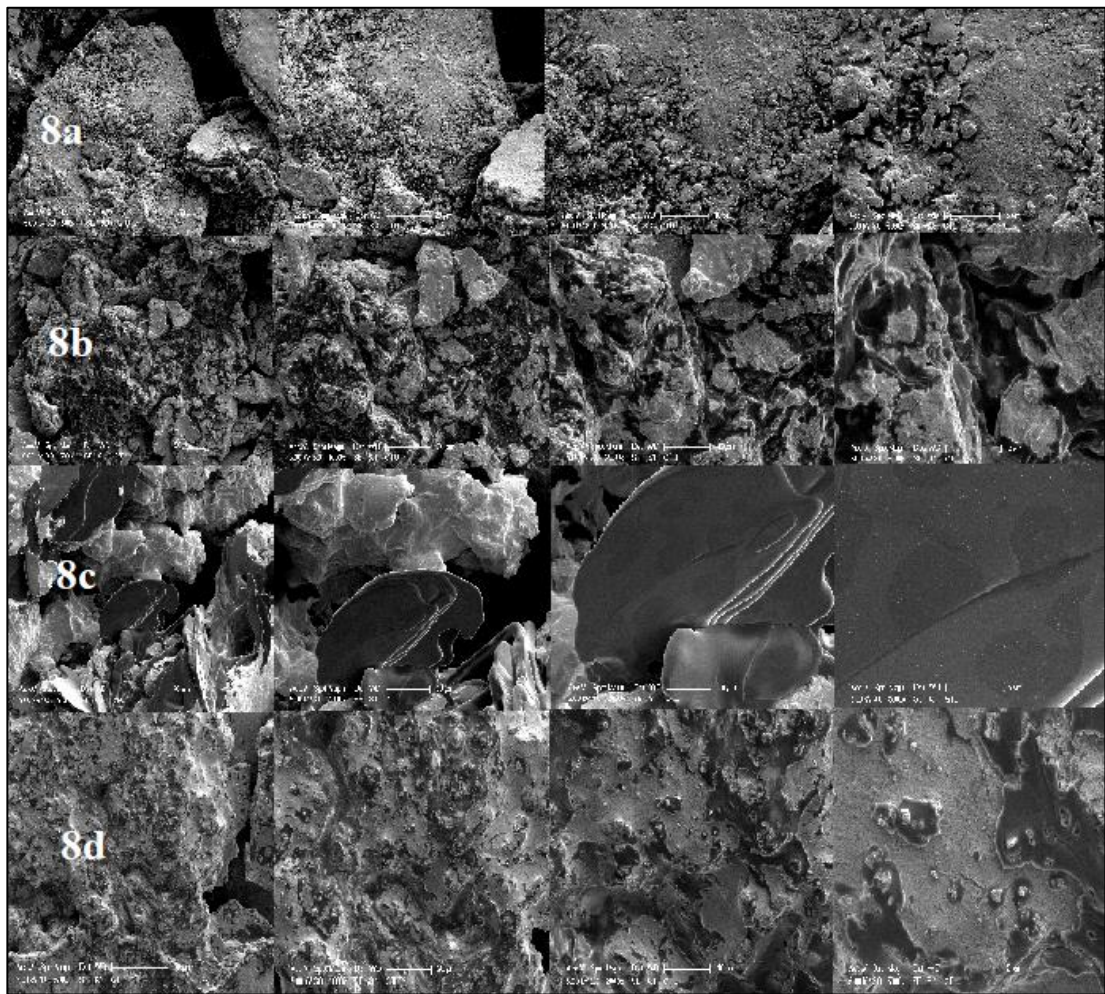
Şekil 5.3'te 8d kopolimerine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği incelendiğinde; 25-90 °C sıcaklıkları arasında iletkenlik ölçümü yapılmıştı. Polimerlerin 90 °C'ye kadar ısıtılmasıyla beraber iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Özellikle 60 °C'den sonraki sıcaklık artışlarında polimerin iletkenlik değerinin daha fazla olduğu gözlemlendi.



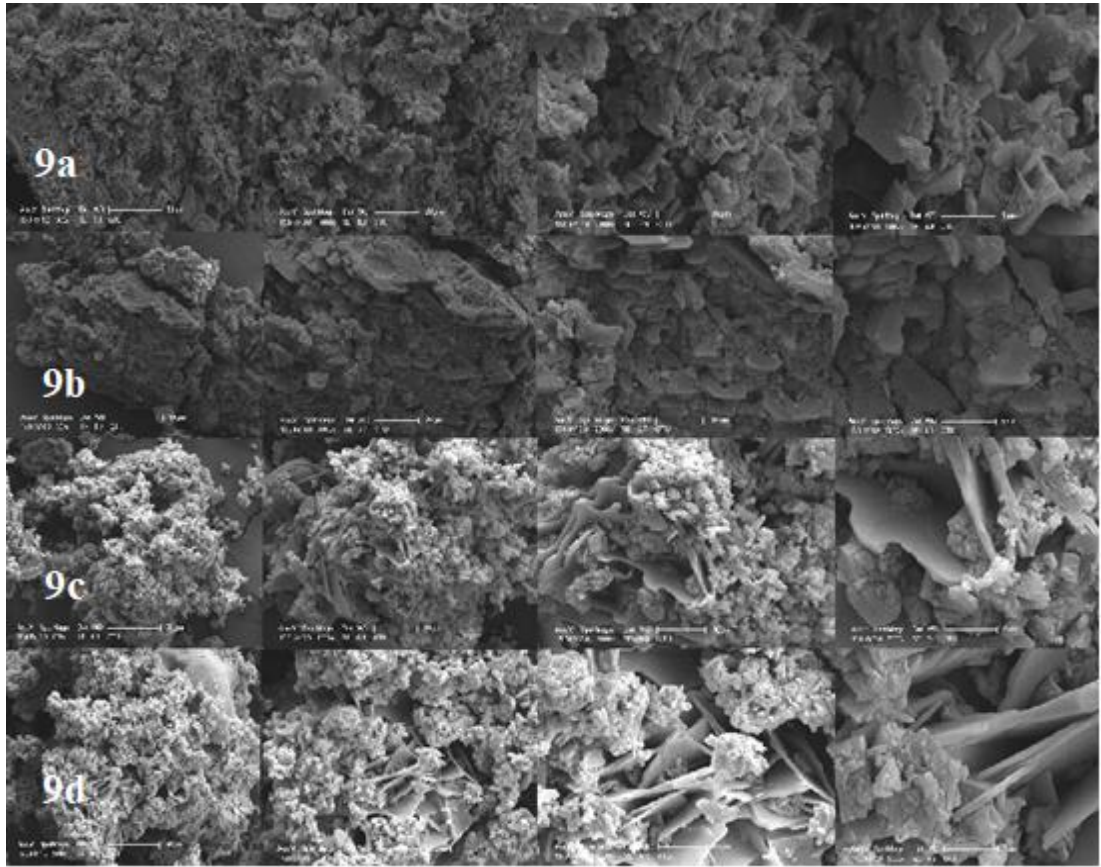
Şekil 5.3: 8d Kopolimerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Grafiği.

5.2. PEDOT-Asit Sübstitüe Fosfazen Kopolimerlerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Fosfonik asit sübstitüe fosfazen bileşigi ve PEDOT ile oluşturulan kopolimerlerin yüzey özellikleri SEM tekniğı kullanılarak incelenmiştir. PEDOT oranının az olduğı polimerler daha pürüzlü ve gözenekli yapıdadır; ancak PEDOT oranının artmasıyla beraber kopolimerin yüzeyinde daha pürüzsüz ve film gibi bir yapı oluşmuştur. Bu veriler bize PEDOT oranının fazla olduğı kopolimerin yüzey uygulanabilirliklerinin daha iyi olduğı sonucunu vermektedir.



Şekil 5.4: 8a-d Kopolimerlerinin Sem Mikro Fotoğrafları.



Şekil 5.5: 9a-d Kopolimerlerinin Sem Mikro Fotoğrafları.

Sülfonik asit sübstitüe fosfazen bileşiği ve PEDOT ile oluşturulan kopolimerlerin yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi. PEDOT oranının az olduğu polimerler daha pürüzlü ve gözenekli yapıdadır; fakat PEDOT oranının artmasıyla beraber kopolimerin yüzeyinde daha pürüzsüz ve lifli bir yapı olduğu gözlenmektedir. Bu veriler bize PEDOT oranının artmasıyla kopolimerin yüzey uygulanabilirliklerinin daha iyi olduğu sonucunu vermektedir.

5.3. Asit Sübstitüe Fosfazenlerin Termal Kararlılığa Etkisi

Asit sübstitüe fosfazenler ve PEDOT ile hazırlanan kopolimerlerin termal kararlılıkları TGA termogramı ile 25 °C'den 700 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla ölçüldü. Şekil 4.39 ve şekil 4.45'te TGA termogramları incelendiğinde PEDOT oranının artmasıyla kopolimerin termal anlamda daha kararsız hale geldiği ve bozunmadan kalan madde miktarı azaldığı gözlemlendi. Kopolimerlerin belli bir sıcaklığa kadar bozunmadan kaldığı görülmüştür. Tablo 5.1'de 700 °C'ye kadar ısıtılan 8a-d ve 9a-d kopolimerlerin bozunmadan kalan madde miktarları verilmiştir.

Tablo 5.1: Asit Sübstitüe Kopolimerlerin Termal Kararlılıkları.

Kopolimer	% Kalan	Kopolimer	% Kalan
PEDOT	% 5.24	PEDOT	% 5.24
8a	% 58.8	9a	% 56.3
8b	% 58.2	9b	% 56.2
8c	% 56.5	9c	% 52.4
8d	% 52.9	9d	% 36.7

KAYNAKLAR

- [1] Szarvasy E. C., (1900), "L-Electrolysis of the nitrogen hydrides and hydroxylamine", Journal of the Chemical Society, Transactions, 77, 603-608.
- [2] Ito T., Shirakawa H., Ikeda S., (1974), "Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution", J. Polym. Chem., 12, 11-20.
- [3] Temmer R., (2014), "Electrochemistry and novel applications of chemically synthesized conductive polymer electrodes", University of Tartu, (16).
- [4] Gleria M., Jaeger R., (2001), "Aspects of phosphazene research", J. Inorg. and Organometal, Polymers, 11, 1-45.
- [5] Allcock H.R., Cook W.J., Mack D.P., (1972), "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-süstitüent poly(aminophosphazenes)", Inorg. Chem., 11, 2584-2590.
- [6] Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., (1977), "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 16, 578-580.
- [7] Sahmetlioglu E., Yürük H., Toppare L., Cianga I., Yagcı Y., (2006), "Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole", Reactive and Functional Polymer, 66 (3), 365-371.
- [8] Kalaycı G., (2008), "Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [9] Feast W. J., Tsibouklis J., Pouwer K. L., Groneendaal L., Meijer E. W., (1996), "Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers", Polymer, 37, 5017- 5047.
- [10] Özcan L., (2008), "Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [11] Meyer V., (1883), "Thiophene, a substance contained in coal-tar benzene", Chem Ber., 16, 1465-1478.
- [12] Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gardını G.P., (1979), "Electrochemical polymerization of pyrrole", J. Chem. Soc. Chem. Commun., 6, 635-636.

- [13] Sato M., Tanaka S, Kaeriyama K., (1986), “Soluble conducting polythiophenes”, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 11, 873-874.
- [14] McCullough R. D., (1998), “The chemistry of conducting polythiophenes”, Advanced Materials, 10(2), 93–116.
- [15] Osterholm J. E., Laakso J., Nyholm P., Isotalo H., Stubb H., Inganas O., Salaneck W. R., (1989), “Melt and solution processable poly(3-alkylthiophenes) and their blends Synth. Met., 28, 435-444.
- [16] Saçak M., (2005), “Polimer Teknolojisi”, Gazi Kitabevi, Ankara, 1-525.
- [17] Wallace G., Spinks G., (2007), “Conducting polymers-bridging the bionic interface”, Royal Society of Chemistry, 6, 665–671.
- [18] Plieth W., (2007), “Electrochemistry for materials science”, Elsevier, 0-450.
- [19] Freund M.S., Deore B.A., (2007), “Self-doped conducting polymers”, Wiley, Great Britain, 560 p, 1-326.
- [20] Saçak M., (2004), “Polimer Kimyası”, (3.Baskı) Gazi Kitabevi, Ankara 423-444.
- [21] Kumar D., Sharma R.C., (1998), “Advances in conductive polymers”, European Polymer Journal, 34: 1053-1060.
- [22] Heeger A.J., (2001), “Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials”, Current Applied Physics, 1, 247–267.
- [23] Wang Z.H., Scherr E.M., Mac Diarmid A.G., Epstein A.J., (1992) “Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states”, Physical Review B., 45, 4190-4202.
- [24] Türkarslan Ö., 2006, “Synthesis, characterization and electrochromic properties of conducting copolymers of terephthalic acid bis-(thiophen-3-ylmethyl)thioester with thiophene and pyrrole and conducting polymer of 1-(4-fluorophenyl)-2,5- di(thiophen-2-yl)-1h-pyrrole” The Degree of Master of Science, Middle East Technical University.
- [25] Wallace G. G., Smyth M., Zhao H., (1999), “Conducting electroactive polymer-based biosensors”, Trends in Analytical Chemistry, 18, 245-251.
- [26] Toshima N., Hara S., (1995), “Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers”, Prog. Polym. Sci., 20, 155-183.
- [27] Topbaş N., (2006), “Anilin ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

- [28] Manohar S.K., Mac Diarmid A.G., Cromack K.R., Ginder J.M., Epstein A.J., (1989), "N-Substituted derivatives of polyaniline", *Synthetic Metals*, 29, 349-356.
- [29] Talaie A., (1997), "Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology", *Polymer*, 38, 1145-1150.
- [30] Kaempgen M., Roth S., (2006), "Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586, 72-76.
- [31] Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., (2005), "Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- [32] Tuken T., Arslan G., Yazci B., Erbil M., (2004), "The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating", *Corrosion Science*, 46(11), 2743-2754.
- [33] Özcan L., (2008), "Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı", *Doktora Tezi*, Anadolu üniversitesi.
- [34] Skotheim T., Petersson L.G., Inganas O., Lundstrom I., (1982), "Photoelectrochemical behaviour of n-Si electrodes protected with Ptpolypyrrole", *Journal of Electrochemical Society Electrochemical Science and Technology*, 129, 1737-1741.
- [35] Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Groenendaal L.B., (2002), "Electrochemical and chemical synthesis and characterization of sulfonated poly(3,4-ethylenedioxythiophene): A novel water-soluble and highly conductive conjugated oligomer", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(13), 1958-1964.
- [36] Heywang G., Jonas F., (1992), "Poly(alkylenedioxythiophene)s-New, very stable conducting polymers", *Advances Materials*, 4, 116-118.
- [37] Jonas F., Morrison J.T., (1997). "3,4-polyethylenedioxythiophene (PEDT): conductive coatings technical applications and properties", *Synthetic Metals*, 85, 1397- 1398.
- [38] Nasybulin E., Wei S., Ioannis K., Levon K., (2011), "Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution", *Electrochimica Acta*, 78, 638-643.
- [39] Skotheim T.A., (1986), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2-79.

- [40] Dietrich M., Heinze J., Heywan G., Jonas F. J., (1994). "Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369, 87-92.
- [41] Pei Q., Zuccarello G., Ahlskog, M., Inganäs O., (1994). "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blueblack and transparent sky blue", *Polymer*, 35, 1347-1351.
- [42] Yamato H., Kai K., Ohwa M., Asakura T., Koshiha T., Wernet W., (1996), "Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties", *Synthetic Metals*, 83, 125-130.
- [43] Jonas F., Krafft W., Muys B., (1995), "Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): conductive coatings, technical applications and properties", *Macromol. Symp.*, 100,169-173.
- [44] Kudoh Y., Akami K., Matsuy Y., (1998). "Chemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene using an aqueous medium containing an anionic surfactant", *Synth. Met.* 98 ,65-70.
- [45] De Leeuw D.M., Kraakman P.A., Bongaerts P.F.G., Mutsaers C.M.J., Klaassen D.B.M., (1994), "Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators", *Synth. Met.*, 66, 263-273.
- [46] Kirchmeyer S., Reute K.J., (2005), "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Mater. Chem.*, 15, 2077-2088.
- [47] Kiebooms R., Aleshin A., Hutchison K., Wudl, F., (1997). "Thermal and electromagnetic behavior of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films", *J.Phys. Chem. B.*, 101, 11037-11039.
- [48] Granström M. ve Inganäs O., (1995), "Electrically conductive polymer fibres with mesoscopic diameters: 1. Studies of structure and electrical properties", *Polymer*, 36, 2867-2872.
- [49] Xing K.Z., Fahlman M., Chen X.W., Inganäs O., Salaneck, W.R., (1997), "The electronic structure of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): studied by XPS and UPS", *Synth. Met.*, 89, 161-165.
- [50] Sapp S.A., Sotzing G.A., Reddinger J.L., Reynolds J.R., (1996), "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films" *Adv. Mat.*, 8, 808-811.
- [51] Rannou P., Nechtschein M., (1999), "Ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Kinetics of conductivity decay and lifespan", *Synth. Met.*, 101, 474.
- [52] Saunders B. R. ve Turner M. L., 2008. Nanoparticle–Polymer Photovoltaic Cells. *Advan. in Coll. and Interfa. Sci.*, 138 (1): 1–23.

- [53] Cheng Y., Yang S. and Hsu C., 2009. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.*, 109 (11): 5868–5923.
- [54] Tang C. W., 1986. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48 (2): 183–185.
- [55] Chen C. Y., Wang M., Li J. Y., Pootrakulchote N., Alibabaei L., Ngoc-Le C. H., Decoppet J. D., Tsai J. H., Grätzel C., Wu C. G., Zakeeruddin S. M. and Grätzel M., 2009. Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 3 (10): 3103-3109.
- [56] Liang Y. ve Yu L., 2010. A New Class of Semiconducting Polymers For Bulk Heterojunction Solar Cells With Exceptionally High Performance. *Acc. Of Chem. Res.*, 43 (9): 1227-1236.
- [57] Rose H., (1834), “Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff”, *Annalen der Chemie*, 11, 129-139.
- [58] Schenk R., Romer G., (1924), “Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)” *Chemische Berichte* 57B, 8, 1343-1355.
- [59] Stokes H. N., (1895), “On the chloronitrides of phosphorus”, *Journal of the American Chemical Society*, 17, 275.
- [60] Allcock H.R., Kuge R.L. (1965), “Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles”, *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4216-4217.
- [61] Allen C.W., (1994), “Linear, cyclic and polymeric phosphazenes”, *Coordination Chemistry Reviews*, 130,137-173.
- [62] Dewar M.J.S., Lucken E.A.C., Whitehead M.A., (1960), “The structure of the phosphonitrilic halides”, *J. Chem. Soc.*, 0,2423-2429.
- [63] Chiu W.W., Travas-Sejdic, J., Cooney R.P. ve Bowmaker G.A., (2005). “Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Synthetic Metals*, 155:80-88.
- [64] Lejeune N., Dez I., Jaffres P. A., Lohier J. F., Madec P. J., Santos J. S. O., (2008), “Synthesis, crystal structure and thermal properties of phosphorylated cyclotriphosphazene”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 138-143.
- [65] Çelebi E. B., Hacıvelioğlu F., (2017), “Preparation of sulfonic acid functional proton conducting phosphazenes by covalent protection”, *Polymer Chemistry*, 8, 3022-3033.
- [66] Bora C., Pegu, R., Saikia, B.J. ve Dolui, S.K., (2014). “Synthesis of polythiophene/graphene oxide composites by interfacial polymerization and evaluation of their electrical and electrochemical properties”, *Polym.Int.*, 63:2061-2067.

ÖZGEÇMİŞ

Erdem KUMAŞ 1990 yılında Giresun’da doğdu. İlkokulu Ressam Osman Hamdibey İlkokulu’nda bitirdikten sonra liseyi Neşet Yalçın Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında Niğde Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2008-2012 yılları arasında lisans öğrenimini Niğde Üniversitesi’nde tamamladıktan sonra 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.