T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ HİBRİT FOSFAZEN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZLEM MEYDAN GIRGIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ HİBRİT FOSFAZEN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZLEM MEYDAN GIRGIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE
2012

YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.12.2011 tarih ve 2011 / 42 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12.01.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özlem GIRGIÇ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE : Prof. Dr. Ayhan BOZKURT

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../ 2012 tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: YENİ HİBRİT FOSFAZEN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZARIN ADI: ÖZLEM MEYDAN GIRGIÇ

Bu tez çalışmasında, radikalik katılma polimerizasyon metodu kullanılarak poli(ariloksisiklofosfazen-stiren) türevi hibrit inorganik-organik polimerler sentezlendi. Siklofosfazen birimlerinin yapıda yer almasıyla, poli(4-hidroksi stiren)'in termal kararlılığının arttığı gözlemlendi. Bu polimerlerin sentezi için üç basamaklı bir çalışma yöntemi izlendi.

Birinci basamakta, hekzaklorosiklofosfazen ile fenol, 4-bromofenol, p-kresol, p-triflorometilfenol bileşikleri, NaH varlığında tetrahidrofuranda, (THF), etkileştirilerek kloropenta(ariloksi)siklofosfazen türevleri (**IIa-IId**) hazırlandı ve bu bileşiklerin yapıları ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatıldı.

İkinci basamakta, **IIa-IId** bileşikleri ile 4-hidroksistiren bileşiğinin NaH varlığında THF' in kaynama sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda, vinil-sübstitüe ariloksisiklofosfazen monomerleri (**VIa-VId**) hazırlandı. Bileşiklerin yapıları ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisi ile belirlenirken, termal davranışları diferansiyal taramalı kalorimetre, (DSC) ve termogravimetrik analiz, (TGA) teknikleriyle incelendi.

Üçüncü basamakta, **VIa-VId** monomerlerinin benzen içerisinde azobis(isobütironitril), (AIBN), radikalik başlatıcısı kullanılarak polimerizsyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Elde edilen hibrit inorganik-organik poli(siklofosfazen-stiren) türevlerinin yapıları ^{31}P, ^{1}H NMR teknikleriyle aydınlatılırken, ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılım özellikleri jel geçirgenlik kromatografisi, (GPC), termal davranışları da DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

SUMMARY

TİTLE OF THESIS: THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW HYBRID PHOSPHAZENE POLYMERS

AUTHOR: ÖZLEM MEYDAN GIRGIÇ

In this study, hybrid inorganic-organic poly(cyclophosphazene-styrene) derivatives were prepared using radical addition polymerization method. It was demonstrated that the incorporation of cyclophosphazene as pendent group increases the thermal stability of the corresponding organic polymer [poly(4-hydroxystrene)]. The hybrid polymers were synthesized in a three-step procedure.

In the first step, chloropenta(aryloxy)cyclophosphazene derivatives (**IIa-IId**) were obtained by the interaction of hexachlorocyclotriphosphazene (**I**) with phenol, 4-bromophenol, p-cresol and p-trifloromethylphenol in the precence of NaH in tetrahydrofuran, (THF). The **IIa-IId** compounds were analyzed by ^{31}P, ^{1}H NMR and mass spectrometry.

In the second step, vinyl-substituted aryloxycyclophosphazene derivatives (**VIa-VId**) were obtained by the interaction of chloropentaaryloxycyclophosphazene derivatives (**IIa-IId**) with 4-hdroxystyrene (**V**) in the precence of NaH at the boiling temperature of THF. The structures of the monomers were investigated by ^{31}P, ^{1}H NMR and mass spectrometry. Thermal behaviour of the monomers DSC and TGA analysis.

In the third step, free radical polymerization of **VIa-VId** monomers in benzene with the use of azobis(isobutyronitrile), (AIBN), as initiator, led to the hybrid inorganic-organic poly(cyclophosphazene-styrene) derivatives (**VIIa-VIId**). The structures of polymers were investigated by ^{31}P, ^{1}H NMR. The molecular weights and moleculer weight distribution of polymers determined by gel permation chromatography. The thermal stability and degradation behavior of this compounds were investigated by thermogravimetric analysis in N_2.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarımda bana öncü olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden danışman hocam, sayın **Prof. Dr. Serap BEŞLİ**' ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, değerli hocamız sayın **Prof. Dr. Adem KILIÇ**'a teşekkür ederim.

Bilgi ve önerilerinden sıkça faydalandığım, değerli fikirleri ile beni yönlendiren yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam, **Yrd. Doç. Dr. Ferda Hacıvelioğlu**' na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Gerek laboratuardaki deneysel çalışmalarım süresince gerekse okul dışında en içten samimiyetleriyle ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım **Dr. Derya Davarcı**, **Elif Şenkuytu** ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her ihtiyacım olduğunda elimden tutan, sabır ve anlayışını bir an olsun esirgemeyen kıymetli hayat arkadaşım **Ahmet Gırgıç**'a ve bugünlere gelmemde büyük payı ve emeği olan sevgili **annem** ve **babama** tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca 109T826 numaralı TBAG Projesi ile çalışmalarıma sağladığı maddi destek için **TÜBİTAK' a** teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLOLAR DİZİNİ	XV
SPEKTRUMLAR DİZİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL KISIM	5
2.1. Polimerlerin Tanımı	5
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Polimerizasyon Yöntemleri	6
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	6
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu	6
2.3.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu	6
2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu	8
2.3.2.2.1. Anyonik Polimerizasyon	9
2.3.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon	9
2.4. Polimerlerde Molekül Kütlesi	10
2.5. Polimerlerde Molekül Kütlesi Dağılımı	11
2.6. Polimerlerin Karakterizasyonu	12
2.6.1. Jel Geçirgenlik Kromatografsi (GPC)	12
2.6.2. Viskozite	16
2.6.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	16
2.6.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	17
2.6.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	17
2.6.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	17

Sayfa

2.6.4. PolimerikMaddelerinSpektroskopikKarakterizsyonu 18
2.7. Polifosfazenler 18
2.8. Polifosfazenlerin Tarihsel Geçmişi 19
2.9. Lineer Poliorganofosfazenlerin Elde Ediliş Yöntemleri 21
2.9.1. Halka Açılma Polimerizasyonu/Makromoleküler Sübstitüsyon Metodu 22
2.9.2. Organometalik veya Organo Grubu Bulunduran Siklofosfazatrien'in Halka Açılma Polimerizasyonu 24
2.9.3. Kondenzasyon polimerizasyonu ile polidiklorofosfazen Sentezi 25
2.9.4. Organik Sübstitüe Fosforaniminlerin Kondenzasyon Polimerizasyonu 28
2.9.5. Azid Kondenzasyon Prosesleri 29
2.9.6. İkincil Makromoleküler sübstitüsyonlar 30
2.10. Polifosfazen Yapıları 30
2.11. Hibrit Sistemleri 32
2.11.1. Blok Kopolimerler 32
2.11.2. Tarak ve Graft (Aşı) Kopolimerler 34
2.11.3. Organik polimerlerde yan grup olarak bulunan siklofosfazen bileşikleri 35
2.11.4. Siklolineer Kopolimerler 37
2.11.5. Siklomatris Kopolimerler 38
2.11.6. Fosfazen Türevli İnorganik Seramikler 38
2.11.7. Kompozitler Aracılığı ile HibritSistemler 39
2.9. Polifosfazenlerin Kullanım alanları 39
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR 43
3.1. Siklofosfazen Yan Gruplu Organik Polimerlerin Sentezi 43
3.1.1. Vinil veya Allil Sübstitüe Siklo Fosfazenlerin Polimerizasyonu 43
3.1.2. Norbornen veya siklik olefin sübstitüe Siklo Fosfazenlerin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu 47
3.1.3. Azid Kenetlenme Reaksiyonları ile Siklofosfazen Yan Gruplu Organik Polimerlerin Sentezi 50
4. MATERYAL VE YÖNTEM 52

Sayfa

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler 52

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar 53

5. DENEYSEL BÖLÜM 54

5.1. Genel İşlemler 54

5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması 54

5.1.2. Kuru THF Hazırlanması 54

5.1.3. Kromik Asit Çözeltisinin Hazırlanması 54

5.1.4. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması 55

5.2. Deneyler 55

5.2.1. Kloropentafenoksisiklotrifosfazatrien Türevlerinin Sentezi 55

5.2.1.1. Kloro-2,4,4,6,6-pentafenoksisiklofosfazatrien ve hekzafenoksisiklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi 56

5.2.1.2. Kloro-2,4,4,6,6-pentakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien ve hekzakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi 56

5.2.1.3. Kloro-2,4,4,6,6-pentakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien ve hekzakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi 57

5.2.1.4. Kloro-2,4,4,6,6-penta(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien ve hekza(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi 58

5.2.2. 4-Hidroksistiren Sentezi 59

5.2.3. Ariloksivinil Sübstitüe Siklofosfazen Monomerlerinin Sentezi 59

5.2.3.1. 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi 60

5.2.3.2. 2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi) siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi 60

5.2.3.3. 2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi) siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi 61

5.2.3.4. 2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi) siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi 62

5.2.4. Stiren Ana zincirli Ariloksisiklofosfazen Sübstitüe Hibrit Polimerlerin Sentezi 62

5.2.4.1. Poli[pentafenoksi-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi 63

Sayfa

5.2.4.2. Poli[pentakis(4-bromofenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi 63
5.2.4.3. Poli[pentakis(4-metilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi 64
5. 2.4.4. Poli[pentakis(p-triforometilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi 65
5.3. Yapı Aydınlatma Çalışmaları 66
5.3.1. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile Fenol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IIa, IIIa) Yapı Analizi 66
5.3.2. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile 4-Bromofenol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IIb, IIIb) Yapı Analizi 69
5.3.3. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile p-kresol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IIc, IIIc) Yapı Analizi 73
5.3.4. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile p-triflorometilfenol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IId, IIId) Yapı Analizi 77
5.3.5. 4-Hidroksistirenin (V) Yapı Analizi 81
5.3.6. 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien (VIa) Bileşiğinin Yapı Analizi 84
5.3.7. 2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofos-fazatrien (VIb) Bileşiğinin Yapı Analizi 88
5.3.8. 2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofos-fazatrien (VIc) bileşiğinin yapı Analizi 92
5.3.9. 2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklo-fosfazatrien (VId) Bileşiğinin Yapı Analizi 96
5.3.10. Poli[pentafenoksi-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi 100
5.3.11. Poli[pentakis(4-bromofenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi 103
5.3.12. Poli[pentakis(4-metilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi 107
5.3.13. Poli[penta(p-triflorometilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi 111
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 115
6.1. Ariloksisiklofosfazen Gruplarının Termal Kararlılığa Etkisi 115
6.2. Ariloksisiklofosfazen Gruplarının Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi 116

Sayfa

6.3. Ariloksisiklofosfazen Gruplarının Ortalama Molekül Ağırlığı ve Heterojenlik İndisi Üzerine Etkisi 118

6.4. Poli(ariloksisiklofosfazen-stiren) Hibrit Polimerlerin İkincil Sübstitüsyon Reaksiyonları 120

KAYNAKLAR 121

ÖZGEÇMİŞ 132

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
AIBN	Azobis(isobütironitril)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_d	Bozunma sıcaklığı
M_n	Sayıca-ortalama molekül ağırlığı
M_w	Kütlece-ortalama molekül ağırlığı
M_v	Viskozite-ortalama molekül ağırlığı
M_z	z-ortalama molekül ağırlığı
HI	Heterojenlik İndeksi
Tm	Erime sıcaklığı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET katalizörleri	Asiklik Dien Metatez katalizörleri
IPNs	Birbirine nüfus etmiş polimer ağ yapıları
MEEP	Metoksietoksietoksi polifosfazen
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri
DCM	Diklorometan
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
MALDI	Matrix Assisted Laser Ionization
DHB	2,5-dihidroksibenzoik asit
ESI	Electrospray İonization

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	**Sayfa**
2.1. Polimerizasyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması	6
2.2. Elektron Çekici Grupların Polimerizasyona Etkisi	9
2.3. Elektron İtici Grupların Polimerizasyona Etkisi	9
2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı	12
2.5. Gözenekli Taneciklerin Kesit Görünümü	13
2.6. GPC Kromotografisinin Sistematik Gösterimi	14
2.7. GPC Kromatogramı	15
2.8. Polifosfazenlerin Genel Molekül Yapısı	19
2.9. Trimer	19
2.10. Tetramer	19
2.11. Blok Kopolimer	30
2.12. Tarak Tipi Polifosfazenler	31
2.13. Yıldız Polimerler	31
2.14. Dendrimer Polimerler	31
2.15. Siklolineer Polimerler	31
2.16. Siklomatris Polimerler	31
2.17. Fonsiyonel Gruplu Fosforanimin Bileşikleri	33
3.1. Bazı Vinil veya Allil Sübstitüe Siklofosfazen Monomerleri	45
3.2. Hekzanorbornen sübstitüe siklofosfazen	49
5.1. Kloropentafenoksisiklotrifosfazatrien Türevlerinin Sentezi	55
5.2. 4-Hidroksistiren Sentezi	59
5.3. Ariloksivinil Sübstitüe Siklofosfazen Monomerlerinin Sentezi	59
5.4. Stiren Ana zincirli Ariloksisiklofosfazen Sübstitüe Hibrit Polimerlerin Sentezi	62
5.5. Bileşik **IIa**' nın Yapısı	66
5.6. Bileşik **IIIa**' nın Yapısı	66
5.7. Bileşik **IIb**' nin Yapısı	70
5.8. Bileşik **IIIb**' nin Yapısı	70
5.9. Bileşik **IIc**' nin Yapısı	74
5.10. Bileşik **IIIc**' nin Yapısı	74

Şekil **Sayfa**

5.11. Bileşik **IId**' nin Yapısı 78
5.12. Bileşik **IIId**' nin Yapısı 78
5.13. 4-Hidroksistren' in (**V**) Yapısı 81
5.14. Bileşik **VIa**' nın Yapısı 85
5.15. Bileşik **VIa**' nın DSC Termogramı 87
5.16. Bileşik **VIa**' nın TGA Termogramı 88
5.17. Bileşik **VIb**' nin Yapısı 88
5.18. Bileşik **VIb**'nin DSC Termogramı 91
5.19. Bileşik **VIb**' nin TGA Termogramı 92
5.20. Bileşik **VIc**' nin Yapısı 93
5.21. Bileşik **VIc**' nin DSC Termogramı 95
5.22. Bileşik **VIc**' nin TGA Termogramı 96
5.23. Bileşik **VId**' nin Yapısı 96
5.24. Bileşik **VId**' nin DSC Termogramı 99
5.25. Bileşik **VId**' nin TGA Termogramı 100
5.26. Polimer **VIIa**' nın Yapısı 101
5.27. Polimer **VIIa**' nın DSC Termogramı 103
5.28. Polimer **VIIa**' nın TGA Termogramı 103
5.29. Polimer **VIIb**' nin Yapısı 104
5.30. Polimer **VIIb**' nin DSC Termogramı 106
5.31. Polimer **VIIb**' nin TGA Termogramı 107
5.32. Polimer **VIIc**' nin Yapısı 108
5.33. Polimer **VIIc**' nin DSC termogramı 110
5.34. Polimer **VIIc**' nin TGA Termogramı 110
5.35. Polimer **VIId**' nin Yapısı 111
5.36. Polimer **VIId**' nin DSC Termogramı 113
5.37. Polimer **VIId**' nin TGA Termogramı 114
6.1. Poli(4-hidroksi stiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerinin TGA termogramları 116
6.2. Poli(4-hidroksi stiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerinin DSC termogramları 117
6.3. VIIa, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerinin GPC kromatogramları 118

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	**Sayfa**
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	52
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	53
6.1. Poli(4-hidroksi stiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** Polimerlerinin Termal Özellikleri	117
6.2. VIIa, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerine ait ortalama molekül ağırlıkları heterojenlik indeksi değerleri ve % dönüşüm değerleri	119

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	**Sayfa**
5.1. IIa Bileşiğinin Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	67
5.2. IIa Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	67
5.3. IIa Bileşiğinin Kütle Spektrumu	68
5.4. IIIa Bileşiğinin Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	68
5.5. IIIa Bileşiğinin Kütle Spektrumu	69
5.6. IIb Bileşiğinin Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	70
5.7. IIb Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	71
5.8. IIb Bileşiğinin Kütle Spektrumu	72
5.9. IIIb Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	72
5.10. IIIb Bileşiğinin Kütle Spektrumu	73
5.11. IIc Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	74
5.12. IIc Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu	75
5.13. IIc Bileşiğinin Kütle Spektrumu	76
5.14. IIIc Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	76
5.15. IIIc Bileşiğinin Kütle Spektrumu	77
5.16. IId Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	78
5.17. IId Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	79
5.18. IId Bileşiğinin Kütle Spektrumu	80
5.19. IIId Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	80
5.20. IIId Bileşiğinin Kütle Spektrumu	81
5.21. 4-Hidroksistiren Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	82
5.22. 4-Hidroksistiren Bileşiğinin Döteryumlanmış ^{1}H NMR Spektrumu	83
5.23. 4-Hidroksistiren Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{13}C NMR Spektrumu	84
5.24. VIa Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	85
5.25. VIa Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	86
5.26. VIa Bileşiğinin Kütle Spektrumu	87
5.27. VIb Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	89
5.28. VIb Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	90
5.29. VIb Bileşiğinin Kütle Spektrumu	91
5.30. VIc Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	93
5.31. VIc Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	94

Spektrum	**Sayfa**
5.32. VIc Bileşiğinin Kütle Spektrumu	95
5.33. VId Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	97
5.34. VId Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu	98
5.35. VId Bileşiğinin Kütle Spektrumu	99
5.36. VIIa Polimerinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	101
5.37. VIIa Polimerinin ^{1}H NMR Spektrumu	102
5.38. VIIb Polimerinin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	105
5.39. VIIb Polimerinin^{1}H NMR Spektrumu	106
5.40. VIIc Polimerinin Protonla ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	108
5.41. VIIc Polimerinin ^{1}H NMR Spektrumu	109
5.42. VIId Polimerinin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	112
5.43. VIId Polimerinin ^{1}H NMR Spektrumu	113

RESİMLER DİZİNİ

Resim	**Sayfa**
5.1. Polimerizasyon Düzeneği	65

1. GİRİŞ

Polimer kimyası ve teknolojisi, molekül ve malzeme biliminin temel araştırma alanlarından birini oluşturmaktadır. Bu alan elektronik teknolojisinden tıbba, film, fiber, elastomer ve diğer yapı malzemelerine kadar yaşamın her alanında etkisini hissettirmektedir. Son yarım yüzyıldan itibaren naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimer maddeler başlı başına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük yer tutmaktadırlar.

Günümüzde kullanılan sentetik plastiklerin ve elastomerlerin hemen hemen hepsi organik polimerlerdir. Ana zincirlerinde karbon atomu bulunduran bu polimerlerin ana kaynağı petrol olmakla birlikte, az miktarda bitkilerden, hayvanlardan ve mikroorganizmalardan da elde edilmektedir. Bu polimerler, üretim kapasiteleri yüksek, işlenmeleri kolay, maliyetleri düşük, sert ve hafif malzemelerdir. Ancak oksijen ve azot ortamında bozulmaları, organik çözücülere ve sıcaklığa olan duyarlılıkları, bu malzemelerin kullanımı sırasında problemlere neden olmaktadır. Organik polimerlerin sahip olduğu bu dezavantajlar ve petrole bağlı olmaksızın üretim arayışları " anorganik polimerleri" gündeme getirmektedir.

Hâlihazırda yüzlerce organik polimer zaten üretilirken bilim insanlarının anorganik yapıda makromolekül sentezlemeye çalışmalarının temelde üç nedeni vardır;

i) İdeal malzeme arayışı,
ii) Organik ana zincirli polimerlerin zaman içinde oksijen veya ozonla teması sonucu istenilen özelliklerini kaybetmesi ve ayrıca mor ötesi ışınlara ve gama ışınlarına maruz kalınca bozulmaları,
iii) Organik polimerin, genelde zehirli dumanlar çıkararak yanması,

150 °C' de bozulma ya da erimeye uğramadan uzun süre ısıtılabilen çok az organik polimer vardır. Pek çoğu ya kabul edilemeyecek kadar düşük sıcaklıklarda yumuşar, ya da hidrolik sıvılarda çözünür veya şişer. Bu yüzden otomobil ve uçaklarda sızdırmazlık gerektiren aksamların yapımında tercih edilmezler. Ayrıca

çok az organik polimer, geniş sıcaklık aralığında esnek ya da kauçuğumsu olur. Organik polimerde çapraz-bağlanma % 5' den daha fazla olursa çapraz bağlı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimerin parçalanma sıcaklığını (T_d) aşar ve sonuçta polimer yumuşamaya başlamadan parçalanır veya bozunur. Bu özellikten dolayı çapraz-bağlı organik polimerler işlenemezler. Bu durum anorganik polimerlerde tamamen farklıdır. Oksit camları gibi, pek çok anorganik polimer, T_g' nin üstündeki sıcaklıklarda ısıya karşı dayanıklıdırlar. Ayrıca bu polimerler çapraz bağlı ağ yapıya sahiptirler ve camsı geçiş sıcaklıklarından 200-400 °C daha yüksek sıcaklıklarda bile kolayca işlenebilirler. Çevresel açıdan bakıldığında ise, pek az organik polimerin biyosferde kabul edilebilir bir hızda bozulduğu görülür. Organik polimerlerin ikinci dezavantajı ham maddelerinin organik fosillere dayanması ve 20-30 yıllık sürede petrol kaynaklarının biteceği endişesidir.

Anorganik polimerlere olan ilginin artmasının bir diğer nedeni de anorganik elementlerin polimerlerde karbon atomlarına göre oldukça farklı özellikler ortaya çıkarmasıdır. Ana zincirinde karbon atomu yerine azot, fosfor, silisyum ve oksijen atomları içeren bu polimerlerde atomlar arası bağların daha uzun ve kuvvetli oluşu, yapının serbest radikal ataklarına karşı kararlılığını sağlar. Ayrıca anorganik elementler çok değişik yükseltgenme ve indirgenme basamaklarında bulunabildiğinden polimer zincirine bağlanabilen yan grup sayısı ve türü geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Böylece polimerin esnekliği, çözücülere karşı davranış ve işlenebilirlik özellikleri istenilen şekilde ayarlanabilir [1].

Yararlı anorganik polimerlerin geliştirilmesinde ilk olarak; bor, silisyum, azot, kükürt, fosfor, kalay, oksijen, antimon, arsenik, selenyum ve tellür gibi ana grup elementleri kullanılmıştır [2]. Sentezlenen ilk anorganik polimer polisülfür olup, ticari açıdan bir önemi bulunmamaktadır. Ana zincirinde silisyum ve oksijen atomları içeren polisiloksan üretilen ilk ticari öneme sahip anorganik polimerdir. Ana zinciri azot ve fosfor atomlarından oluşan polifosfazenler ise yan gruplarının, basit sentez teknikleri kullanılarak çok geniş bir yelpazede çeşitlendirilmesiyle; elastikiyet, ısıl kararlılık, reaktif kimyasallara ve solventlere karşı dirençlilik gibi özellikler kazanabilmektedir. Bu nedenle polifosfazenler çok farklı uygulamalar için polimer kimyasında özel bir yere sahiptirler.

Bugüne kadar 700'den fazla fosfazen polimeri ve kopolimeri sentezlenmiştir. Kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısıya, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanaklı olan bu polimerlerin; biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid malzemeler, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum-iyon ve proton-ileten membranlar (bataryalar ve yakıt hücreleri), elektronik malzemelerde biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanımı gibi birçok uygulama alanı vardır [3].

Yüzlerce fosfazen polimeri bilinmesine rağmen, hala farklı özelliklere sahip değişik polimer kombinasyonlarına ihtiyaç olduğu aşikardır. Örneğin belirli bir polifosfazen mükemmel bir alev geciktiriciliğe sahip olmasına rağmen hava taşıtlarında veya binaların iç kısımlarında tek başına kullanılması çok pahalı olabilmektedir. Bu gibi birçok durumda bir polifosfazen ile organik bir polimeri veya inorganik bir materyali kombine ederek her ikisinin de en iyi özelliklerini birleştirmek veya her birinin dezavantajlarını minimize etmenin yolunu bulmak için hibrit sistemlerin geliştirilmesi önemlidir ve bunu başarmanın üç yolu bulunmaktadır.

i) Bir fosfazen halkası veya zincirinin bir organik polimer ana zincirine bağlanması.
ii) Polifosfazen ile farklı tipteki bir polimerin fiziksel bir karışım veya kompozit bir sistem içerisinde bir araya getirilmesi.
iii) Polifosfazen ve diğer tipteki polimerin birbiri üzerine kaplanması veya yüzey aşı sistemi oluşturulması.

Hacimli materyallerin değerli özelliklerini korumak suretiyle organik bir polimerin yüzeyine bir fosfazenin bağlanması ile oluşturulmuş hibrit sistemler oldukça kullanışlıdır. Bu amaçla farklı organik gruplara sahip pek çok halkalı fosfazen bileşiği çeşitli organik polimerlere yan grup olarak bağlanmıştır. Böylece başta yanmaya karşı dayanıklılık olmak üzere pek çok kullanışlı özellik yaygın olarak kullanılan polimerlere kazandırılmaya çalışılmıştır [4-7]. Hibrit polimerler sadece fosfazen ve klasik organik polimerler arasında değil, fosfazenler ile polisiloksanlar gibi diğer inorganik bazlı polimerler arasında da olabilmektedir [8].

Bu tez çalışmasının amacı ariloksi siklofosfazen grubu taşıyan polistiren ana zincirli hibrit polimerlerin sentezi ve izole edilebilen ürünlerin yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasıdır.

Bu amaçla ilk olarak hekzaklorosiklofosfazetrien; fenol, 4-bromofenol, p-kresol ve α,α,α-trifloro-p-kresol bileşikleri ile etkileştirilerek pentakisariloksisiklofosfazenlerin sentezlendi. Reaksiyonlar sırasında hekzakisariloksisiklofosfazen türevleri (**IIIa-IIId**) yan ürün olarak elde edildi. İkinci aşamada **IIa** [kloro-2,2,4,4,6-pentafenoksisiklofosfazatrien], **IIb** [kloro-2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien], **IIc** [kloro-2,2,4,4,6-penta(p-metilfenoksi)siklofosfazatrien], **IId** [kloro-2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien], bileşiklerinin 4-hidroksistiren **(V)** ile reaksiyonlarından ariloksivinil grubu sübstitüe ariloksisiklofosfazen monomerleri **(VIa, VIb, VIc, VId)** sentezlenerek elde edilen bileşiklerin yapıları kütle, ^{1}H, ^{31}P NMR yöntemleriyle aydınlatıldı. Üçüncü aşamada ise yapıları aydınlatılan ariloksivinil grubu sübstitüe siklofosfazen monomerlerinin radikalik başlatıcı varlığında polimerizasyon reaksiyonları incelenerek stiren ana zincirli ariloksisiklofosfazatrien grubu taşıyan hibrit polimerler elde edildi. Elde edilen hibrit polimerlerin yapıları, ^{1}H, ^{31}P NMR ve GPC teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen polimerlerin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerlerin Tanımı

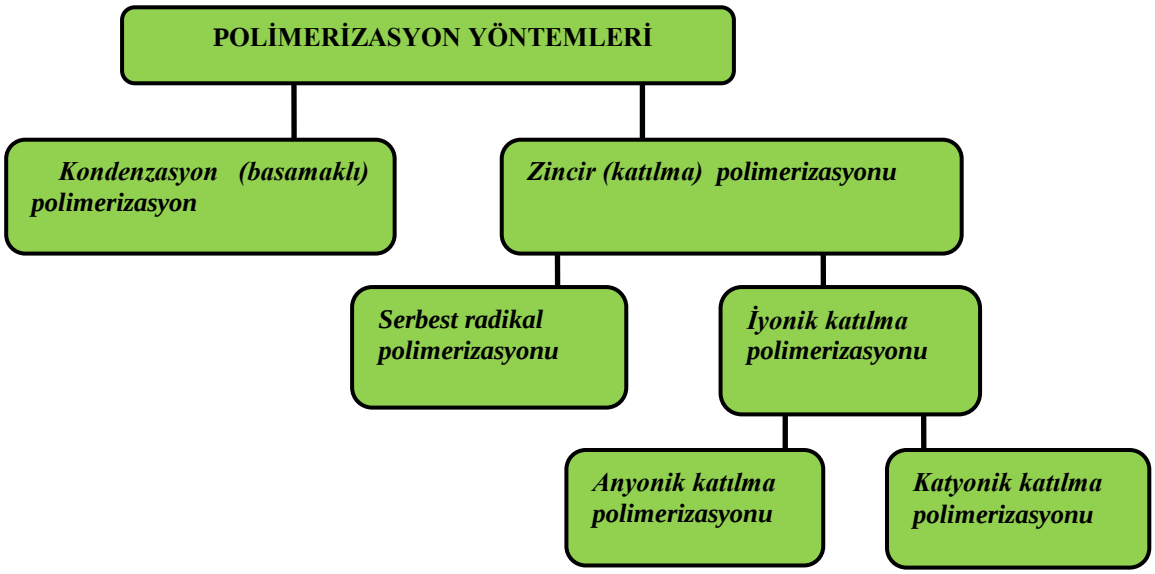
Polimerler; çok sayıda atomun kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Bir polimer molekülü onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden oluşabilmektedir. Bu karmaşık yapıdaki, yüksek molekül kütleli bileşikler '*makromoleküller*' olarak da adlandırılmaktadırlar [9].

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin çeşitli yönleri göz önüne alınarak farklı sınıflandırmalar yapılabilir [9,10].

a) Molekül ağırlıklarına göre: oligomer, makromolekül
b) Doğada bulunup bulunmamalarına göre: doğal, yarı-sentetik, sentetik
c) Organik veya inorganik olmalarına göre: organik, inorganik, hibrit
d) Sentezlenme tepkimesine göre: kondenzasyon, katılma
e) İçerdikleri zincir boylarına göre: monodispers, heterodispers
f) Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre: termoplastik, termoset
g) Zincirlerinin fiziksel yapısına göre: doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı
h)Yinelenen birimlerine göre: homopolimer, kopolimer (ardışık, blok, rastgele ve aşı kopolimerleri)

2.3. Polimerizasyon Yöntemleri



Şekil 2.1. Polimerizasyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması

2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu –OH, -COOH, -NH_2 gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Bu sırada H_2O, NH_3, HCl gibi küçük bir molekül yapıdan ayrılır. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomer ile etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin molekül kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar [9,10].

2.3.2. Katılma Polimerizasyonu

2.3.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikalik polimerleşme reaksiyonları başlama, büyüme (ilerleme), transfer ve sonlanma olmak üzere dört farklı proses üzerinden ilerlemektedir. Serbest

radikalik yöntemin en büyük avantajlarından birisi reaksiyon ortamında neme karşı çok hassas olmaması ve polimerleşmenin yığın veya çözelti fazında gerçekleştirilebilmesidir.

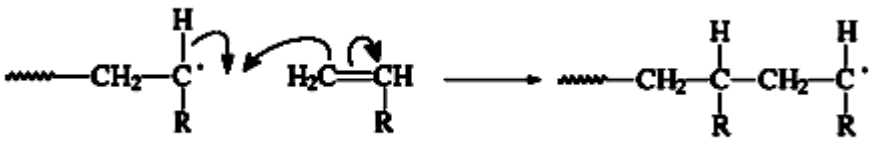
i) Başlama basamağı: Organik peroksitler, azo bileşikleri, hidroperoksitler, redoks başlatıcılar ve organometalik bileşikler gibi kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı ve yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerle serbest radikalleri oluşturulabilir. Elektrokimyasal yöntem radikal üretmenin bir diğer yoludur. Daha sonra başlatıcının serbest radikali, monomerin çift bağının uygun tarafına bağlanarak monomeri serbest radikal haline getirir. '**I**' bir başlatıcı molekülünü, '**R**·' serbest radikali, '**M**' monomeri göstermek üzere başlama basamağı aşağıda gösterildiği gibi iki aşamada gerçekleşir (2.1).

$$\mathbf{I} \rightarrow \mathbf{2R}\cdot \qquad \mathbf{(2.1)}$$
$$\mathbf{R}\cdot + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{RM}\cdot$$

ii) Büyüme basamağı: Başlama basamağında oluşan monomer radikalinin, çok sayıda monomer katmasıyla polimer zincirinin hızla büyüdüğü basamaktır (2.2).

$$\mathbf{RM}\cdot + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{RMM}\cdot$$
$$\mathbf{RMM}\cdot + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{RMMM}\cdot \qquad \mathbf{(2.2)}$$
$$\mathbf{RM}_{\mathbf{n-1}}\cdot + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{RM}_{\mathbf{n}}\cdot$$

Büyüme adımında aşağıda genel gösterimi verilen tepkimeyle aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π-elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π-elektronu zincir ucuna aktarılır (2.3).



(2.3)

iii) Transfer basamağı: Transfer reaksiyonları aktif bölgenin bağımsız bir moleküle aktarılması ile gerçekleşir. Büyümekte olan polimerik radikaller aktifliğini, reaksiyon

ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimere aktarabilmektedirler (2.4).

$$M_n^{\cdot} + I \rightarrow M_n + I^{\cdot} \quad \textbf{(başlatıcıya transfer)}$$
$$M_n^{\cdot} + S \rightarrow M_n + S^{\cdot} \quad \textbf{(çözücüye transfer)}$$
$$M_n^{\cdot} + M \rightarrow M_n + M^{\cdot} \quad \textbf{(monomere transfer)}$$
$$M_n^{\cdot} + M_m \rightarrow M_n + M_m^{\cdot} \quad \textbf{(ölü polimere transfer)} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Transfer reaksiyonları herhangi bir radikal yapı için polimerleşmenin herhangi bir adımında söz konusu olabileceği için transfer reaksiyonlarının ortalama polimerleşme derecesi ve polidispersite üzerine etkisi büyüktür. Ayrıca, ilerleme birinci derece, sonlanma reaksiyonları ise ikinci derece reaksiyonlardır. Bu yüzden sonlanma reaksiyonlarının ilerleme reaksiyonlarına oranı serbest radikal konsantrasyonu ile birlikte artar. Transfer ve sonlanma reaksiyonlarını kontrol etmenin zor olması, serbest radikalik proseslerin en büyük dezavantajıdır.

iii) Sonlanma basamağı: Büyüyen polimer zincirlerinin, ölü polimere dönüştüğü basamaktır. Aktif polimer zincirlerinin sonlanması iki şekilde olabilir. Bunlar kombinasyonla sonlanma ve disproporsiyonla sonlanmadır. Kombinasyonla sonlanma iki radikal zincir uçlarının birleşmesiyle gerçekleşir (2.5). Disproporsiyonla sonlanma ise bir hidrojen atomunun polimer radikalinin birisinden diğerine geçmesiyle gerçekleşir (2.6). Bu halde hidrojen kaybeden radikalin zincir ucunda bir çift bağ meydana gelir, diğer radikalik zincir ucu ise hidrojen katılmasıyla doymuş bağ oluşturur.

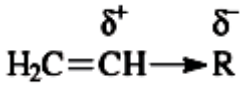
$$RM_n^{\cdot} + RM_m^{\cdot} \rightarrow R_2M_{n+m} \quad \textbf{(kombinasyonla sonlanma)} \qquad \textbf{(2.5)}$$
$$RM_n^{\cdot} + RM_m^{\cdot} \rightarrow RM_n + RM_m \quad \textbf{(disproporsiyonla sonlanma)} \qquad \textbf{(2.6)}$$

2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı yada eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler.

2.3.2.2.1. Anyonik Polimerizasyon

Büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Yan grup, siyano ve karbonil (ester, keton, aldehit veya asit) gibi elektron çekici özellikte ise, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır.

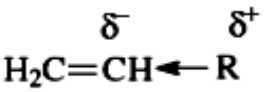


Şekil 2.2. Elektron Çekici Grupların Polimerizasyona Etkisi

Anyonik polimerizasyon, diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma basamakları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır. Çoğalma, monomerin bütünü tükeninceye kadar sürer. Sonlanmaya; karbon dioksit, su, alkol gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar neden olur.

2.3.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Artı yüklü aktif merkezler üzerinden (karbonyum iyonları) ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Monomerde alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil, fenil türü elektron itici yan grup bulunduğunda, aşağıda gösterildiği gibi, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğu artar ve katyonik başlatıcıların etkisi kolaylaşır.



Şekil 2.3. Elektron İtici Grupların Polimerizasyona Etkisi

Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir.

Radikal polimerizasyonun tersine, iyonik polimerizasyonlarda sonlanma basamağında, büyümekte olan polimer zincirlerinin aynı yüklü son grupları arasında bimoleküler bir reaksiyon hiçbir zaman görülmez. Genellikle sonlanma, büyüyen bir zincirin monomoleküler bir reaksiyonu, ya da monomere veya çözücüye transferi ile gerçekleşir [9, 10].

2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Polimerik maddelerin özellikle mekanik davranışları ile molekül ağırlıkları arasında yakın bir ilgi vardır. Hangi yöntemle elde edilirse edilsin, bir polimer sistemi farklı derecede polimerleşmiş moleküllerin bir karışımıdır. Kullanılan yönteme bağlı olarak farklı boydaki zincirlerin bulunabildiği (polidispers) sistemlerin yanında, nispeten daha sınırlı bir dağılımla belli bir boydaki zirlerin çoğunlukta olduğu (monodispers) sistemler elde edilebilir. Bu sebeple polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama bir değer olarak ifade edilmektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği, uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Molekül ağırlığını bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgili ise, molekül ağırlığı türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde;

1) Sayıca-ortalama molekül ağırlığı (M_n)
2) Kütlece-ortalama molekül ağırlığı (M_w)
3) Viskozite-ortalama molekül ağırlığı (M_v)
4) z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)

ölçüm tekniklerine bağlı olarak, farklı değerler alabilir.

Sayıca ortalama molekül ağırlığı, çözeltide bulunan moleküllerin sayısına duyarlı olan ve karışımdaki hiçbir taneciğin boyutundan etkilenmeyen buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, ozmotik basınç ve son grup analizleri gibi özelliklerin kullanılmasıyla belirlenir. Böyle özellikler için önemli olan ortalama-molekül ağırlığı tüm polimer ağırlığının, polimer molekülleri sayısına bölümü ile elde edilen ağırlıktır. Sayıca-ortalama molekül ağırlığı, küçük

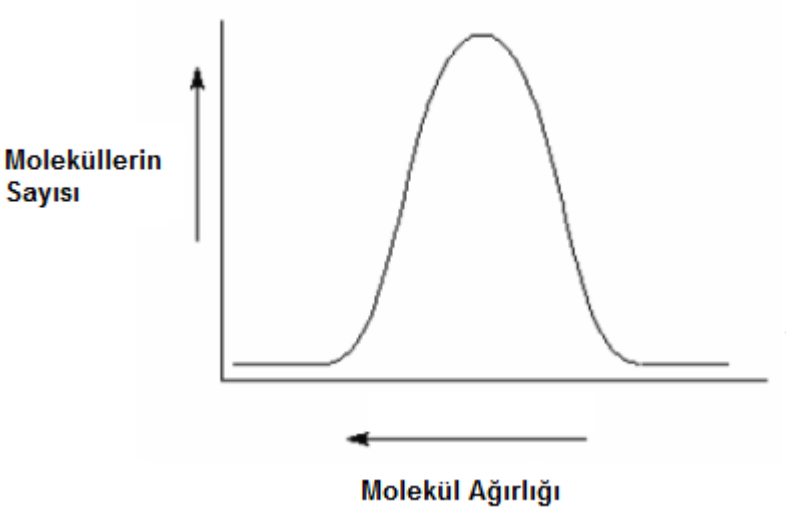
molekül ağırlıklı türlerin ağırlık kesrindeki değişimlere çok hassastır, çünkü küçük moleküller için az bir madde miktarı çok sayıda molekül demektir [10].

Sadece polimer moleküllerinin sayısına değil aynı zamanda her bir polimer molekülünün boyutuna ve ağırlığına duyarlı olan ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenen ortalama molekül ağırlığına, kütlece-ortalama molekül ağırlığı denir. Bu ortalama ağırlık, büyük moleküllerin toplam polimer ağırlığının daha çoğunu oluşturduğu gerçeğine dayanır [11].

Viskozite yöntemiyle belirlenen ortalama molekül ağırlığına viskozite-ortalama molekül ağırlığı (M_v), sedimantasyon gibi yöntemlerle belirlenen ortalama molekül ağırlığına da z-ortalama molekül ağırlığı (M_z) denilmektedir.

2.5. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığı dağılım genişliğinin ölçüsü olarak heterojenlik indisi (HI) kavramı kullanırlar. Bu kütlece ortalama molekül ağırlığının, sayıca ortalama molekül ağırlığına oranıdır (HI=Mw/Mn). Heterojenlik indisi olarak bilinen bu oran polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı bir örnekte “1” sayısal değerini alır. Bu durumda Mn=Mw=Mz olur. Diğer polimerler için (çok dağılımlı) Mn<Mw<Mz şeklindedir. Çok dağılımlı polimer örneği için bir molekül ağırlığı dağılımı çizer ve anlatılan ortalama molekül ağırlıklarını grafik üzerinde işaretlersek ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, dağılımın yüksek molekül ağırlıklı kısmında ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ise dağılımın düşük molekül ağırlıklı kısmına yakın olur [12].



Şekil 2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı

Mw / Mn > 1 ise polimer örneği polidispers,
Mw / Mn = 1 ise polimer örneği monodisperstir.

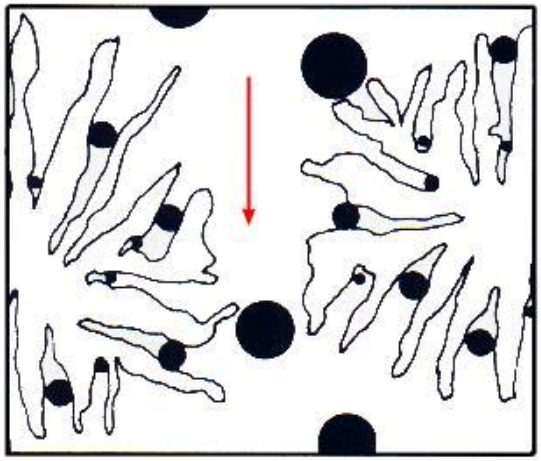
Molar ağırlık dağılımının dar olması polimerin bazı özelliklerini homojenleştirir. Örneğin polimerin sertliğini, uzamaya karşı direncini, ısıl ve kimyasal direncini artırır ve çözünürlüğünü azaltır. Bunun sebebi polimer kütlesi içinde bulunabilecek kısa zincirlerin plastikleştirici etkisi yaparak polimerin kristalinliğini azaltmasıdır. Tüm zincirler aynı boyda olursa bu etki olmayacak, polimer en iyi şekilde kristalleşecektir. Molar ağırlık dağılımı genişledikçe polimer örneğinin her türlü özelliği de heterojenleşecektir. Molar ağırlık dağılımı grafiğinde bir polimer örneğindeki polimer moleküllerinin gerçekte kaç tanesinin ortalama molekül ağırlığına sahip, kaçının daha ağır, kaçının daha hafif olduğu görülür [13].

2.6. Polimerlerin Karakterizasyonu:

2.6.1.Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) temelde polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Ayırma, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin

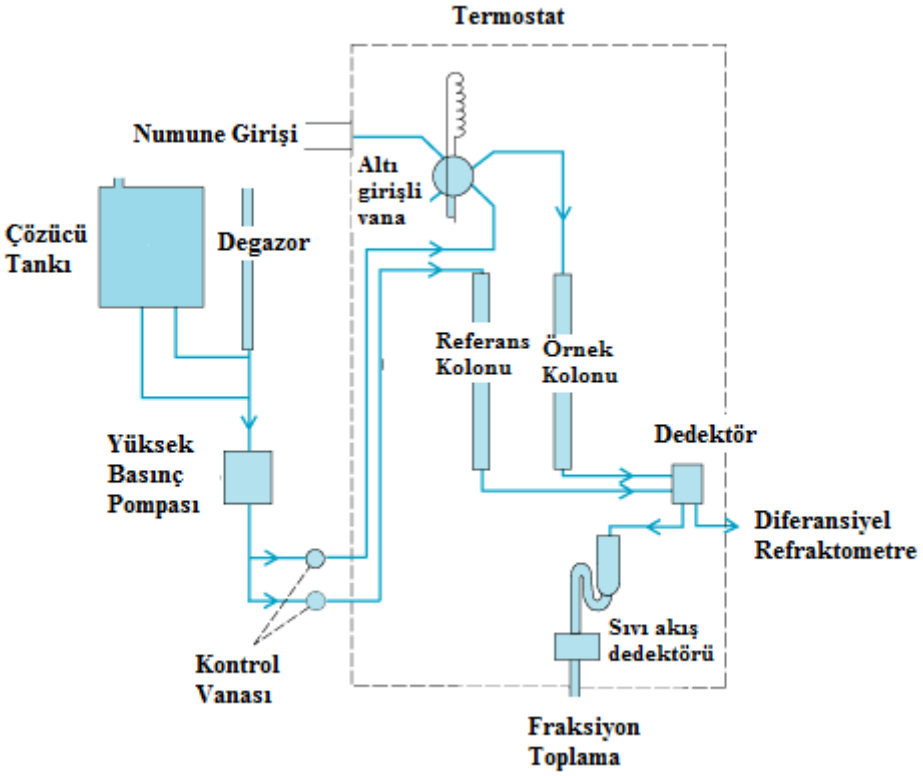
veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuş bir kolon üzerinden yapılır.



Şekil 2.5. Gözenekli Taneciklerin Kesit Görünümü

Moleküler eleme olarak da bilinen bu yöntem ile polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek polimer molekülleri gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, önce iri polimer molekülleri ayrılır. Uygulamada; polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş molekül kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için; $1x10^6$, $1x10^5$, $1x10^3$ ve 500 Å gözenek çaplı taneciklerin bulunduğu dört kolon serisi yeterlidir.

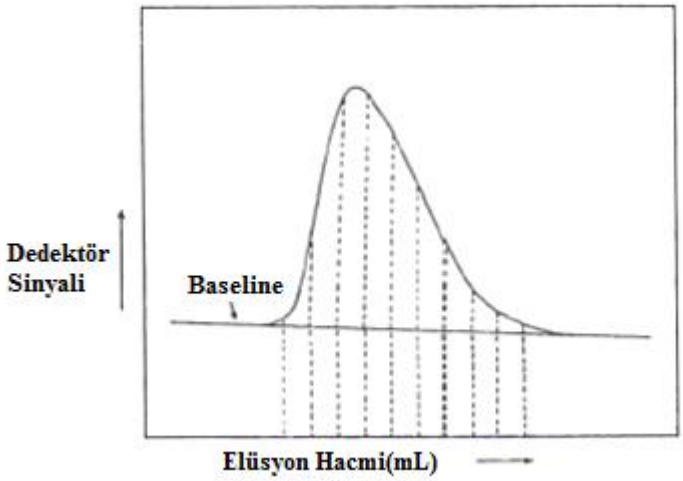
Kolon dolgu materyalleri çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Fakat en iyi oluşum çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle çapraz bağlanmış polistirenin kısmen katı tanecikleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir.



Şekil 2.6. GPC Kromotografisinin Sistematik Gösterimi

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin molekül kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak molekül kütlesi dağılım eğrisi çizilir [10].

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir **(Şekil 2.7)**.



Şekil 2.7. GPC Kromatogramı

Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinin en yaygın olarak kullanılanları; (a) birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem ve (b) ikincil kalibrasyon olarak adlandırılan evrensel kalibrasyon yöntemleridir.

Monodispers standart yöntemde, heterojenlik indeksi 1.1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlıktaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçerek alıkonulma hacimleri ölçülür ve V_r-logM (V_r: alıkonma hacmi, M:mol kütlesi) kalibrasyon grafiği hazırlanır. İncelenen örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur. Bu yöntemin en önemli dezavantajı standart olarak kullanılabilecek çok az sayıda monodispers polimer bulunması ve molekül kütlesi bulunacak polimerin kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimere benzer olma koşuludur. Günümüzde polistiren, polietilenglikol ve polimetilmetakrilat standart monodispers polimer olarak kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlanır. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısı ile ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu

varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V_r' ye karşılık log[η].M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangi bir standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Viskozite sayıları [η], bilinen tüm polimer çözeltilerine uygulanarak ilgili molekül ağırlığı dağılımlarının bulunmasında kullanılır.

2.6.2. Viskozite

Polimerik moleküllerin tane büyüklüğü viskozitelerini belirleyen faktördür. Polimerik molekül büyüklüğü polimerin kütlesine direkt yansır. Viskozite ölçümü polimerik türlerin kütle ve büyüklükleri hakkında çarpıcı sonuçlar verir. Viskozite ölçmek için kullanılan cihazların kolay uygulanabilirliği de bu metodu oldukça avantajlı kılar. İki tür yaygın olarak kullanılan viskozimetre olup, bunlar; Oswald ve Ubbelohde viskozitemetreleridir. Basitçe aletlerde sabit bir sıcaklık sağlayan banyo düzeneği ve kronometreli bir saat bulunur. Saatin amacı düşen ilk damla ile ikinci damla arasındaki zaman farkını bulup ortalama düşme sürelerinin hesaplanmasıdır. Sıvının viskozitesi sıcaklık değişimine duyarlıdır. Bu duyarlılıktan dolayı viskozite ölçümleri esnasında sabit bir sıcaklık sağlayan banyo sisteminin kullanılması sonuçları çok daha güvenilir yapacaktır.

2.6.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları Tg ve kristal erime sıcaklıkları Tm bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem Tg hem de Tm' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima Tg' nin üzerinde Tm' in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı Tm' de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı Tg' de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler

olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek Tg gerekse Tm' in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.

2.6.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

2.6.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

2.6.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne "termogravimetri" denir. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. TG analizi, azot atmosferi ya da argon atmosferi altında yapılır. Bunun nedeni, söz konusu atmosferlerde çalışılırken, oksidatif bozunma elimine edileceğinden, daha yüksek termal kararlılık sonuçları elde edilmesidir. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir foksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna "dinamik termogravimetri" ; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık

kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.6.4. Polimerik Maddelerin Spektroskopik Karakterizsyonu

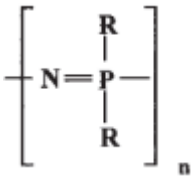
Spektroskopik metodlardan ilki NMR analizidir. En yaygın olarak proton NMR’ ı kullanılır. Bihassa kondenzasyon polimerizasyonlarında polimerizasyonun gerçekten oluşup oluşmadığı kesinlikle belirlenebilir. Diğer farklı çekirdek NMR’ ları kullanılsa da daha az duyarlı ve daha sınırlı sonuçlar vermektedir.

NMR yöntemi ile bir kopolimerde bulunan iki komponentin oranları bulunabilir. Ayrıca IR, Raman, , X-ışını fotoelektron spektroskopileri de polimerlerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır.

2.7. Polifosfazenler

Fosfazenler, yapılarında tekrarlayan –P=N- birimleri içeren, her bir fosfor atomunda iki yan grubun, (R) bağlı bulunduğu düşük molekül kütleli oligomerlerden yüksek molekül kütleli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli ve halkalı bileşiklerdir[14].

Ana zincir yapısı inorganik olan polifosfazenlerin; yan grupları organik, organometalik veya inorganik üniteler olabilir. Organik yan grup içeren bu polifosfazenler inorganik-organik makromoleküller olarak bilinen polimer sınıfının bir bölümüdür [15]. Polifosfazenler ya bir polimerin ana zincir yapısında ya da yan gruplarında Şekil 2.8’ de görülen iskelet yapısına sahip makromoleküllerdir.

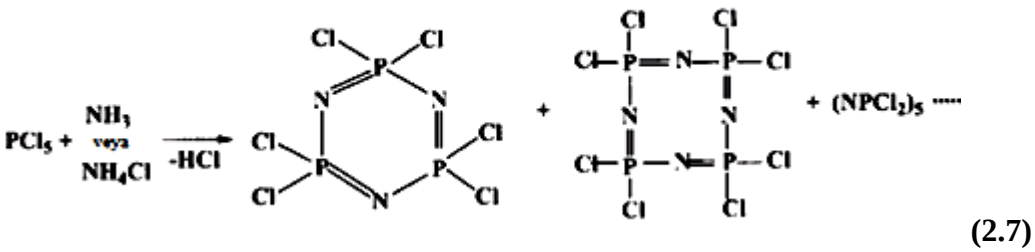


Şekil 2.8. Polifosfazenlerin Genel Molekül Yapısı

Her bir fosfazen makromolekülü 100 den 15000' e kadar veya daha fazla tekrar eden ünite (n) içerebilir. Bu da mevcut yan gruplara bağlı olarak molekül ağırlıklarının 2 milyondan 10 milyona kadar değişebileceği anlamına gelir. Fakat daha düşük molekül ağırlıklı polimerler mevcut olup, moleküler ağırlık sentez metoduna bağlı olarak dar veya geniş bir dağılımda olabilirler.

2.8. Polifosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Sentezlenen ilk fosfazen bileşiği, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda, 1834 yılında Liebg [16] ve Rose [17] tarafından elde edilen hekzaklorosiklotrifosfazendir. Ancak, kristallendirdikleri ve organik solventlerde çözünen bu bileşiğin yapısını tam olarak açıklayamamışlardır. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru Gerhardt [18], Laurent [19], Gladstone- Holmes [20] ve Wichelhaus [21] trimeri $(NPCl_2)_3$ izole ederek yapısını açıklamış ve mol kütlesini bulmuşlardır. Stokes [22-25], 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $N_3P_3Cl_6$ (**Şekil 2.9**) ve $N_4P_4Cl_8$ (**Şekil 2.10**) siklik yapılarını önermiş ve ayrıca $(NPCl_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden n=4, 5, 6 ve 7 bileşiklerini ayırmıştır (2.7).



(2.7)

Şekil 2.9 Trimer **Şekil 2.10** Tetramer

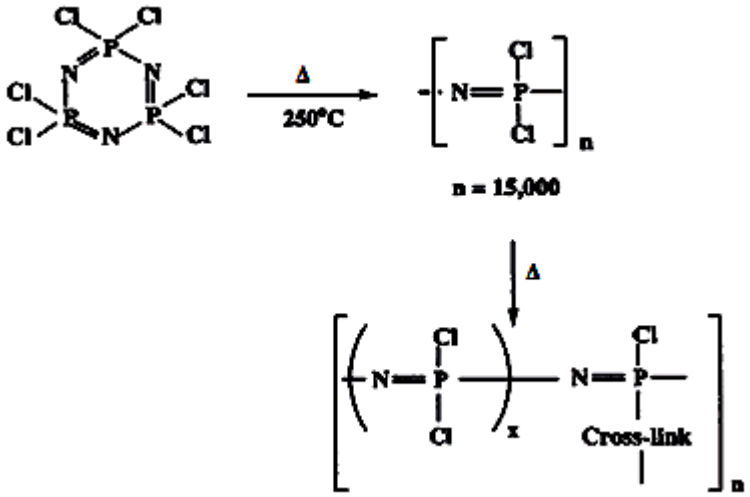
Bu türlerin polimerik formu ilk kez Stokes tarafından hazırlanmıştır. 1897 yılında Stokes hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve "inorganik kauçuk" olarak isimlendirilen elastomerik polimerlere dönüştüğünü bulmuştur [25]. Aynı zamanda elde ettiği bu inorganik kauçuğu tekrar ısıttığında trimer veya tetramere dönüştüğünü (depolimerizasyon) gösterebilmiştir. Çapraz bağ içeren bu polimer daha sonraki reaksiyonlarda kullanılamamıştır. Hidrolitik olarak karasız olan ve solventlerde şişen fakat çözünmeyen çapraz bağlı bu materyallerin geliştirilmesi; çözünebilen ve çapraz bağlı olmayan formlarının sentezine kadar beklemek zorunda kalmıştır.

Meyer, Lotmar ve Pankow [26] 1936 yılında x-ışınları difraksiyonu deneyleri ile bu materyalin Şekil 2.8' deki tekrar eden üniteleri içeren lineer polimerik zincirler olduğunu önerdiler. Fakat bu polimerlerin bilinen solventlerde çözünmemesi ve atmosferdeki hidrolitik karasızlığı bu materyallere olan ilgiyi azaltmıştır.

Allcock, Kugel ve Valan [27-29] 1960' lı yılların ortalarında yaptıkları çalışmalarla şu sonuçlara ulaşmışlardır.

i) İnorganik elastomerin hidrolitik kararsızlığı fosfor-klor bağlarının yüksek reaktivitesini gösterir. Bu reaktiviteden, yaralanılarak klor atomlarıyla organik gruplar yer değiştirebilir ve böylece hidrolitik kararlı türevleri elde edilebilir. Örneğin suya karşı tepkisiz organometalik bileşikler ile klor atomları yer değiştirirse polimer hidrolize dayanıklı ya da istemsiz hale getirilebilir. Bu şekilde halojenik polimere istenen özellikler yer değiştirme reaksiyonu ile verilebilir ve organik polimerler gibi geniş bir alanda kullanımı sağlanabilir. Fakat bu materyalin solventlerdeki çözünmezliği nedeniyle sübstitüsyon tamamlanamamıştır.

ii) Çözünmezlik ve şişme çapraz bağlı polimerlerin bir özelliğidir. Bu yüzden çapraz bağlı olmayan polimerlerin hazırlanmasına ihtiyaç vardır. Sıcaklık ve zamanın kontrolü, halkalı trimerin yüksek saflığı ve polimer dönüşümünün yaklaşık % 70' e ulaşmadan reaksiyonun sonlan dırılma-sıyla benzen, toluen veya tetrahidrafuran gibi organik solventlerde çözünebilen yüksek lineer polimerler elde edilmiştir. Fakat bu polimerlerin daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması çapraz bağlı türevlerin oluşumuna neden olabilmektedir (2.8).



(2.8)

iii) Çapraz bağlı olmayan poli(diklorofosfazen) uygun bir çözücüde çözündüğünde, iyi bir makromoleküler reaktif olarak davranmaktadır. Alkol veya fenollerin sodyum tuzları gibi organik nükleofiller ile veya primer ve sekonder aminlerle muamele edilerek, klor atomlarının tamamı polimer zinciri boyunca organik birimlerle yer değiştirebilmektedir.

iv) Farklı yan grupların varlığı ile türetilmiş polimerler ise hidrolitik kararlılık ve birçok kullanışlı özellikler sağlar. Bu polimerlerin ısıtma ve yüksek enerjili ışınlara karşı kararlı olduğu bulunmuştur. Çapraz bağlı olmayan polidiklorofosfazenin sentezi polifosfazen kimyasının gelişmesindeki en önemli ilk gelişmedir. Fosfor- klor bağlarının organik polimerlerdeki karbon hidrojen veya karbon klor bağlarına göre nükleofilik ataklar için daha reaktif olması bu polimerlerin önemini arttırmıştır.

2.9. Lineer Poliorganofosfazenlerin Elde Ediliş Yöntemleri:

Lineer poliorganofosfazenler farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Bunlar;

i. $(NPCl_2)_3$'ün halka açılma polimerizasyonu ve onu takip eden makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonları,

ii. Organometalik veya organo grubu bulunduran siklofosfazatrien'in halka açılma polimerizasyonu,

iii. Kondenzasyon reaksiyonları ile poliorganofosfazelerin sentezi,

iv. Organosübstitüe N-sililfosforanimin' in (Me_3SiN-PR_2Cl) organosübstitüe polimerler vermek üzere kondenzasyon polimerizasyonu

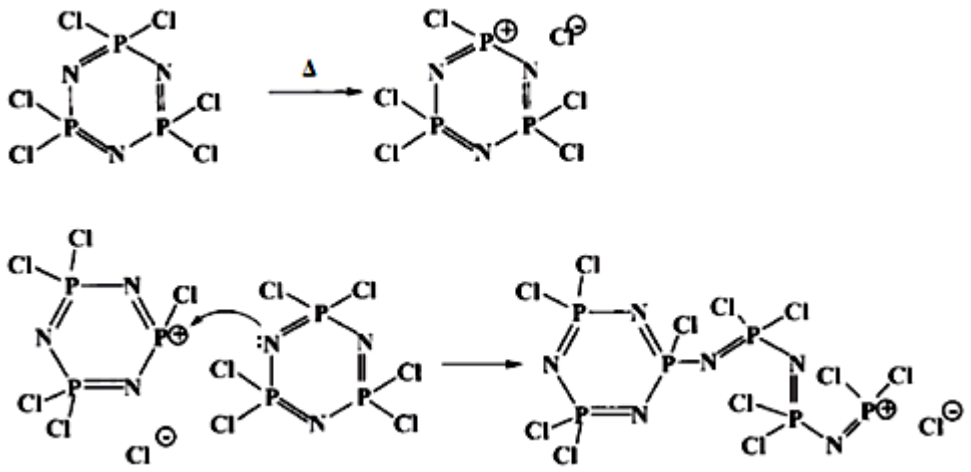
v. R_2PN_3 gibi organofosforazidlerin bozunma reaksiyonları

vi. Polifosfazen zincirlerinde var olan organik yan gruplar üzerinden yürütülen ikincil reaksiyonlar.

2.9.1. Halka Açılma Polimerizasyonu/Makromoleküler Sübstitüsyon Metodu:

Halka Açılma Polimerizasyonu: Hekzaklorosiklotrifosfazen endüstriyel ölçekte, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün klorobenzen gibi organik bir solventteki reaksiyonuyla elde edilir. Bu bileşik dikkatlice saflaştırılır. Atmosferik korozyondan iyice izole edilir ve eriyik fazda 210-250 °C aralığında polimerizasyona bırakılır [27-30].

Polimerleşmenin fosfordan klor atomunun ayrılması ve bunu takip eden katyonik zincir büyümesi seklinde gerçekleştiği düşünülmektedir (2.9).



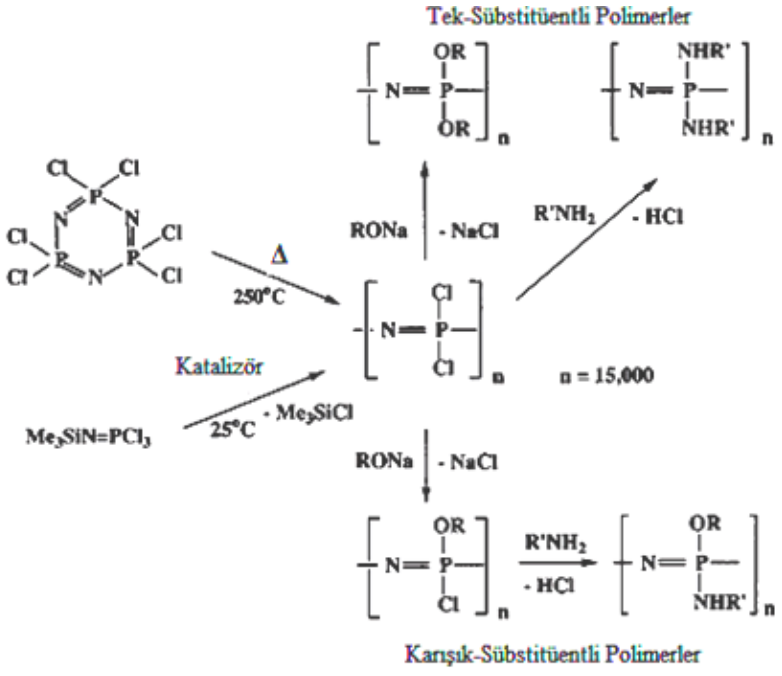
(2.9)

Dolayısıyla burada iki nokta çok önemlidir. Birincisi, polimerleşme işleminin başlaması için yapıdan ayrılacak olan halojen atomlarının halkada bulunması gerekmektedir. Bu nedenle bir, iki veya üç organik yan grup içeren halkalı bileşikler kolaylıkla polimerleşebilirken, altı organik yan grubun bulunduğu trimer bileşiklerinin, halka gerginliği nedeniyle inorganik yapısı kararsız hale gelmedikçe polimerleşemedikleri belirlenmiştir. Halkadaki gerginliğe karbon, sülfür gibi

heteroelementlerin veya *trans*-annüler organik veya organometalik yan grupların yapıda bulunması neden olmaktadır [31-32].

Birçok *spiro*-siklotrifosfazen bileşiklerinin ısıtıldıklarında polimerleşmeye karşı direnç gösterdikleri bilinmekle birlikte, eğer halka açılması gerçekleşirse, çapraz bağ içermeyen polimerlerin oluştuğu saptanmıştır [3] .

Makromoleküler Yer Değiştirme Reaksiyonları: Polidiklorofosfazen benzen, toluen ya da THF içersinde, nükleofiller ile hızla reaksiyona girebilmektedir. Bütün halojen atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi gerekmektedir. Çünkü yapıda kalan klor veya flor atomları polimerin kararsız olmasına neden olmaktadır. Bu demektir ki, 15000 tekrarlanan birimden meydana gelen bir polimer için 30000 halojen atomu yer değiştirmelidir. Eğer klor grupları ile yer değiştirecek grup trifloroetoksit, *n*-propiloksit veya metoksietoksietanol' ün sodyum tuzu gibi küçük yapılar ise her bir zincir boyunca bütün halojen atomlarının bu gruplar ile tamamen sübstitüsyonu mümkündür. Fakat gelen nükleofil dietilamin, sodyum-2-feniloksit gibi büyük gruplar ise sterik engellilikten dolayı bütün halojen atomlarının bu nükleofiller ile tamamen yer değiştiremedikleri belirlenmiştir. Bu gruplar genellikle bir halojen atomunun yerine geçebilir, diğer halojen atomları küçük ve daha reaktif olan alkoksit veya amin grupları ile yer değiştirirler ve sonuçta karışık sübstitüentli polimerler elde edilir [3] (2.10).



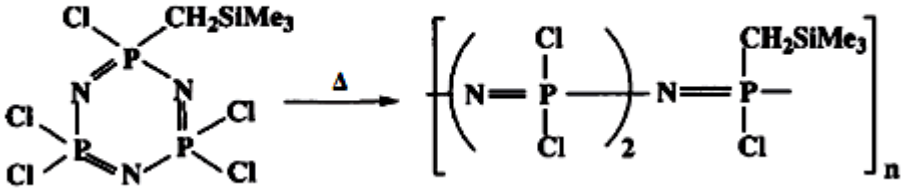
(2.10)

Poliflorofosfazenler, organometalik bileşikler veya Grignard reaktifleri gibi güçlü nükleofiller ile fosfor atomu üzerinden yer değiştirme reaksiyonları verebilirler. Örneğin poli[*bis*(fenil)fosfazen] sentezlenirken, poli(diklorofosfazen) kullanıldığında organometalik bileşikler, poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarının kırılmasına sebep olur. Bu da polimerleşme derecesini düşürür. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) kullanılabilmesine rağmen bu reaksiyon için daha çok poli(diflorofosfazen) tercih edilmektedir. Flor atomlarının elektronegatifliği fazla olduğu için fosfora bağlı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu giderir. Fosfor ile azot arasındaki bağ kuvvetlenir. Dolayısıyla organometalik bileşik bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilir [33-35].

Florlu fosfazen polimerleri, fosfazen polimerleri içerisinde oldukça önemli yer tutmaktadır. Poli(florofosfazen) bileşiği poli(diklorofosfazen)'e benzer şekilde hekzaflorofosfazenin termal polimerizasyonu ile elde edilebilmektedir.

2.9.2. Organometalik veya Organo Grubu Bulunduran Siklofosfazatrien'in Halka Açılma Polimerizasyonu

Alkil, aril veya organometalik grupların makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonları, polimer zincirlerinin bölünmesine neden olabileceği gibi tamamlanmayan halojen yer değiştirmelerine de sebebiyet verebilir. Kloro veya floro siklofosfazenler gibi küçük moleküller ile yapılan organometalik sübstitüsyon reaksiyonları, benzeri olan yüksek polimerlerin reaksiyonlarına oranla daha kolaydır. Yüksek polimerik durumdaki polifosfazen ile organometalik bir maddenin (örneğin organolityum) reaksiyonu sonucunda, fazla sayıda halojen ile organometalik madde yer değiştirme reaksiyonu verecek ve bu işlem oldukça verimsiz ve uzun bir metod olacaktır. Ancak halkalı yapıdaki trimere önce organometalik reaktifin takılması, ardından polimerizasyonun yapılması (2.11) hem verimi artıracak hem de yüksek polimer ile olan reaksiyona oranla çok daha kolay olmasını sağlayacaktır [36].



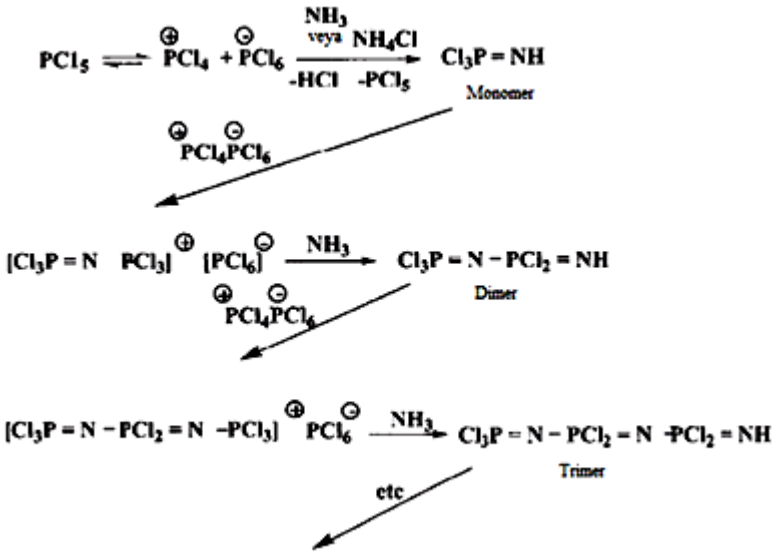
(2.11)

Bu metodun avantajlarının yanında bazı sınırlamaları da vardır. Örneğin, halkalı trimere bir ya da iki organik veya organometalik grubun bağlı olduğu türevlerin polimerizasyonu, $(NPCl_2)_3$ ya da $(NPF_2)_3$' nin polimerizasyonları kadar kolay olacaktır. Fakat tamamen sübstitüe olmuş trimerik yapının polimerizasyonu mümkün değildir. Örneğin altı tane metil grubunun bağlı olduğu trimer türevi ısıtıldığında tetramere dönüşür [37].

2.9.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Polidiklorofosfazen Sentezi

PCl_5 ile Amonyağın Kondenzasyonu:

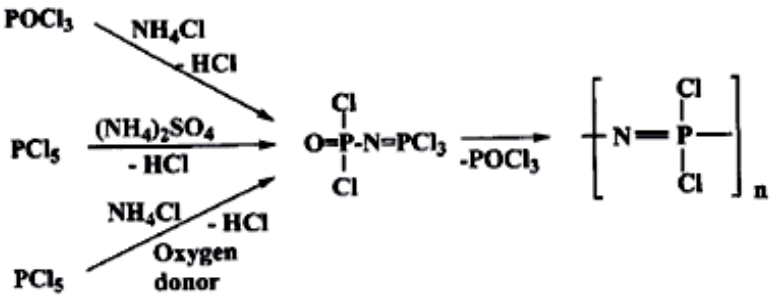
Fosforpentaklorür ile amonyak (veya amonyum klorür) arasındaki reaksiyon basamaklı bir biçimde ilerler ve hidrojen klorür' ün ortamdan elimine edilmesiyle monomer oluşur. Lineer dimer, trimer, tetramer oluşarak reaksiyon ilerler (2.12). Dimer oluşumundan sonra reaksiyonun herhangi bir basamağında halkalıklorofosfazen vermek üzere halkalaşma reaksiyonu meydana gelebilir. Pratikte belirli bir zincir uzunluğundan sonra zincirlerin daha fazla büyümesi daha düşük bir ihtimaldir. Bu proses nisbeten daha düşük moleküler ağırlıklı poli(diklorofosfazen) eldesi için kullanılabilmektedir [38-41].



(2.12)

$OCl_2PN=PCl_3$' ün kondenzasyonu:

De Jaeger ve arkadaşları $OCl_2PN=PCl_3$ monomerinin polimerizasyonu üzerine kapsamlı çalışmalar yürütmüştür [42-45]. Farklı yöntemlerle hazırladıkları monomerden 240-290 °C arasında ve atmosferik basınçta fosforilklorür, ($POCl_3$), ayrılması ile poli(diklorofosfazen) hazırlamışlardır (2.13). Bu metodun avantajı düşük maliyeti, dezavantajı ise moleküler ağırlık dağılımının geniş olması ve trimerden elde edilenlere göre daha düşük molekül ağırlığında polimerler sentezlenmesidir. Yine de bu proses ticari olarak kullanılmaktadır.



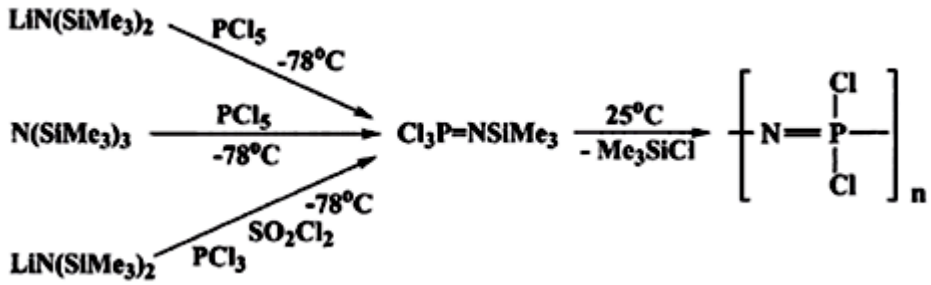
(2.13)

N-Sililfosforanimin' in ($Me_3SiN=PCl3$) Yaşayan Katyonik Polimerizasyonu:

Poli(diklorofosfazen) sentezlemek üzere, Allcock ve arkadaşları tarafından geliştirilen en yeni kondenzasyon reaksiyonu; N-Sililfosforanimin monomerinin oda sıcaklığında, başlatıcı olarak çok az miktarda lewis asitlerinin kullanıldığı kütle (bulk) veya çözelti polimerizasyonudur [46-49]. Bu proses çok dar molekül ağırlık

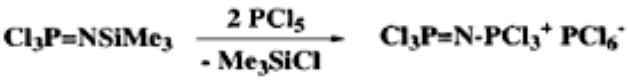
dağılımına sahip polimerlerin sentezine olanak sağlarken, moleküler ağırlığın kontrolü de monomer/ başlatıcı oranını değiştirerek kontrol edilebilmektedir. Bu proses ayrıca polifosfazenlerin organik polimerler veya silikonlar ile blok ve tarak kopolimerlerinin sentezine olanak sağlamaktadır. Fakat maliyetinin yüksek olması ticari düzeyde üretimini engellemektedir.

Bu monomer 2.14' de gösterilen üç yöntemle sentezlenmekle birlikte polimerizasyon, reaksiyonu 2.15, 2.16 ve 2.17' deki mekanizma üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir.



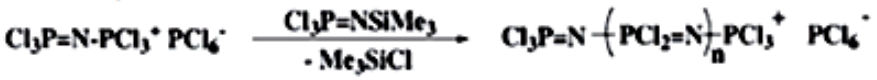
(2.14)

Başlama



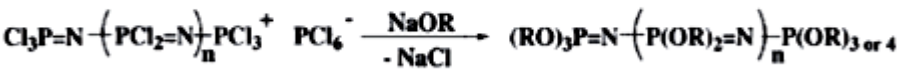
(2.15)

Zincir Büyümesi



(2.16)

Halojen değiştirme



(2.17)

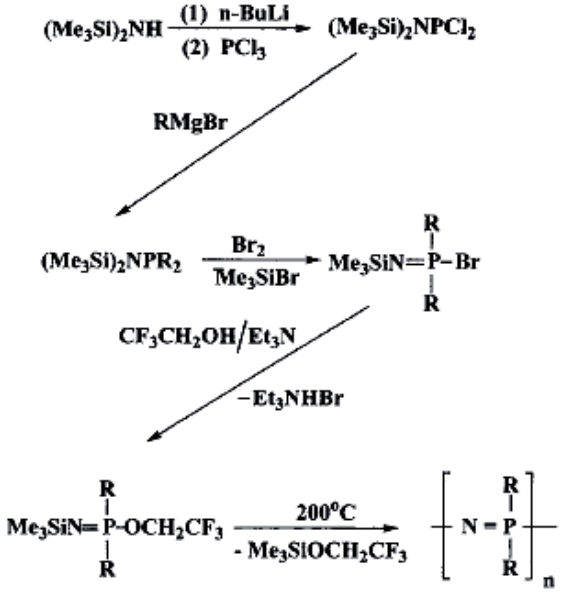
Yaşayan (living) katyonik zincir sonları, fonsiyonel bir yan grup içeren fosforanimin eklenmesiyle sonlandırılabilir veya yaşayan katyonik zincirler blok, graft ve tarak kopolimerlerin eldesinde kullanılabilir.

2.9.4. Organik Sübstitüe Fosforaniminlerin Kondenzasyon Polimerizasyonu

Yaşayan katyonik polimerizasyon poli(organofosfazen)' lerin doğrudan sentezinde kullanılabilir. $Me_3SiN=PCl_2R$ veya $Me_3SiN=PClR_2$ gibi N-sililfosforaniminler lewis asit başlatıcısı varlığında, $(NPClR)_n$ ve $(NPR_2)_n$ türü polimerler elde edilebilir [46,48,50,51]. Her bir fosfor atomunda bir klor ve bir organik grup bulunduran polimerler $(NPClR)_n$ organik nükleofiller ile tamamen organo-sübstitüe türevlere dönüştürülebilir.

İlk organofosfaranimin polimerizasyonu 1977' de Flindt, Rose ve Marsmann tarafından yapılmıştır [52,53]. Trifloroetoksi-sübstitüe monomer, $Me_3SiN=P(OCH_2CF_3)_3$, 200 °C' de yapıdan $Me_3SiOCH_2CF_3$ ayrılması ile $[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$ polimerini oluşturmuştur. Bu proses daha sonra Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından, anyonik başlatıcı olarak Bu_4NF kullanılırak aynı monomer ile daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi geliştirildi [54-56].

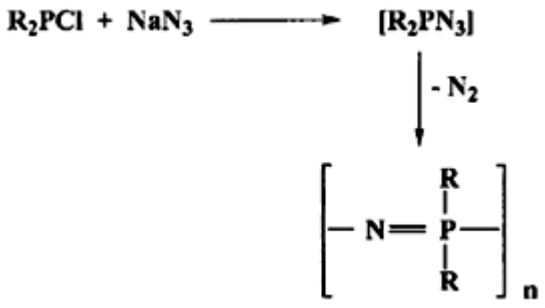
Wisian-Neilson, Neilson ve ardaşları birçok trifloroetoksi sübstitüe N-sililfosforaniminleri, 200 °C de kapalı bir sistemde ısıtarak yüksek polimerlere dönüştürdüler [57-60] (2.18). Bu dönüşümlerin belki de en önemlisi $(NPMe_2)_n$, $(NPEt_2)_n$, $(NPPr_2)_n$ ve özellikle de $(NPMePh)_n$ dir. Çünkü bu poliorganofosfazenlerin $(NPCl_2)_n$ veya $(NPF_2)_n$' in makromoleküler sübstitüsyonu ile hazırlanması zor veya imkansızdır.



(2.18)

2.9.5. Azid Kondenzasyon Prosesleri:

Kondenzasyon sentezlerinin bir alternatifi de organofosforazidlerin dekompozisyonudur. Bu metod ilk kez Haber ve arkadaşları tarafından 1960' lı yıllarda kullanılmıştır [61]. Bir solüsyon içerisinde, organofosforazid yapısından N_2 ayrılmasıyla birlikte ya siklik bir fosfazen veya bir polimer doğrudan elde edilebilmektedir (2.19).



(2.19)

Matyjaszewski ve arkadaşları bu metodu diğer yöntemlerle eldesi zor olan $(NPPh_2)_n$ ve $[NP(Ph)(p\text{-}MePh)]_n$ polimerlerinin eldesinde kullanmışlardır [62].

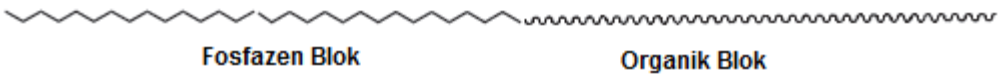
Fakat fosforazidler potansiyel patlayıcı maddeler olup, solüsyon içerisinde hazırlanıp kullanılmalıdırlar.

2.9.6.İkincil Makromoleküler sübstitüsyonlar:

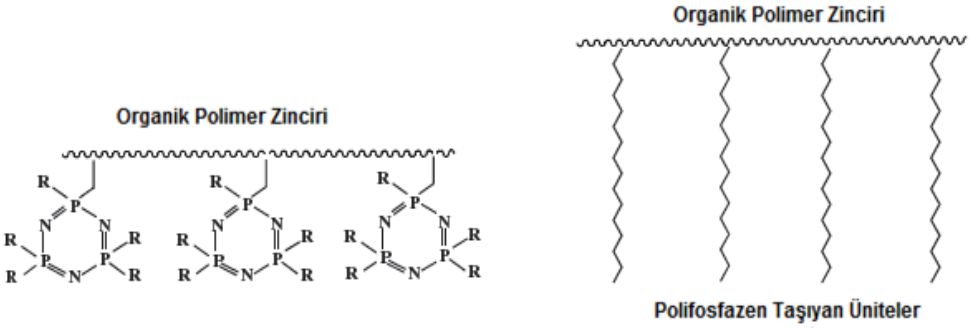
Primer sübstitüsyon reaksiyonlarıyla elde edilen organofosfozen polimerler üzerindeki modifikasyon reaksiyonları ikincil reaksiyonlarla başarılmıştır. Örneğin poli(difenoksifosfazen) üzerindeki aril halkaları, sülfür trioksitle [63] veya sülfirik asitle [64] sülfolanabilmekte veya nitratlandıktan sonra amino türevlerine indirgenebilmektedir [65]. Bromofenoksi yan gruplu polimerler lityumlandıktan sonra, lityum üniteleri fosfin [66], organosilikon [67], organometalik [68] veya karboksilik asit birimlerine dönüştürülebilmektedir. Bu türden ikincil reaksiyonlar, biyomedikal uygulamalarda kullanılan polimerlerin hazırlanmasında ve aşı (graft) polimer reaksiyonlarında geniş ölçüde kullanılmaktadır.

2.10. Polifosfazen Yapıları

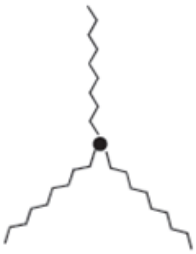
Lineer polifosfazenler (**Şekil 2.8**) en çok bilinen polifosfazen yapısı olmakla birlikte, farklı polifosfazen yapıları da mevcuttur. Yüksek molekül ağırlıklı klasik lineer polifosfazenler daha çok halka açılma polimerizasyonu ve onu takiben makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonları ile hazırlanmaktadır [27-29,69]. Son zamanlarda bu metoda yaşayan katyonik kondenzasyon reaksiyonları da eklenmiştir [46-50, 69-87]. Bu metod organik makromoleküller ile di-blok, tri-blok kopolimer (**Şekil 2.11**) ve tarak (comp) (**Şeki 2.12**), yıldız (**Şekil 2.13**), ve dendritik yapıların (**Şekil 2.14**) sentezine olanak sağlar. Organik ana zincirli siklofosfazen halkalarını taşıyan tarak yapılarını; katılma polimerizasyonunun dışında halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) teknikleri [88-99] ve azid kenetlenme reaksiyonları ile de hazırlamak mümkündür [5,100,101]. Buna ek olarak fosfazen halkalarının organik bağlayıcı gruplar tarafından siklolineer (**Şekil 2.15**) veya siklomatris (**Şekil 2.16**) materyallere dönüştürüldüğü polimerler de bilinmektedir [102,103].



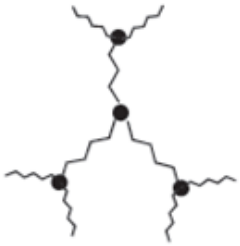
Şekil 2.11. Blok Kopolimer



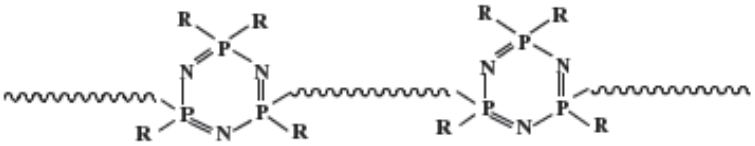
Şekil 2.12. Tarak Tipi Polifosfazenler



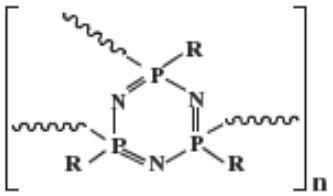
Şekil 2.13. Yıldız Polimerler



Şekil 2.14. Dendrimer Polimerler



Şekil 2.15. Siklolineer Polimerler



Şekil 2.16. Siklomatris Polimerler

2.11. Hibrit Sistemler

Fosfazenler ile klasik organik polimerlerin veya poliorganosiloksanların spesifik özelliklerinin birleştirilmesi için bir çok hibritleşme metodu mevcuttur [8]. Hibrit sistemler, maliyeti düşürme gibi avantajların yanında materyale alev geciktirme, suyu uzaklaştırma, biyolojik ajanların bağlanmasını kolaylaştırma gibi birçok özellik de kazandırmaktadır. Hibriditasyon çeşitli yöntemlerle yapılabilir.

i) Blok kopolimerler yaşayan katyonik polimerizasyon yönteminde uç guplarının fonksiyonlandırılmasıyla sentezlenebilir.

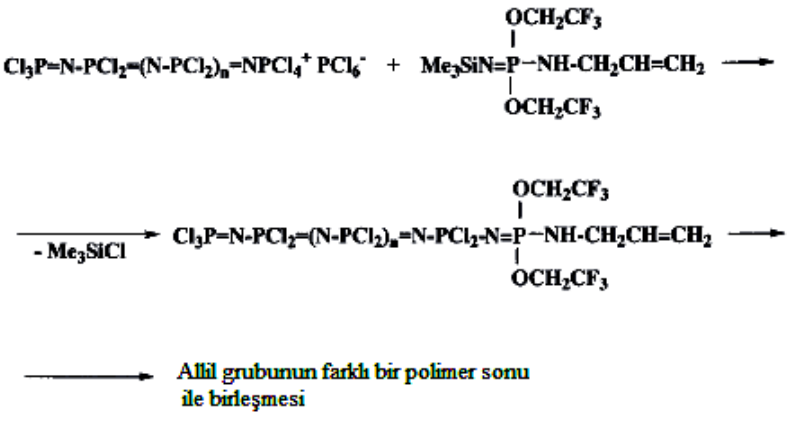
ii) Polifosfazenler zincir uçlarında; vinil, allil veya norbornenil grupları ile etkileştirilip ardından doymamış organik momomerler ile polifosfazen yan zincirleri taşıyan organik polimerleri (tarak veya aşı kopolimer) vermek üzere polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir.

iii) Küçük moleküllü fosfazen halkaları, vinil, allil veya norbornenil yan üniteleri ile fonksiyonlandırılıp, siklofosfazen yan gruplu organik polimerler vermek üzere polimerleştirilebilir.

iv) Fosfazen halkaları polimer veya oligomer bağlantı birimleri ile siklolineer veya siklomatris materyaller oluşturabilir.

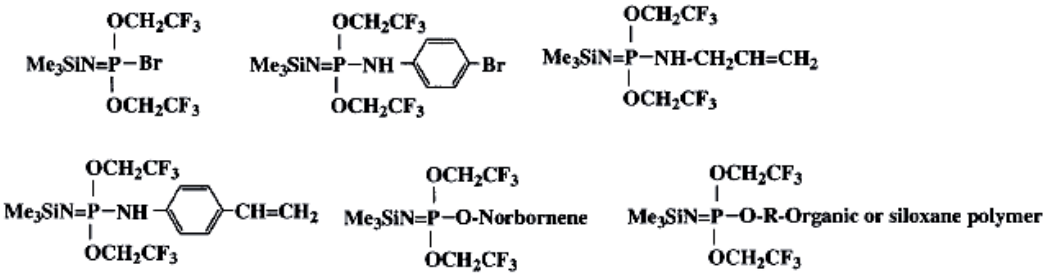
2.11.1. Blok Kopolimerler

N-sililfosforanimin monomerlerinin, PCl_5 gibi bir katyonik başlatıcı varlığında polimerizasyonu sonucu oluşan yaşayan makromoleküller, fonsiyonel gruplu fosforanimin sonlandırıcıları ile reaksiyon vermektedir (2.20).



. **(2.20)**

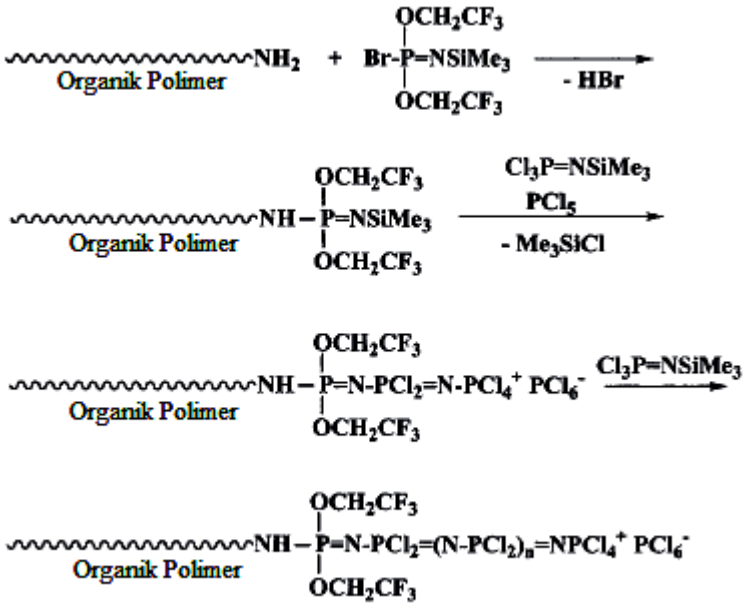
Fonksiyonel gruplu fosforanimin bileşikleri (**Şekil 2.17**), hem yaşayan katyonik polimer için bir sonlandırıcı, hem de başka bir monomerin polimerizasyonuna neden olan bir makro başlatıcıdırlar. Sonlandırıcılar ve başlatıcılar $Me_3SiN=PR_2R^1$ genel formülüne sahip olup, R, trifloretoksi gibi reaktif olmayan organik grup ve R^1 ise fonksiyonellik taşıyan bir birimdir. Fonksiyonel grup vinil, allil, norbornenil grupları veya fosfazeni diğer bir makromoleküle birleştirebilecek bazı üniteler olabilmektedir [71, 73, 77, 79].



Şekil 2.17 Fonsiyonel Gruplu Fosforanimin Bileşikleri

Polifosfazen zincirindeki klor atomları polimerin zincir sonlandırma basamağından önce rektif olmayan organik ünitelerle yer değiştirmelidir. Ayrıca, başlatıcı PCl_5' in monomere olan oranına bağlı olarak sonlanmamış polifosfazenler yaşayan bir veya iki zincir ucuna sahip olabilir. Böylece sonlanma proseslerinde bir veya her iki ucu reaktif olan polimer zinciri ile farklı bir polimer uygun bir bağlanma ile diblok veya triblok kopolimerleri oluşturabilir.

Ayrıca, seçilen başlatıcı moleküller, organik bir polimerin zincir sonu ile birleşir ve polidiklorofosfazen zincilerini büyütmede bir makrobaşlatıcı olarak da kullanılabilir (2.21).

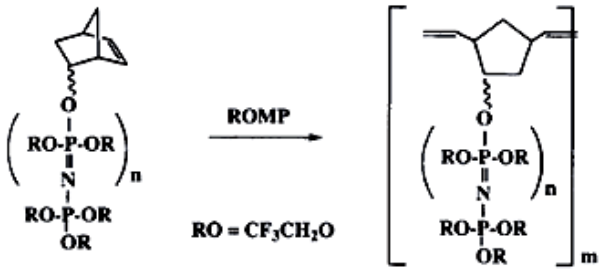


(2.21)

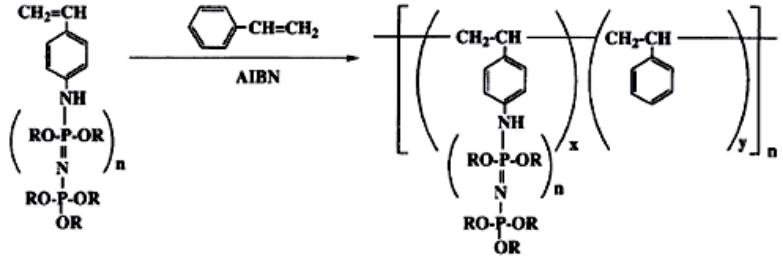
Hidrofobik ve hidrofilik bloklar gibi farkı karakteristikte segmentler içeren blok kopolimerler, faz ayırma katı sistemleri (phase-separated solid systems) oluşturabilir veya sulu ortamda misel veya vezikül (kese) olarak kullanılabilir. Her polimer bloğunun uzunluğu kontrol edilerek, bu sistemler vasıtasıyla sınırsız özellikler sağlanabilir.

2.11.2. Tarak ve Graft (Aşı) Kopolimerler

Tarak veya graft kopolimerler, polifosfazen zincirlerinin sonuna kovalent olarak bağlanmış vinil, allil veya norbornenil gruplarının polimerizasyonu ile elde edilebilir [91]. Bu gruplardan her hangi birini içeren bir fosforanimin tarafından yaşayan polifosfazen zincirinin sonlandırılmasıyla bu başarılabilir. Tarak kopolimerler fonksiyonel grupların halka açılma polimerizasyonu (ROMP), Ring opening Metathess polymerization), (2.22) veya serbest radikal polimerizasyonundan (2.23) üretilebilir. Organik monomerler ile kopolimerizasyon graft kopolimerleri de verebilir. Polifosfazen aşılı organik polimerler veya organik polimer aşılı polifosfazenler, her iki tüdeki polimer karışımının fotolizi veya radyolizi ile de elde edilebilir [104].



(2.22)



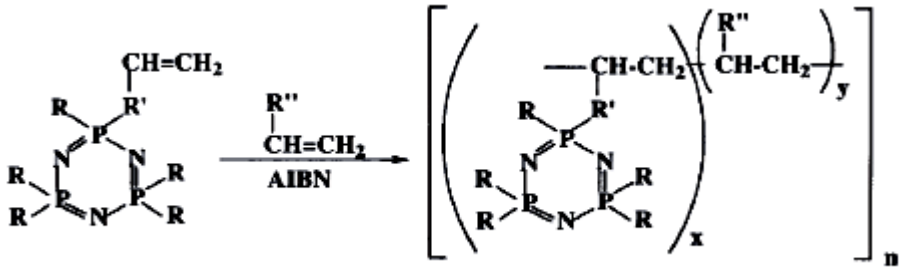
(2.23)

2.11.3. Organik Polimerlerde Yan Grup Olarak Bulunan Siklofosfazen Bileşikleri

Siklotrifosfazen, ısıl dayanıklılığı ve alev geciktiriciliği olan, kararlı bir bileşiktir. Bu yüzden küçük moleküllü fosfazen içeren organik polimerler, fosfazen içermeyen benzerlerine göre daha düşük alevlenme özelliğine sahiptir. Aleve dirençli Rayon, (selülozdan yapılmış) organik polimer fiberlerine alkoksisiklofosfazenlerin fiziksel olarak katılmasıyla elde edilir [105]. Fakat birçok uygulamada fosfazen halkalarının organik polimer zincirlerine kovalent olarak bağlandığı polimerler daha kullanışlıdır. Çünkü alev geciktirici küçük fosfazen moleküllerinin organik polimer fiberlerine fiziksel etkileşimlerle bağlı olduğu materyallerde belli bir zaman sonra bu küçük moleküllerin difüzyon ile uzaklaşması söz konusu olmaktadır.

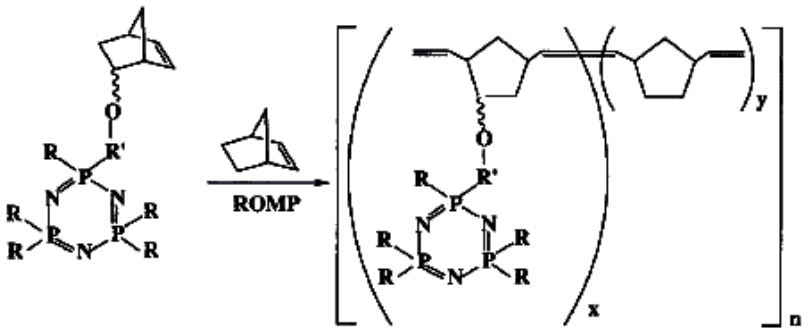
Fosfazen halkalarının organik polimerlere yan grup olarak bağlandığı hibrit polimerler üç yöntemlerle sentezlenmektedir:

i) Birinci yöntemde; vinil veya allil grubunun bağlı olduğu siklofosfazen monomerleri sentezlenerek, radikalik polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir [4,106-108] (2.24).



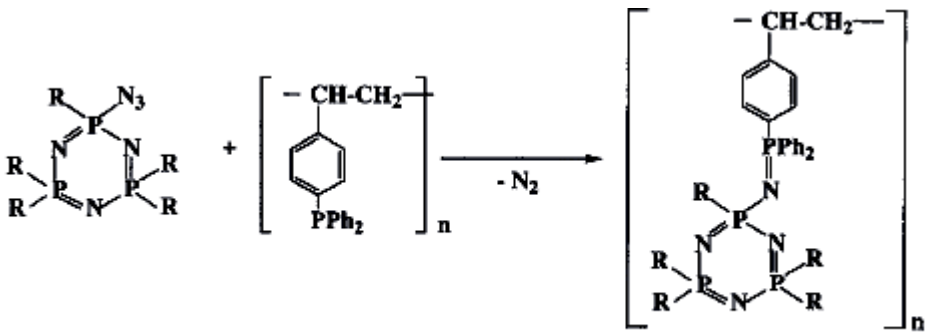
(2.24)

ii) İkinci yöntem; organik grupların sübstitüent olarak bulunduğu fosfazen bileşiğindeki doymamış organik halkaların halka açılma polimerleşmesidir. Örneğin norbornenil grupları fosfazen halkalarına bağlanarak (2.25) norbornen ve ROMP başlatıcıları varlığında polimerleşme veya kopolimerleşme gerçekleştirilmiştir [88,89] .



(2.25)

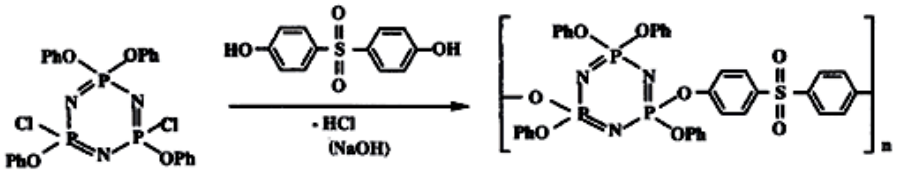
iii) Üçüncü yöntem ise; aril halkasının para konumunda difenilfosfin birimlerini taşıyan polistiren molekülü ile monoazido-penta-organo-siklofosfazen bileşiği arasındaki reaksiyondur [5] (2.26).



(2.26)

2.11.4. Siklolineer Kopolimerler

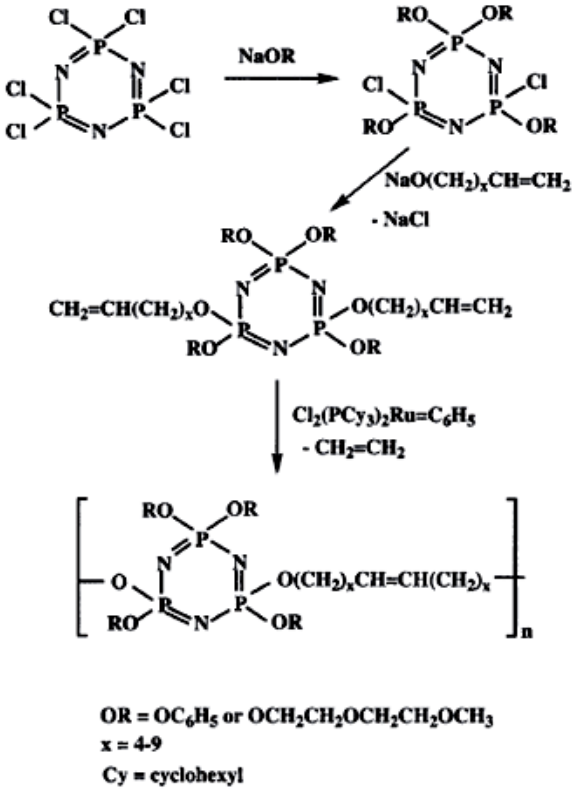
Siklolineer türler (**Şekil 2.15**) sadece iki fonksiyonlu yan grup içeren trimerik (veya tetramerik) fosfazenlerin, diol veya diamin gibi yine difonksiyonlu organik bir zincir ile reaksiyonu sonucu elde edilebilir (2.27).



(2.27)

Bu yöntemin zorluğu siklofosfazen üzerinde sadece iki klor atomu bulunan türevin temini ve iki monomerin tam 1:1 oranında temin edilebilmesinin zorluğudur. Bunlardan herhangi birinde başarısız olunması çapraz bağlanmaya (üç veya daha fazla klor atomlu yapının varlığı) veya düşük moleküler ağırlıklı oligomerlere (monomerlerden birinin çok az miktarda da olsa fazlalığı) neden olmaktadır.

Daha yeni ve alternatif bir yaklaşım; uçlarında olefinik gruplar olan iki non-geminal alkoksi zincirli bir siklofosfazen sentezleyip, bu bileşiklerden organometalik asiklik dien metatez (ADMET) katalizörleri varlığında etilen gruplarının ayrılması ve siklolineer bir polimer oluşmasıdır [109,110]. Genelde bu metodla, dehidrojenasyon tekniğine göre daha uzun zincirler elde edilmektedir (2.28).



(2.28)

2.11.5. Siklomatris Kopolimerler

Eğer bir siklofosfazen öncü molekülü ikiden daha fazla reaktif birime (örneğin klor atomları) sahip olursa diamin veya dialkoksitlerle bağlanma reaksiyonları, lineer bir zincir yerine üç boyutlu bir yapı meydana getirmektedir. Siklomatris polimerler (**Şekil 2.16**) olarak bilinen bu materyaller lineer polimerler ve seramikler arasında bir yapı iskeleti olup, materyal biliminde önemli bir yer tutmaktadır.

2.11.6. Fosfazen Türevli İnorganik Seramikler

Seramik türü materyaller, organik zincirli üniteler içermeyen siklik veya yüksek polimerik aminofosfazenlerin pirolizi ile hazırlanabilmektedir. Hem amino hem borazin yan grupları içeren polifosfazenlerin pirolizi ile fosfor-azot-bor seramikleri elde edilmiştir [111,112].

2.11.7. Kompozitler Aracılığı ile Hibrit Sistemler

Organik polimerlerin polifosfazenlere bağlanması yoluyla hibrit polimerlerin oluşturulması yaygın olarak kullanılan bir yoldur. Kimya biliminden çok materyal biliminin dikkatini çeken bir diğer yaklaşım ise; iki polimerin katı halde karıştırılması yoluyla hibrit sistemlerin elde edilmesidir. Bunu gerçekleştirmek için iki yol vardır. Birincisinde, iki polimer mekanik olarak veya solüsyonları birleştirilip ardından çözücülerin uzaklaştırılmasıyla birleştirilir. Bunlar polimer karışımı veya polimer alaşımı olarak adlandırılır. İkinci yaklaşımda, iki polimer bir araya getirilir, daha sonra biri veya her ikisi çapraz bağlanarak zincirlerin birbirinden ayrılması veya faz ayrılması engellenir. Pratikte çapraz bağlı polifosfazenin ikinci bir monomer tarafından şişirilmesi ve ardından ikinci bileşenin polimerizasyonu sonucu çapraz bağlanmasıyla ikinci elde etme yolu başarılmıştır. Bu tür hibrit sistemleri ‘’interpenetrating poymer networks’’(IPNs), (birbirine nüfus etmiş polimer ağ yapıları) olarak adlandırılır [113].

2.12. Polifosfazenlerin Kullanım alanları

Polifosfazenlerde sadece bir kaç farklı ana zincir şekli bulunmasına rağmen, sentez yöntemine bağlı olarak, yan gruplarının çeşitlendirilebilmesi ve bunun sonucunda farklı özelliklere sahip materyallerin elde edilebilmesi onları önemli kılar. Bu şekilde polimerlere elastomerlerden camlara, suda çözünebilir polimerlerden hidrofobik polimerlere, bioinert materyallerden bioaktif materyallere ve iletkenlerden elektriksel izolatörlere, metal-katyon taşıyan membranlardan proton iletken membranlara kadar çeşitli özellikler kazandırılabilmektedir [38,114,115].

İzolatör olarak kullanımı:

Bu tür polimerler küçük hacimli metoksi, etoksi, propiloksi, bütoksi ve metoksietoksi gibi esnek organik yan gruplar içerir. Polimer zincirinin bu gruplarla karışık sübstitüe edilmesiyle zincir içi düzenlenme artırılmakta daha çok serbest hacim sağlanmakta ve makromoleküler düzenlenmeye yardımcı olunmaktadır. Hazırlanmalarında genellikle organik eterlerin sodyum tuzu karışımlarının

polidiklorofosfazen ile sübstitüsyon reaksiyonu kullanılmaktadır. Bu polimerlerin çok düşük sıcaklıklarda bile esnek olmaları hidrokarbon türü çözücülere, yağlara, hidrolitik sıvılara karşı dayanıklılıkları ve yanmazlıklarından dolayı otomotiv uygulamalarında oldukça sık kullanılmaktadır.

Biyomedikal madde olarak kullanımı:

Farklı organik grupların polifosfazen zincirine yerleştirilmesiyle istenilen biyomedikal özelliğe sahip malzemeler yapılabilmektedir. Fluoroalkoksi ve ariloksi türevleri hayvanlar üzerinde yapay organ olarak denenmiş ve her hangi bir uyumsuzluğa rastlanmamıştır [116].

Anti-tümör aktiviteye sahip en iyi bilinen bileşik cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ kompleksidir ve suda kolaylıkla çözünebilmektedir. Her ilacın olduğu gibi bu ilacın da yan etkileri olup, böbreklere zarar vermektedir. Bir takım çalışmalar ile bu zararlı yönü ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Buradaki amonyak kompleksinin, bir fosfazen polimeri üzerine takılarak (poli[bis(metilamino)fosfazen]) çalışmaları da yapılmıştır [117]. $PtCl_2$ ile koordinasyon bileşiği vermiş halde, bu kompleksin anti-tümörik etki gösterdiği saptanmıştır ve üzerinde çalışmalar halen devam etmektedir.

Polifosfazenlerin biyomedikal madde olarak kullanılan diğer anorganik polimerlere göre üstün taraflarından biri de vücut sıvılarında (pH=7.5) hidroliz sonucu vücut için zehirli olmayan küçük moleküllere parçalanmalarıdır. Etanol, amonyak ve fosforik asit gibi parçalanma ürünleri metabolizasyon veya boşaltım yoluyla uzaklaştırılır.

Tekstil ipleri veya fiber uygulamalarında:

İyi tekstil fiberleri veya film formundaki polimerler oda sıcaklığının altındaki bir Tg ile mikrokristalinite, dayanıklılık, şeffaflık ve bazen erime ile fabrikasyona uygun olmalıdır. Klasik organik polimerler bu ihtiyaçlara cevap verebilmektedir. Polifosfazenlerin karışık sübstitüe edilmiş türleri kristalin özellik göstermesine rağmen, tek tip sübstitüe polifosfazenler mikrokristalinite özelliği gösterirler

(-OCH_2CF_3, -OPh,). Bahsedilen bu tek tip sübstitüe polifosfazenlerin çoğu film veya fiber formunda fabrikasyona oldukça uygundur.

İyon İletken Membran Olarak kullanımı:

İyon iletken polimerler, enerji depolama (şarj edilebilir bataryalar), enerji üretme (yakıt hücresi membranları ve güneş pilleri) ve kondansatörlerde kullanılmaktadır. İlgi duyulan iki tip iyonik iletken polimer membran vardır. Bunlardan birincisi; lityumtriflat veya lityum perklorat gibi alkali metal tuzlarını çözen ve bir elektriksel potansiyel altında göçlerine izin veren polimerler. İkincisi ise proton taşıyan polimerik membranlardır. Bunlar sülfonik asit fonksiyonel grupları gibi asidik üniteler içerir ve iletkenlik, membran boyunca protonların bir asit ünitesinden diğerine sıçraması veya difüzyonu ile gerçekleşir. Birinci tip polimerler şarj edilebilir lityum bataryalarda elektrolit olarak kullanılırken, ikinci tip polimerler proton iletken membran olarak, yakıt hücrelerinin önemli bir bileşenini oluştururlar.

Değişik polifosfazen türevleri, enerji depolamada [118-142] ve enerji üretim uygulamalarında da [134-142] kullanılmıştır. Bu çalışmaların merkezinde bulunan lineer yüksek polimer $[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)]_n$, (MEEP), lityumtriflat gibi birçok alkali metal tuzları için mükemmel bir çözücüdür. Esnek yan zinciri ve yan grup üzerindeki eterik bağları ile bu katı veya zamksı polimer solüsyonu Li^+ iyonlarını taşıyabilmektedir. Bu polimerler lityum bataryalarda poli(etilenoksit) gibi genel standartlardan daha iyi elektrolittir. Fakat iyonik iletkenlikleri ticari lityum bataryalarda kullanılan yanıcı organik likid elektrolitlerden on kat daha düşüktür.

MEEP, 10^{-5}-10^{-4} S/cm aralığında iletkenliği ile lityum iyon iletken membran olarak kullanılabilir olmasına rağmen; çok küçük miktarlarda propilen karbonat gibi solventler eklendiğinde iletkenliğinin 10^{-3} S/cm' e kadar yükselebildiği görülmüştür. Bu elektrolitler fosfazensiz benzerlerinden daha güvenlidir. Primer lityum deniz suyu bataryalarında (lithium–seawater primary batteries) polifosfazenlerin solid polimer eletrolit olarak dizaynı ve sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Böyle bir elektrolit, lityum iyonlarını lityum anottan deniz suyuna taşırken; metalik lityum anot ile reaksiyon vermek üzere suyun karşı yönde difüzyonunu da önlemelidir. Bu amaçla

Allcock H. R. ve arkadaşları tarak modeli polinorbornen/fosfazen hibrit polimerler üzerine (2.25) çalışmalar yürütmüşlerdir.

Proton-iletken membranlar hem sülfonik asit, fosfonik asit veya sülfonimid fonksiyonel gruplu ariloksi sübstitüe klasik lineer polifosfazenlerden hem de aynı fonksiyonel gruplu ariloksi siklofosfazen halkaları taşıyan polinorbornenler ile hazırlanmıştır [134-142]. Sentezlenen polimerler iyi proton iletkenlik göstermesine rağmen doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) kullanımının hidrojen yakıt hücrelerinde kullanımından daha uygun olduğu belirlenmiştir. Anottan katoda metanol geçirgenliğinin Nafion' dan yapılan geleneksel membranlardan 10 kat daha düşük olduğu ve böylece cep telefonu, laptop gibi küçük aletlerde kullanımının daha yüksek verimlilik getireceği düşünülmektedir.

3. KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

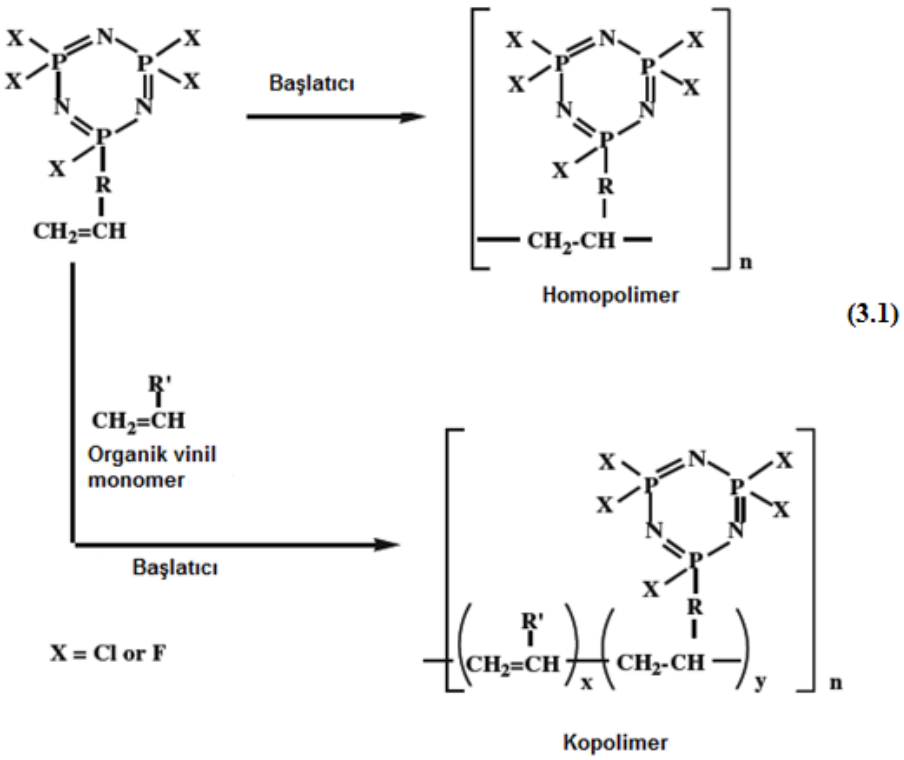
3.1. Siklofosfazen Yan Gruplu Organik Polimerlerin Sentezi:

İnorganik-organik hibrit polimerler, iki ana katagoriye ayrılır. Bunlardan ilki, organik veya organometalik yan gruplu ve ana zincirinde inorganik elementleri içeren polimerler, ikincisi ise, yan gruplarında inorganik bileşikler taşıyan organik ana zincirli polimerlerdir. İkinci katagorideki polimerlere eskiden beri var olan ilgi, organik polimerlerin özellikle termal kararlılık ve yanıcılık gibi eksikliklerinin iyileştirilmesi etrafında toplanmıştır.

Fosfazen halkalarının organik polimerlere yan grup olarak bağlandığı (comp-type) hibrit polimerler literatürde üç yöntemle sentezlenmiştir.

3.1.1. Vinil veya Allil Sübstitüe Siklo Fosfazenlerin Polimerizasyonu:

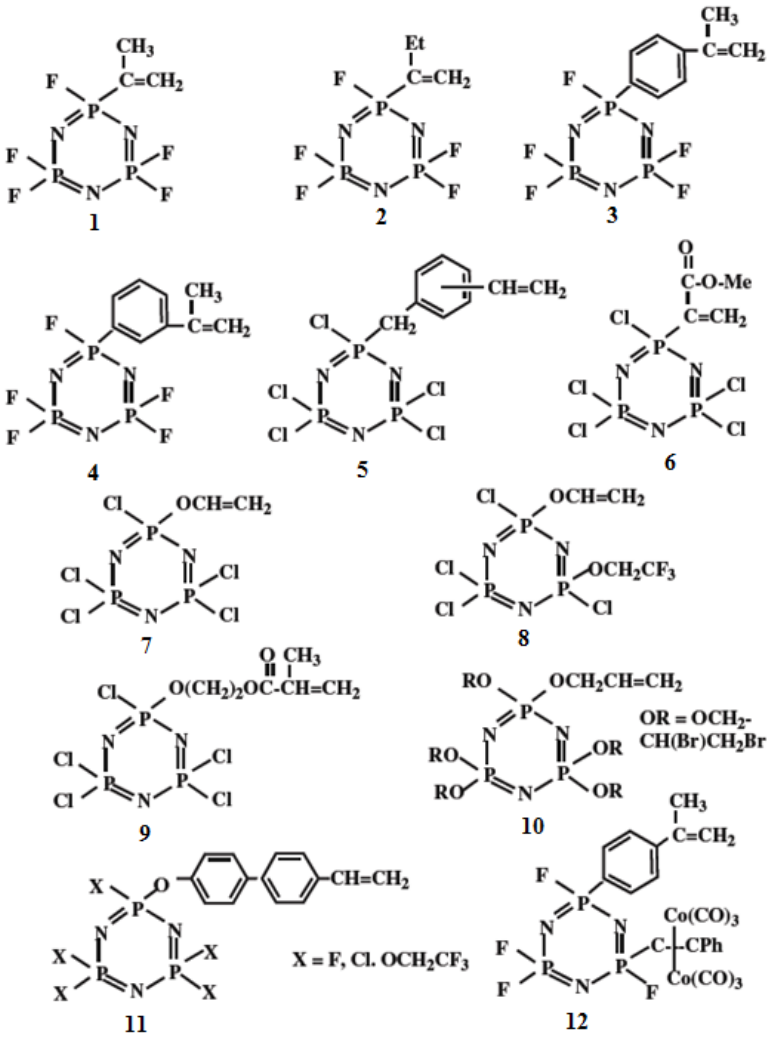
C.W. Allen ve arkadaşları tarafından 1980’ lerden itibaren siklik fosfazen grupları taşıyan organik ana zincirli katılma polimerlerinin sentezi üzerine (**3.1**) önemli çalışmalar kaydedilmiştir [4,106-108,143-153]. Polimerizasyon sırasında anyonik başlatıcılar kullanıldığında, fosfor atomu üzerindeki halojenlerle yer değiştirmesi, katyonik başlatıcılar kullanıldığında da fosfazen halkasındaki azot atomları ile koordinasyona girme olasılığının bulunması nedeniyle polimerizasyonda radikalik başlatıcılar (AIBN, benzoil peroksit) kullanmanın daha uygun olduğu görülmüştür.



Allen ve arkadaşları ilk çalışmalarında $N_3P_3F_5C(Me)=CH_2$ gibi (**Şekil.3.1. 1-4**) monomerlerin; serbest radikal, redoks, anyonik ve katyonik başlatıcılarla homopolimerizasyonun gerçekleşmediği fakat bu monomerlerin stiren, klorometil stiren veya metilmetakrilat gibi reaktif organik monomerlerle kopolimerizasyona uğradığını bildirmişlerdir. Bu monomerlerin kopolimerizasyon içerisindeki bileşiminin % 40' tan öteye gidemediği, ayrıca kopolimerlerin molekül ağırlığının nispeten düşük olduğu ($< 10^4$ K Dalton) görülmüştür [161].

Bu fosfazen monomerlerinin, organik monomerlerle farklı bileşim oranlarında kopolimeri hazırlanmış, bazı metotlarla (Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, Mortimer-Tidwell) reaktivite oranları hesaplanmış ve fosfazen monomerlerinin daha düşük reaktivite oranına sahip olduğu tespit edilmiştir [163].

1,1-disübstitüe olefinlerin homopolimerizasyona ilgisizliği ve $N_3P_3F_5$ birimlerinin olefinler üzerindeki güçlü elektron çekici etkisi polarizlenmeyi arttırmakta, monomerlerin hazırlanmasını zorlaştırmakta ve kopolimerizasyon reaksiyonlarında sonlandırıcı olarak davranmalarına neden olmaktadır.



Şekil 3.1. Bazı Vinil veya Allil Sübstitüe Siklofosfazen Monomerleri

Bu sonuçlar vinil grubuna bağlı siklofosfazen halkasının güçlü elektron çekici olması ve sterik etkisi sebebiyle zincir büyüme safhasında polimerizasyonu inhibe etmesi ve tavan sıcaklığını düşürmesine bağlanmıştır. Kopolimerizasyonda molekül ağırlığının fosfazen bileşiminin artmasına bağlı olarak azaldığı ve vinil fosfazen radikallerinin büyüyen zinciri, zincir transfer reaksiyonlarıyla sonlandırdığı anlaşılmıştır.

Fosfazen halkalarını elektronik olarak vinil gruplarından yalıtmak ve hacimli fosfazen ünitelerini polimerizasyonun gerçekleştiği olefinik kısımlardan uzaklaştırmak amacıyla aromatik halka gruplarının (spacer gruplar) siklofosfazen ve vinil grupları arasında yer aldığı monomerler dizayn edilmiştir (**Şekil 3.1. 3**,**4**). Bu

monomerler ile stirenin kopolimerizasyonunda, fosfazen monomer bileşimi sırasıyla % 64 ve % 67 değerlerine kadar yükselebilmiştir [164].

Vinil gruplarını fosfazen halkalarından izole etmenin bir yolu da oksijen atomunun bu gruplar arasına dahil edilmesidir (**Şekil 3.1. 7**). Böylece alkoksi gruplarının elektron donör etkisi ile fosfazenlerin olefinler üzerindeki elektron çekici etkisi dengelenmeye çalışılmıştır. Bu tür monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimerleri elde edildiği gibi siklotetrafosfazen halkası içeren benzerleri ile de makromolekülleri hazırlanmıştır [8]. Bu durum zincir transferlerinin minimize edildiğinin bir kanıtı olarak gösterilmiştir.

(**Şekil 3.1. 9**) benzeri türlerin hem homopolimerleri (Mw=67000) hem de metilmetakrilat ile kopolimerleri hazırlanmıştır. Fakat kopolimer içerisindeki fosfazen miktarının artışı ile birlikte polimer zincir uzunluğu azalmıştır. (**Şekil 3.1. 12**) monomeri gibi oldukça kompleks monomerler stiren ile kopolimerleştirilmiş ve organometalik bileşenlerin varlığı kopolimere elektro aktif özellik kazandırmıştır [8].

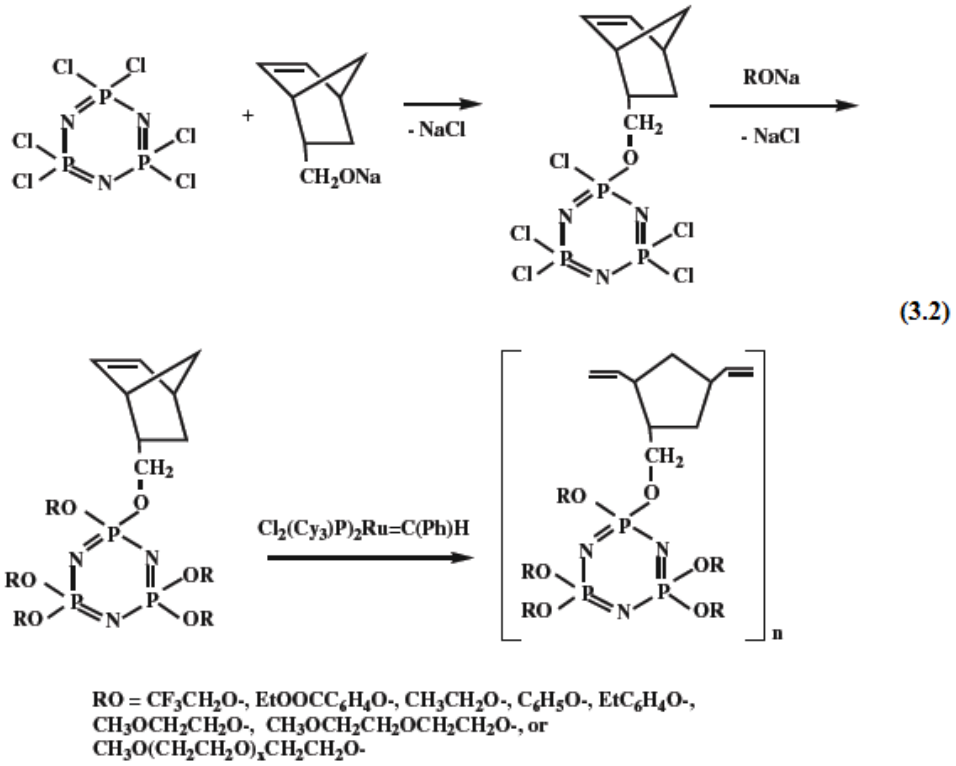
Inoue [154, 155], Van de Grampel, [156–159] ve De Jaeger [160] gibi araştırmacılar da bu alana katkıda bulunmuştur. (**Şekil 3.1. 11**) yapısındaki monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimerleri; stiren ve metilmetakrilat ile kopolimerleri kolayca hazırlanmıştır.

Hazırlanan kopolimerlerde siklofosfazen ünitelerinin varlığı hibrit polimerlerin alev direncini artırmıştır. Organik polimerlerdeki fosfor-azot kombinasyonu iki mekanizmayla yanmayı geciktirir. Bunlardan birincisi; katı yüzeyinde yanıcı olmayan bir tabaka oluşturarak oksijenle teması kesme, ikincisi; yanma sırasında oluşan ekzotermik radikal üretim proseslerini durdurarak sistemi soğutmaktır. Organik polimerlerde çözünmüş siklofosfazenler de bu etkiyi yapmakla birlikte, küçük moleküller zamanla materyal yüzeyinden difüzyonla ayrılmaktadır. Fosfazenlerin organik polimerlere kovalent olarak bağlanması yüzey ayrılmasını ve alev geciktiricinin kaybını önlemektedir.

3.1.2. Norbornen veya siklik olefin sübstitüe Siklofosfazenlerin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu:

Laredo ve arkadaşları (de Denus, Taylor, Allcock, Morford ve Kellam) tarafından siklofosfazen yan grubu içeren organik polimerlerin sentezi için alternatif bir metot geliştirilmiştir. Bu metot, norbornen veya siklookten gibi gergin doymamış organik siklik moleküllerin, oda sıcaklığında ve organometalik bir katalizör varlığında ana zincirinde çifte bağlar içeren organik polimerler vermek üzere halka açılma metatez polimerizasyonudur [88-90].

Siklofosfazen grupları kısa ara zincirler (-CH_2O) ile norbornen veya siklookten gibi siklik olefinlere bağlanmış ve elde edilen organosiklofosfazen sübstitüe norbornen ve siklookten monomerlerin halka açılma metatez polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Böylece her bir monomer kalıntısında bir siklofosfazen halkası taşıyan polinorbornen veya polisiklookten polimerleri sentezlenmiştir. Siklofosfazen üzerindeki klor atomlarının organik nükleofillerle yer değiştirme reaksiyonları ROM (Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu) polimerizasyonundan önce gerçekleştirilebildiği gibi polimerizasyon sonrasında da gerçekleştirilmiştir [97]. Organosiklofosfazen sübstitüe norbornen monomerinin halka açılma metatez polimerizasyonu **3.2**' de özetlenmiştir.



RO = CF_3CH_2O-, $EtOOCC_6H_4O$-, CH_3CH_2O-, C_6H_5O-, EtC_6H_4O-, $CH_3OCH_2CH_2O$-, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$-, or $CH_3O(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2O$-

Bu polimerizasyonlar, inert atmosferde ve oda sıcaklığında metilen klorit içerisinde veya daha yüksek sıcaklıklarda toluen, klorobenzen veya o-dikloro benzen içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu metotla sentezlenen polimerlerden şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1) Polinorbornen ve polisiklookten zincirleri amorf ve elastomerik karakterleri ve düşük Tg' leri ile oldukça esnektir. Fakat rigid fosfazen halkaları esnekliği azaltmakta, Tg değerini artırmakta ve elastomerik davranış yerine termoplastik etki yaratmaktadır.

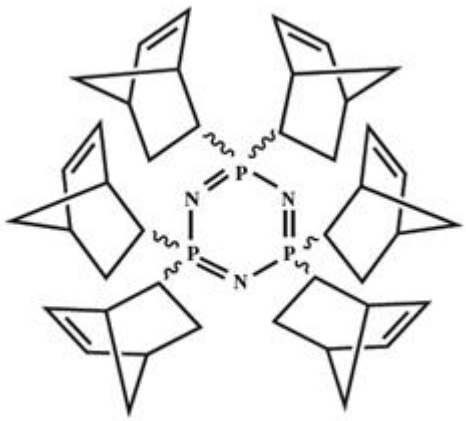
2) Her bir polinorbornen veya poliokten tekrar eden ünitelerinde beş sübstitüent içeren siklofosfazen bulunması, sübstitüenlerin değiştirilmesine bağlı olarak önemli özellik değişimleri göstermektedir. Böylece polimerlere suda çözünebilir, hidrofobik veya iyon iletimi gibi özellikler kazandırılabilmektedir.
3) Organik polimer ana zincirindeki çifte bağlar hidrojenasyon ile doygun hale getirilerek polimere ileri özellikler kazandırılabilmektedir.

4) Alev geciktirici özelliğe sahip yan gruplar, polinorbornenin tutuşabilirlik özelliğini iyileştirmektedir.

Organik gruplara ve polimerin molekül ağırlığına bağlı olarak yapışkan, elastomer veya katı polimerler hazırlanmış ve Tg değerlerinin siklofosfazen halkasındaki yan gruplara bağlı olarak -64 °C' den 30 °C' ye kadar değişebildiği gözlenmiştir [88,89].

Bu polimerizasyonlar $N_3P_3(OC_6H_4Et)_5$ veya $N_3P_3(OC_6H_4COOEt)_5$ gibi oldukça hacimli yan gruplar taşıyan monomerlerin reaksiyonlarına toleransı ile ilgi çekici olmuştur. $N_3P_3(OC_6H_4COOEt)_5$ grubu taşıyan norbornen polimerlerinde OC_6H_4COOEt gruplarının OC_6H_4COOH' a hidrolizi gibi organik birimler üzerinde ikincil reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir [88].

Organosiklofosfazen sübstitüe norbornen monomerleri ile norbornen monomerlerinin kendisi de kopolimerleştirilmiştir [88]. ROM polimerizasyon prosesleri sırasında ortamda az miktarda hekzanorbornen sübstitüe siklofosfazen bileşiğinin (**Şekil 3.2**) eklenmesiyle çapraz bağlı türevler elde edilmiştir [88].

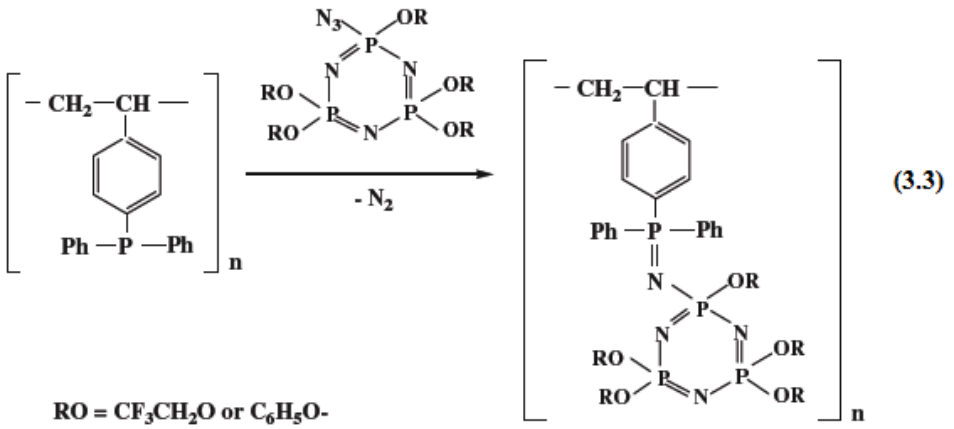


Şekil 3.2 Hekzanorbornen Sübstitüe Siklofosfazen

Bu polimerler hem alev geciktirme uygulamalarında hem de fosfazen halkası üzerinde alkil eter grupları bulunması durumunda metal-iyon taşıyıcı veya jel elektrolit materyal olarak bataryalarda kullanılmışlardır.

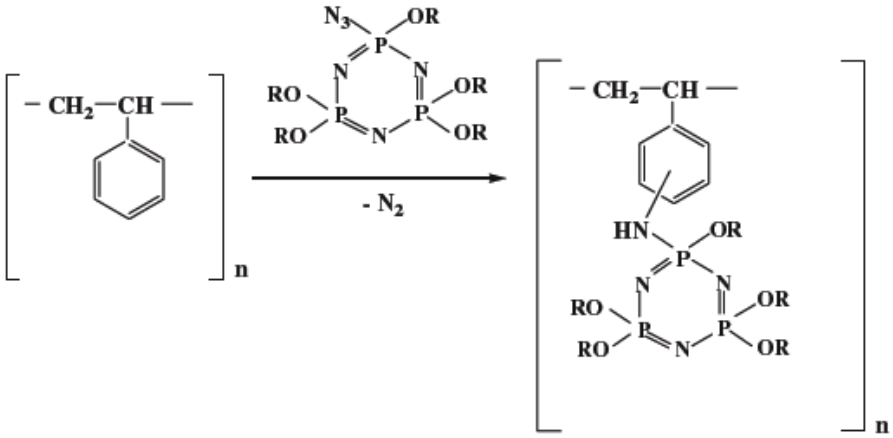
3.1.3. Azid Kenetlenme Reaksiyonları İle Siklofosfazen Yan Gruplu Organik Polimerlerin Sentezi

McIntosh, Hartle ve Allcock, fosfin birimleri taşıyan organik bir polimer ile azido siklik bir fosfazenin reaksiyonu sonucu, siklofosfazen taşıyan organik polimerler sentezlemeyi başarmışlardır (**3.3**) [5,162].



Bu proseste p-stirildifenilfosfin' in serbest radikalik veya anyonik polimerizasyonu ile poli(p-stirildifenilfosfin) hazırlanarak, (trifloroetoksi veya fenoksi gibi) beş organik yan grup ve bir azido grubu içeren siklofosfazen ile THF, dioksan veya toluen' in kaynama sıcaklığında reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. N_2 eliminasyonu ile fosfazenin organik polimere bağlanması sağlanmıştır. Ayrıca p-stirildifenilfosfin' in stiren ve metilmetakrilat ile kopolimerleri hazırlanarak azidosiklofosfazen ile kenetlenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, geleneksel birçok organik polimerin alev dayanıklılığını arttırmak için iyi bir yol olmuştur. Sadece % 10 mol oranında fosfazen taşıyan türlerin kopolimerde bulunması polistiren veya poli(metilmetakrilat) üzerinde önemli bir alev geciktirici etki oluşturmuştur.

Azido siklo fosfazenlerin doğrudan benzen halkasındaki C-H bağlarına katılmasıyla da hazırlanmış hibrit sistemler mevcuttur (**3.4**) [100].



(3.4)

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	**Üretici Firma**	**Katalog No**	**Özelliği**
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Alfa-Aesar	A18986	Sentez için, ≥98.0 %
Tetrahidrofuran	Merck	822306	Sentez için, >99.0 %
Fenol	Merck	822296	Sentez için, ≥99.0 %
4-Bromofenol	Merck	821714	Sentez için, ≥99.0 %
p-Kresol	Merck	805223	Sentez için, ≥98.0 %
4-Trifloro metilfenol	Aldrich	178470	Sentez için, 97 %
4-asetoksi stiren	Aldrich	380547	Sentez için, >96.0 %
Toluen	Sigma-Aldrich	32249	Ekstra saf, 99.7 %
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf, ≥99.0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf , ≥95.0 %
Silikajel	Merck	107734	0.063-0.200 mm
Silikajel	Merck	109385	0.040- 0.063 mm
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60 %
Sodyum sülfat	Merck	106649	Susuz, min 99.0 %
Dötero kloroform	Merck	13420	NMR Analizi için, 99.0 %
KOH	Merck	105032	Sentez için
D_2O	Merck	103428	NMR Analizi için, 99.9 %
Benzen	Merck	101782	Ekstra saf, >99.5 %
Benzenzoil peroksit	Alfa-Aesar	L13174	Sentez için, 97.0 %

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	**Modeli**	**Bulunduğu Yer**
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker MicroTOF LC-MS (ESI)	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GYTE
Erime Noktası Tayin Cihazı	Mettler Toledo FP81HT	GYTE
DSC	Mettler Toledo DSC822^{e}	GYTE
TGA	Mettler Toledo TGA851	GYTE
GPC	Agilent 1100	GYTE

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

Ariloksisiklofosfazen bileşiklerinin ve monomerlerinin sentezi (havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile) kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar ve uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldılar.

Polimer sentezi için kullanılacak schlenk tüpü ve diğer cam malzemeler sırasıyla kromik asit çözeltisi ve saf su ile yıkanarak temizlendi ve etüvde kurutuldu.

Bileşiklerin ^{31}P NMR ölçümlerinde çözücü olarak $CDCl_3$ ve dış standart olarak % 85' lik H_3PO_4 kullanıldı. ^{1}H ve ^{13}C NMR ölçümlerinde ise çözücü olarak $CDCl_3$ ve iç standart olarak TMS kullanıldı.

5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması:

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

5.1.2. Kuru THF Hazırlanması:

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF' a H_2 gazı çıkışı sona erene kadar NaH eklendi. Vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

5.1.3. Kromik Asit Çözeltisinin Hazırlanması:

Cam malzemelerde kalan, çözünmesi zor olan kalıntıları temizlemek için kromik asit yıkama çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti için 5 g $Na_2Cr_2O_7$ veya K_2Cr_2O

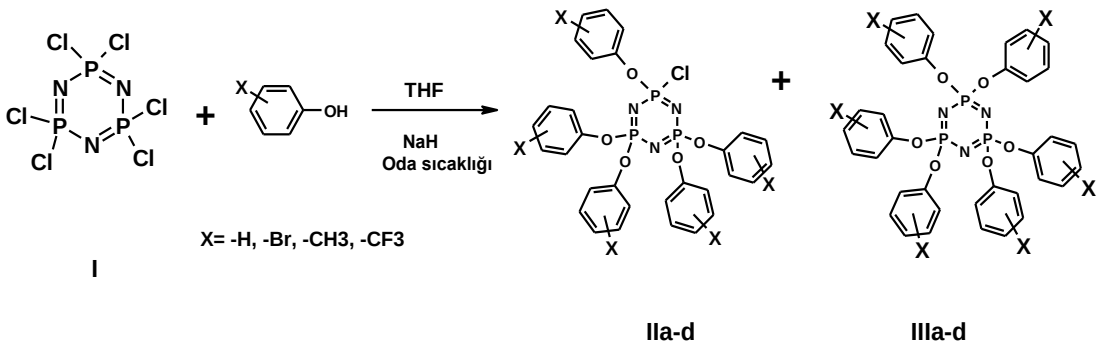
(Merck 1.04952) 5 mL saf suda çözüldü, yavaşça 100 mL derişik sülfürik asit katıldı. Sıcaklık bu sırada 70-80 °C' a ulaştı. Karışım yaklaşık 40 °C' a soğutuldu ve cam kapaklı bir şişeye alınarak saklandı. Bu çözelti başta turuncu renktedir. Uzun süre aynı çözelti kullanılabilir. Eğer rengi yeşile dönerse çözeltinin bozulduğu anlaşılır ve yenisi hazırlanır.

5.1.4. Monomer Dönüşümünün Gravimetrik olarak Hesaplanması:

Vakum etüvünde kuruyan polimerlerin ağırlığının polimerleşme reaksiyonuna giren başlatıcı ve monomer ağırlıklarının toplamına oranı ile monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

5.2. Deneyler

5.2.1. Kloropentafenoksisiklotrifosfazatrien (IIa-d) Türevlerinin Sentezi:



Şekil 5.1. Kloropentafenoksisiklotrifosfazatrien Türevlerinin Sentezi

5.2.1.1. Kloro-2,4,4,6,6-pentafenoksisiklofosfazatrien ve hekzafenoksisiklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi:

Fenol (10.35 g, 110 mmol) 100 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 250 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Buz banyosu (≈ 4 °C) ile soğutulan çözeltiye 50 mL THF' deki NaH (4.40 g, 110 mmol) ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum fenoksit çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 250 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda bulunan hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), (**I**), (6.96 g, 20 mmol) 50 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC tekniği ile [*n*-Hekzan/DCM (2:1)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (24 saat) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile kloro-2,4,4,6,6-pentafenoksisiklofosfazatrien (**IIa**), (R_f: 0.28, 8.77 g, % 69, e.n: 74 °C) ve hekzafenoksisiklofosfazatrien (**IIIa**), (R_f: 0.18, 4.30 g, % 31, e.n: 94°C) bileşikleri izole edildi. İzole edilen bileşikler (**IIa, IIIa**) *n*-Hekzan/DCM (3:1) sisteminde yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. İzole edilen bileşiklerin (**IIa, IIIa**) yapıları; kütle, ^{31}P,^{1}H NMR tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.1.2. Kloro-2,4,4,6,6-pentakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien ve hekzakis-(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi:

4-bromofenol (4.41 g, 25.50 mmol) 40 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutulan çözeltiye 20 mL THF' deki NaH (1.02 g, 255 mmol) ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum 4-bromofenoksit çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda bulunan trimerin (**I**), (1.74 g, 5 mmol) 40 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi.

Reaksiyon karışımı TLC tekniği ile [*n*-Hekzan/DCM (3:2)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (24 saat) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (R: 1.20 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile kloro-2,4,4,6,6-pentakis(4-bromofenoksi)siklo- fosfazatrien (**IIb**), ($R_{f:}$ 0.54, 3.41 g, % 66) ve hekzakis(4-bromofenoksi)siklo- fosfazatrien (**IIIb**), ($R_{f:}$ 1.80, 1.98 g, % 34) ürünleri izole edildi. Yağsı **IIb** bileşiği *n*-Hekzan/DCM (3:1) sisteminde kristalenmeye bırakıldığında katı toz olarak elde edildi (e.n: 109 °C). **IIIb** bileşiği ise *n*-Hekzan/DCM (1:1) sisteminde yeniden kristallendirilerek (e.n: 177 °C) saflaştırıldı. İzole edilen bileşiklerin (**IIb, IIIb**) yapıları; kütle, ^{31}P,^{1}H NMR tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.1.3. Kloro-2,4,4,6,6-pentakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien ve hekzakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi:

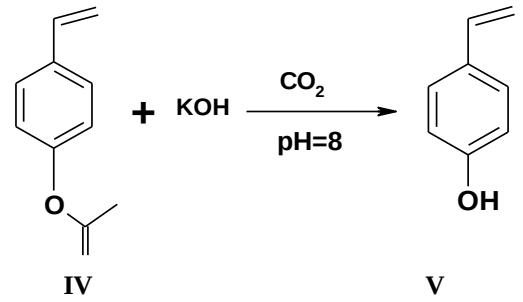
p-kresol (4-metil fenol), (11.90 g, 110 mmol) 100 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 250 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutulan çözeltiye 50 mL THF' deki NaH (4.40 g, 110 mmol) ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum 4-metilfenoksit çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 250 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda bulunan trimerin (**I**), (6.96 g, 20 mmol) 80 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC tekniği ile [*n*-Hekzan/DCM (3:2)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (24 saat) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile kloro-2,4,4,6,6-pentakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien (**IIc**),

($R_{f:}$ 0.32, 8.76 g, % 62, e.n:83 °C) ve hekzakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien **(IIIc**), ($R_{f:}$ 0.23, 5.91 g, % 38, e.n: 126 °C) ürünleri izole edildi. İzole edilen bileşiklerin (**IIc, IIIc**) yapıları; kütle, ^{31}P,^{1}H NMR tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.1.4. Kloro-2,4,4,6,6-penta(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien ve hekza-(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien Bileşiklerinin Sentezi:

p-triflorometilfenol (2.19 g, 13.50 mmol) 50 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutulan çözeltiye 25 mL THF' deki NaH (0.54 g, 13.50 mmol) ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum p-triflorometilfenoksit çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda bulunan trimerin (**I),** (0.92 g, 2.64 mmol) 25 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC tekniği ile [*n*-Hekzan/DCM (4:1)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (24 saat) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (4:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile kloro-2,4,4,6,6-penta(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien (**IId**), ($R_{f:}$ 0.33, 1.34 g, % 52) ve hekza(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien **(IIId)**, ($R_{f:}$ 0.27, 1.39 g, % 48) ürünleri izole edildi. **IId** bileşiği yağsı olarak elde edildi. **IIId** *n*-Hekzan/DCM (1:3) sisteminde yeniden kristallendirilerek (e.n: 118 °C) saflaştırıldı. İzole edilen bileşiklerin (**IId, IIId**) yapıları; kütle, ^{31}P,^{1}H NMR tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

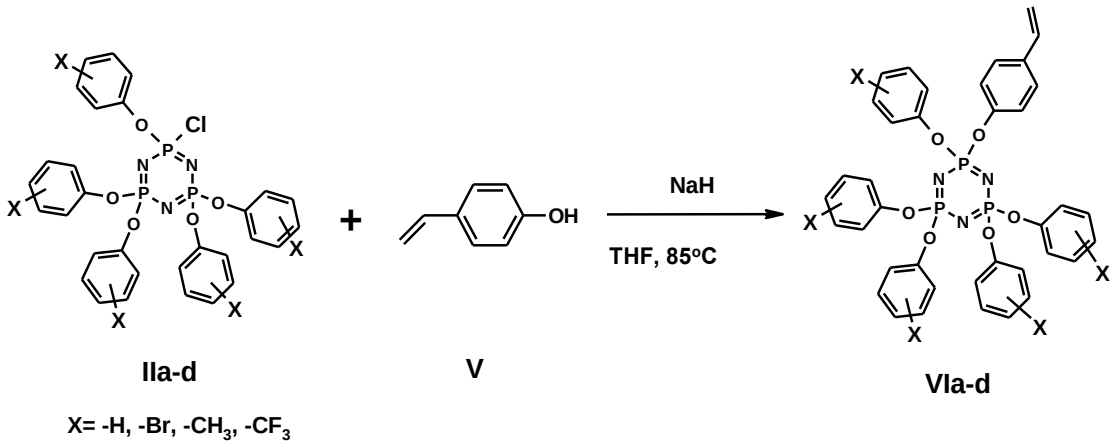
5.2.2. 4-Hidroksistiren Sentezi:



Şekil 5.2. 4-Hidroksistiren Sentezi

4-Hidroksistiren literatür bilgilerine göre sentezlendi[165]. 100 mL' lik üç boyunlu reaksiyon balonunda, potasyum hidroksit (1.68 g, 30 mmol) 17 mL soğuk saf suda (0-5 °C) çözüldü. 4-asetoksistren (1.95 g, 12 mmol) reaksiyon balonuna eklendi ve karışım homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Bu sürenin sonunda soğuk reaksiyon karışımı içerisinden pH ≈ 8 oluncaya kadar CO_2 gazı geçirildi. Sulu reaksiyon karışımı ayırma hunisine alındı ve üzerine 15 ml DCM ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon işlemi 15 mL DCM ile 3 kere tekrarlanarak DCM fazları birleştirildi ve $NaSO_4$ üzerinden kurutuldu. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve 4-hidroksistiren (**V**) kristal katı olarak (1.60 g, % 82, e.n: 69 °C, lit: 68°C) elde edildi.

5.2.3. Ariloksivinil Sübstitüe Siklofosfazen Monomerlerinin Sentezi:



Şekil 5.3. Ariloksivinil Sübstitüe Siklofosfazen Monomerlerinin Sentezi

5.2.3.1. 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi:

4-hidroksistiren (0.48 g, 4 mmol), 20 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda çözüldü ve buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutuldu. 20 mL THF' deki NaH (0.16 g, 4 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum p-vinil fenolat çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda bulunan **IIa** bileşiğinin (1.90 g, 3 mmol) 20 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC tekniği ile [n-Hekzan/DCM (3:2)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (24 saat) geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek oluşan NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien (**VIa**) yağsı bileşiği, (R_f: 0.14, 1.24 g, % 67) ve reaksiyona girmemiş 4-hidroksistiren izole edildi. Elde edilen bileşiğin (**VIa**) yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatıldı.

5.2.3.2 2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi:

4-hidroksistiren (0.24 g, 2 mmol), 20 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü ve buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutuldu. 20 mL THF' deki NaH (0.08 g, 2 mmol), reaksiyon balonuna ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum p-vinil fenolat çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda bulunan **IIb** bileşiğinin (1.55 g, 1.5 mmol) 30 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC tekniği ile [n-hekzan/DCM (3:2)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (24 saat) THF' in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl

tuzlarından ayrıldı Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, *n*-Hekzan/DCM (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile 2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklo- trifosfazatrien (**VIb**) bileşiği (Rf: 0.19, 1.10 g, % 66, e.n: 152 °C) ve reaksiyona girmemiş 4-hidroksistiren bileşiği izole edildi. Elde edilen bileşiğin (**VIb**) yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatıldı.

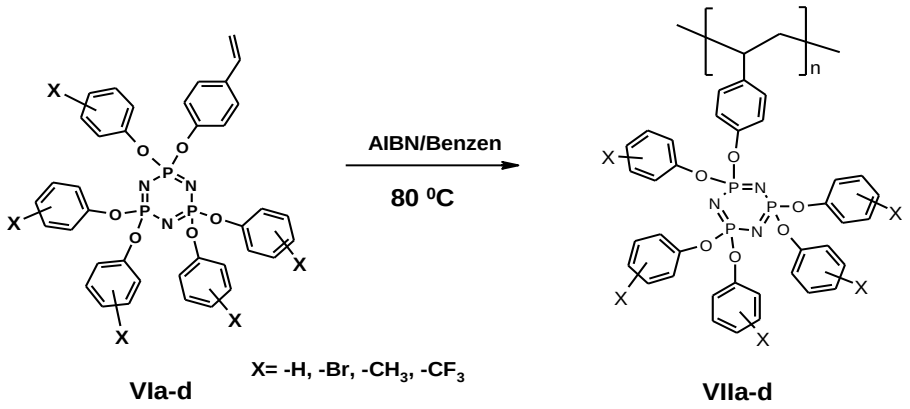
5.2.3.3. 2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi:

4-hidroksistiren (0.24 g, 2 mmol), 40 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü ve buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutuldu. 30 mL THF' deki NaH (0.08 g, 2 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sodyum p-vinil fenolat çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda bulunan **IIc** bileşiğinin (1.06 g, 1.50 mmol) 30 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC tekniği ile [n-Hekzan/DCM (1:1)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (3 gün) THF' in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile 2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotri-fosfazatrien (**VIc**) bileşiği, (R_f : 0.63, 0.77 g, % 65, e.n: 107 °C) ve reaksiyona girmemiş 4-hidroksistiren bileşiği izole edildi. Elde edilen bileşiğin (**VIc**) yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatıldı.

5.2.3.4. 2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien Monomerinin Sentezi:

4-hidroksistiren (0.28 g, 2.29 mmol), 40 mL kuru THF' de ve argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü ve buz banyosu (≈ 4°C) ile soğutuldu. 30 mL THF' deki NaH (0.09 g, 2.29 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi ve fenolat tuzlarının oluşumunun sağlanması için bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ede edilen sodyum p-vinil fenolat çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda bulunan **IId** bileşiğinin (1.68 g, 1.72 mmol) 30 mL THF' deki çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC tekniği ile [n-Hekzan/DCM (4:1)] kontrol edilerek, başlangıç maddesi tükeninceye kadar (2 gün) THF' in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G_4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-Hekzan/DCM (4:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 mesh, 200 g) dolgulu kolonda (R: 3 cm, h: 100 cm) ayırma işlemi uygulandı. Sırası ile 2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien (**VId**) bileşiği, (Rf: 0.22, 1.09 g, % 60, e.n: 109 °C) ve reaksiyona girmemiş 4-hidroksistiren bileşiği izole edildi. Elde edilen bileşiğin (**VId**) yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatıldı.

5.2.4. Stiren Ana zincirli Ariloksisiklofosfazen Sübstitüe Hibrit Polimerlerin Sentezi:



Şekil 5.4. Stiren Ana zincirli Ariloksisiklofosfazen Sübstitüe Hibrit Polimerlerin Sentezi

5.2.4.1. Poli[pentafenoksi-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi:

10 mL' lik schlenk tüpünde **VIa** monomeri (1.60 g, 2.22 mmol) ve azobisizobütironitril (AIBN) (3.65 mg, 0.02 mmol), 3 ml benzen içerisinde çözüldü. Tüpün üzerine takılan şilifli cam musluk kapatılarak hava ile teması kesildi. Tüp buz banyosuna (≈ 4°C) yerleştirildi ve reaksiyon karışımı katılaştıktan sonra vakum uygulandı. Vakum musluğu kapatılarak oda sıcaklığında çözelti haline gelen reaksiyon karışımına spektroskopik saflıkta argon gazı verildi ve reaksiyon karışımı tekrar buz banyosuna alınarak dondurduldu ve tekrar vakum uygulandı. Dondurma-vakum-eritme işlemleri 3 defa tekrarlanarak reaksiyon karışımındaki yabancı gazlar uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımını içeren tüp kapalı musluk ucundan mekanik karıştırıcıya bağlanarak sıcaklığı 90 °C' ye ayarlanmış yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda viskoz hale gelen polimer karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve polimerizasyon DCM eklenerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına sırası ile etanol ve saf su eklenerek polimer çöktürüldü. Elde edilen ham polimer sırasıyla 20 mL etanol, 20 mL n-hekzan, 2x20 mL saf su ile yıkanarak 60 °C' de vakum etüvünde 24 saat kurutuldu ve poli[pentafenoksi(4-oksistiren)siklofosfazen (**VIIa**) (1.45g, %91) katı olarak elde edildi. Elde edilen polimerin (**VIIa**) yapısı ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı. **VIIa** polimerinin ortalama molekül ağırlığı GPC, camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.

5.2.4.2. Poli[pentakis(4-bromofenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi:

10 mL' lik schlenk tüpünde **VIb** monomeri (1.50 g, 1.35 mmol) ve AIBN (2.22 mg, 0.014 mmol) 3 mL benzen içerisinde çözüldü. Tüpün üzerine takılan şilifli cam musluk kapatılarak hava ile teması kesildi. Tüp buz banyosuna (≈ 4 °C) yerleştirildi ve reaksiyon karışımı katılaştıktan vakum uygulandı. Vakum musluğu kapatılarak oda sıcaklığında çözelti haline gelen reaksiyon karışımına spektroskopik saflıkta argon gazı verildi ve reaksiyon karışımı tekrar buz banyosuna alınarak dondurduldu ve tekrar vakum uygulandı. Dondurma-vakum-eritme işlemleri 3 defa tekrarlanarak reaksiyon karışımındaki yabancı gazlar uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımını içeren tüp kapalı musluk ucundan mekanik karıştırıcıya bağlanarak sıcaklığı 90 °C' ye ayarlanmış yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. Bu süre

sonunda viskoz hale gelen polimer karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve polimerizasyon DCM eklenerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına sırası ile etanol ve saf su eklenerek polimer çöktürüldü. Elde edilen ham polimer sırasıyla 20 mL etanol, 20 mL n-hekzan, 2x20 mL saf su ile yıkanarak 60 °C' de vakum etüvünde 24 saat kurutuldu ve poli[pentakis(4-bromofenoksi)(4-oksistiren)siklofosfazen] (**VIIb**) (1.29g, %86) katı olarak elde edildi. Elde edilen polimerin (**VIIb**) yapısı ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı. **VIIb** polimerinin ortalama molekül ağırlığı GPC, camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.

5.2.4.3. Poli[pentakis(4-metilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi:

10 mL' lik schlenk tüpünde **VIc** monomeri (1.50 g 1.90 mmol) ve AIBN (3.12 mg, 0.019 mmol) 3 ml benzen içerisinde çözüldü. Tüpün, üzerine takılan şilifli cam musluk kapatılarak hava ile teması kesildi. Tüp buz banyosuna (≈ 4°C) yerleştirildi ve reaksiyon karışımı katılaştıktan sonra vakum uygulandı. Vakum musluğu kapatılarak oda sıcaklığında çözelti haline gelen reaksiyon karışımına spektroskopik saflıkta argon gazı verildi ve reaksiyon karışımı tekrar buz banyosuna alınarak donduruldu ve tekrar vakum uygulandı. Dondurma-vakum-eritme işlemleri 3 defa tekrarlanarak reaksiyon karışımındaki yabancı gazlar uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımını içeren tüp, kapalı musluk ucundan mekanik karıştırıcıya bağlanarak sıcaklığı 90 °C' ye ayarlanmış yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda viskoz hale gelen polimer karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve polimerizasyon DCM eklenerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına sırası ile etanol ve saf su eklenerek polimer çöktürüldü. Elde edilen ham polimer sırasıyla 20 mL etanol, 20 mL n-hekzan, 2x20 mL saf su ile yıkanarak 60 °C' de vakum etüvünde 24 saat kurutuldu ve poli[pentakis(4-metilfenoksi)(4-oksistiren)siklofosfazen] (**VIIc**) (1.24g, %83) katı olarak elde edildi. Elde edilen polimerin (**VIIc**) yapısı ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı. **VIIc** polimerinin ortalama molekül ağırlığı GPC, camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.

5.2.4.4. Poli[pentakis(p-triforometilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] Sentezi:

10 mL' lik schlenk tüpünde **VId** monomeri (1.00 g, 0.94 mmol) ve benzoilperoksit (2.30 mg, 0.0094 mmol) 2 ml toluen içerisinde çözüldü. Tüpün üzerine takılan şilifli cam musluk kapatılarak hava ile teması kesildi. Tüp buz banyosuna (≈ 4°C) yerleştirildi ve reaksiyon karışımı katılaştıktan sonra vakum uygulandı. Vakum musluğu kapatılarak oda sıcaklığında çözelti haline gelen reaksiyon karışımına spektroskopik saflıkta argon gazı verildi ve reaksiyon karışımı tekrar buz banyosuna alınarak dondurulduu ve tekrar vakum uygulandı. Dondurma-vakum-eritme işlemleri 3 defa tekrarlanarak reaksiyon karışımındaki yabancı gazlar uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımını içeren tüp, kapalı musluk ucundan mekanik karıştırıcıya bağlanarak sıcaklığı 90 °C' ye ayarlanmış yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda viskoz hale gelen polimer karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve polimerizasyon DCM eklenerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına sırası ile etanol ve saf su eklenerek polimer çöktürüldü. Elde edilen ham polimer sırasıyla 20 mL etanol, 20 mL n-hekzan, 2x20 mL saf su ile yıkanarak 60 °C'de vakum etüvünde 24 saat kurutuldu ve poli[pentakis(p-triforometilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] (**VIId**) (0.64 g, % 64) katı olarak elde edildi. Elde edilen polimerin (**VIId**) yapısı ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı. **VIId** polimerinin ortalama molekül ağırlığı GPC, camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.

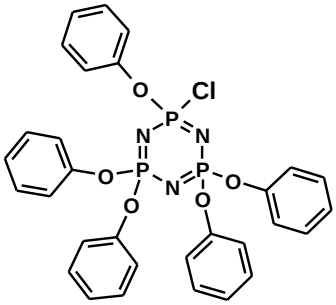


Resim 5.1. Polimerizasyon Düzeneği

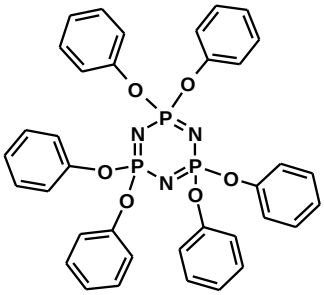
5.3. Yapı Aydınlatma Çalışmaları

5.3.1. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile Fenol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IIa, IIIa) Yapı Analizi:

Hekzaklorosiklofosfazatrien ile fenolün reaksiyonu 1:5.5 mol oranında oda sıcaklığında THF' de ve baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kloro-2,2,4,4,6-pentafenoksisiklofosfazatrien (**IIa**) ve hekzafenoksisiklo- fosfazatrien **(IIIa)** bileşiklerinin yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



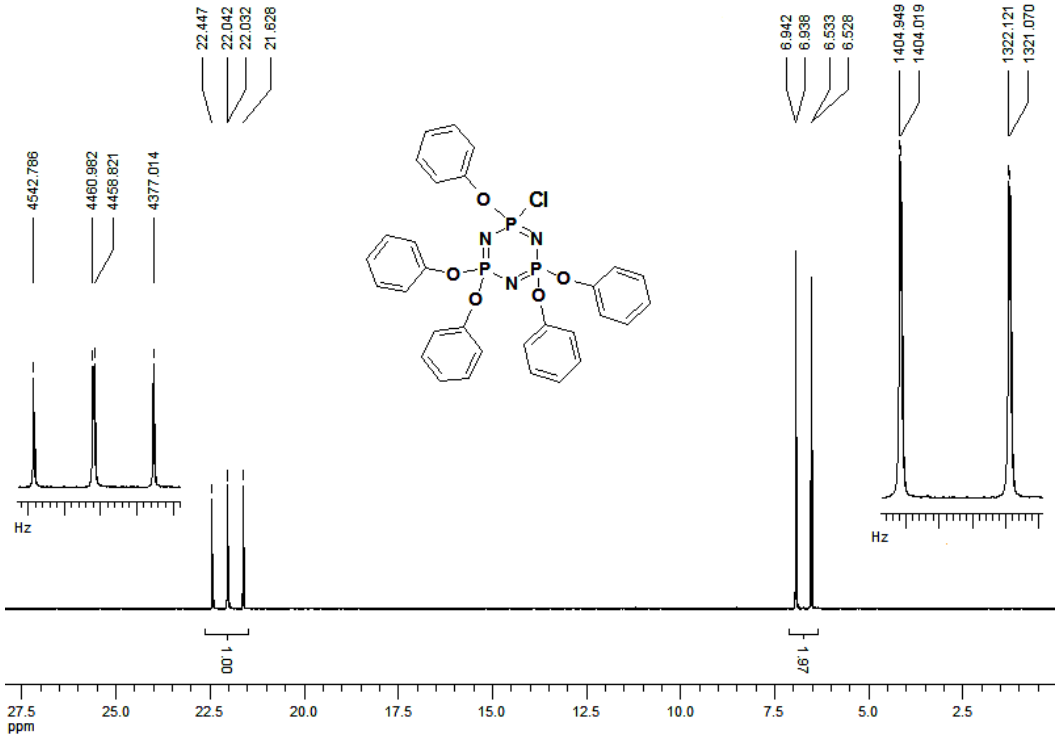
Şekil 5.5. Bileşik **IIa**' nın Yapısı



Şekil 5.6. Bileşik **IIIa**' nın Yapısı

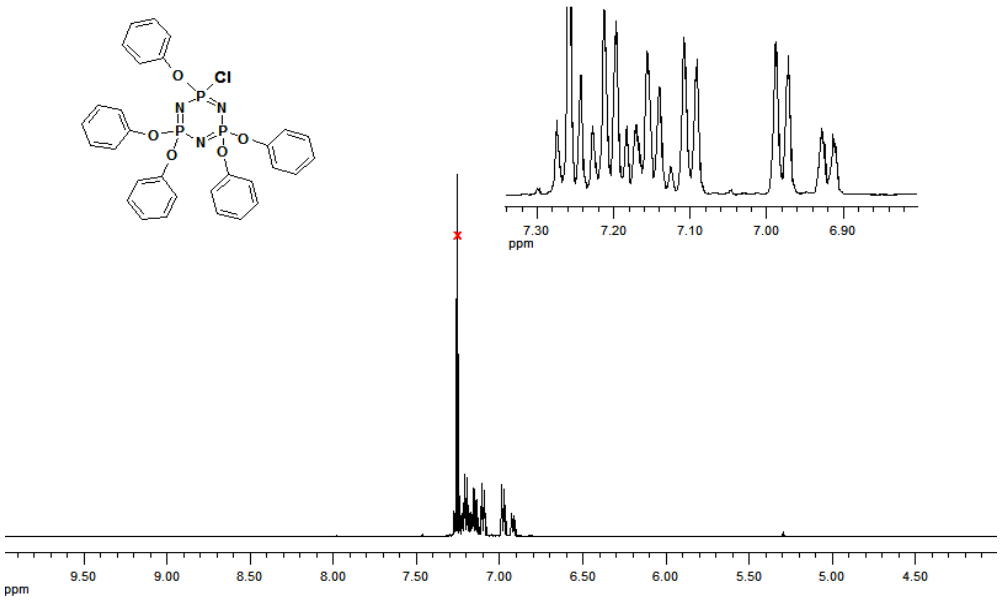
Bileşik **IIa**' nın oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu, AX_2 spin sistemindedir. δ = 22.03 ppm' deki pik [P(OPhCl)] grubundaki fosfor atomuna aittir ve [$P(OPh)_2$] gruplarındaki fosfor atomları ile eşleşerek ($^{2}J_{PNP}$= 82.9 Hz) üçlü pik olarak gözlenmektedir. δ= 6.74 ppm' deki pik ise [$P(OPh)_2$] grubundaki fosfor atomlarına ait olup [P(OPhCl)] grubundaki fosfor atomu ile eşleşerek ikili pik olarak gözlenmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.97 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.1**).

Spektrum 5.1. Bileşik **IIa**' nın Protonlarla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



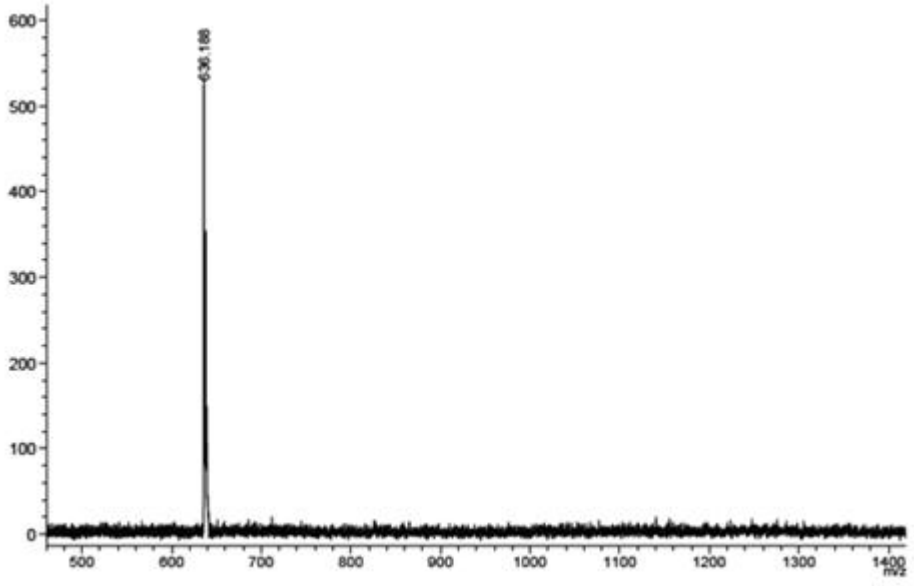
Bileşik **IIa**' nın oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^{1}H NMR spektrumunda δ=6.91-7.27 ppm arasındaki pik çokluğu aromatik protonlara ait olup, δ=7.26 ppm' de gözlenen pik ise $CHCl_3$ çözücü pikidir (**Spektrum 5.2**).

Spektrum 5.2. Bileşik **IIa**' nın ^{1}H NMR Spektrumu



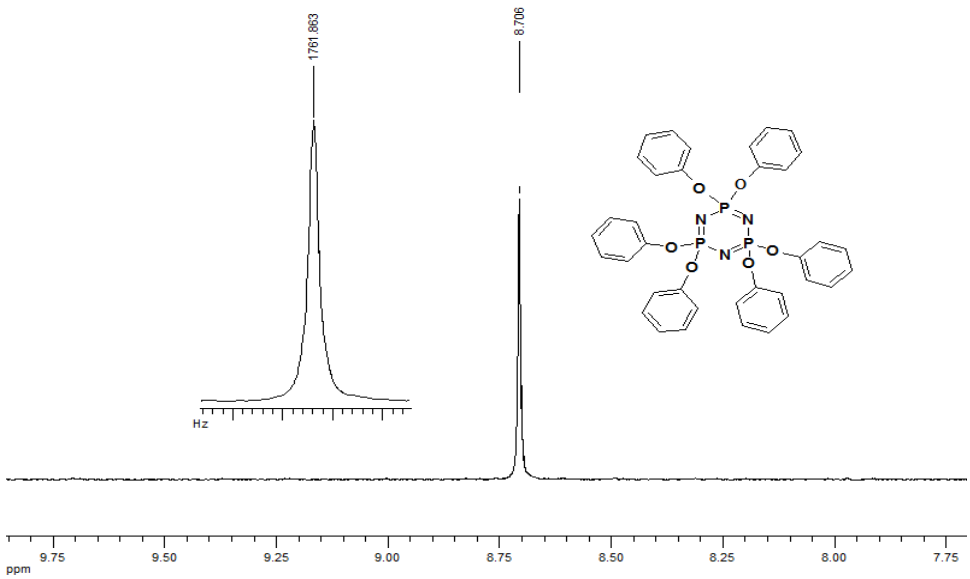
Bileşik **IIa**' nın MALDI yöntemi ile 1,8,9-antrasentriol matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 636.188 m/z beklenen mol kütlesi ile (635.93) uyumludur (**Spektrum 5.3**).

Spektrum 5.3. Bileşik **IIa**' nın Kütle Spektrumu



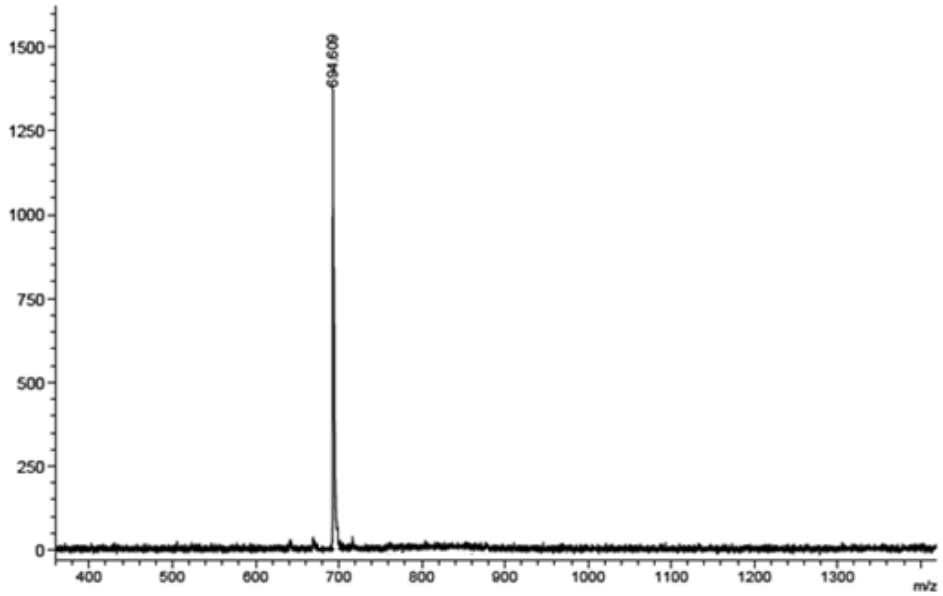
Bileşik **IIIa**' nın oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4'ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu, moleküldeki bütün fosfor atomlarının eşdeğer olması sebebiyle beklenildiği gibi A_3 spin sistemindedir ve δ= 8.71 ppm' de rezonansa gelmiştir (**Spektrum 5.4**).

Spektrum 5.4. Bileşik **IIIa**' nın Protonlarla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



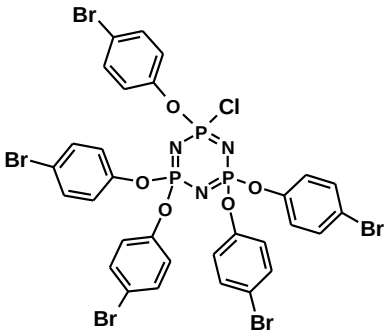
Bileşik **IIIa**’ nın MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$= 694.609 m/z beklenen mol kütlesi ile (693.580) uyumludur (**Spektrum 5.5**).

Spektrum 5.5. Bileşik **IIIa**’ nın Kütle Spektrumu

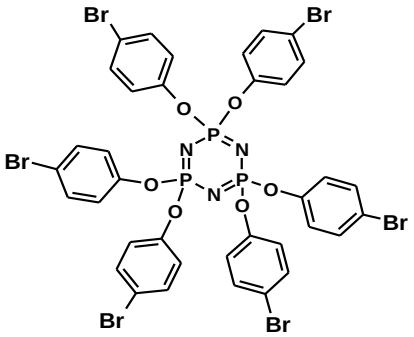


5.3.2. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile 4-Bromofenol’ ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IIb, IIIb) Yapı Analizi:

Hekzaklorosiklofosfazatrien ile 4-bromofenol’ ün reaksiyonu 1:5.2 mol oranında oda sıcaklığında THF’ de ve baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kloro-2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien **(IIb)** ve hekzakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien **(IIIb)** bileşiklerinin yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



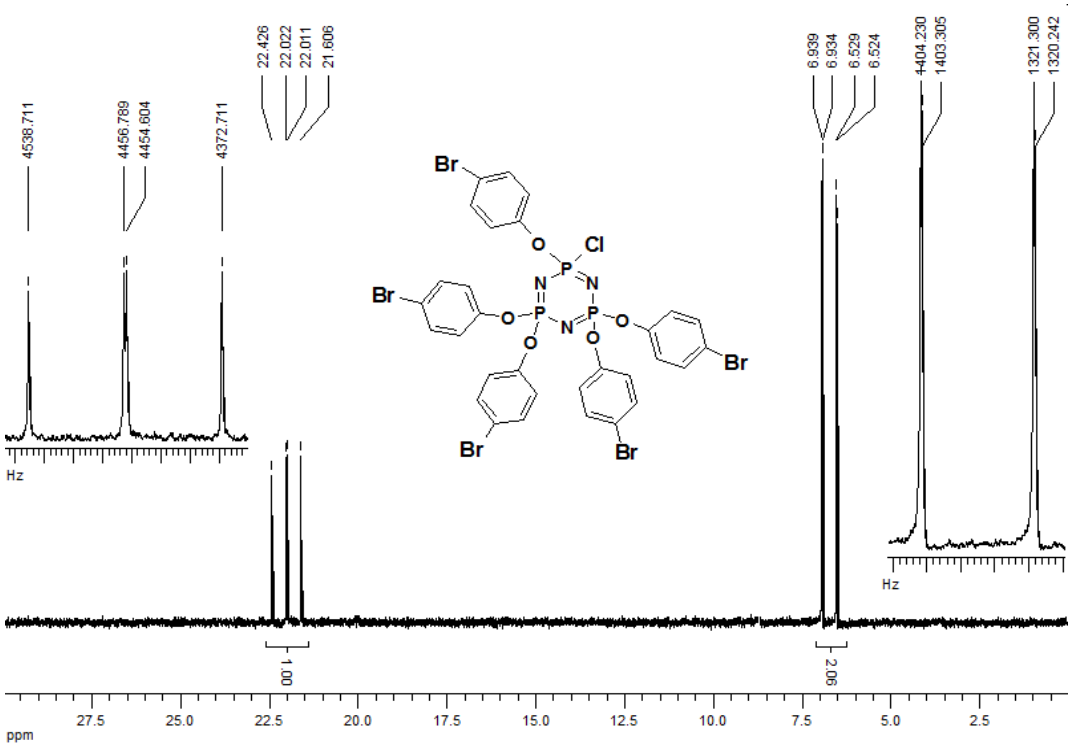
Şekil 5.7. Bileşik **IIb**' nin Yapısı



Şekil 5.8. Bileşik **IIIb**' nin Yapısı

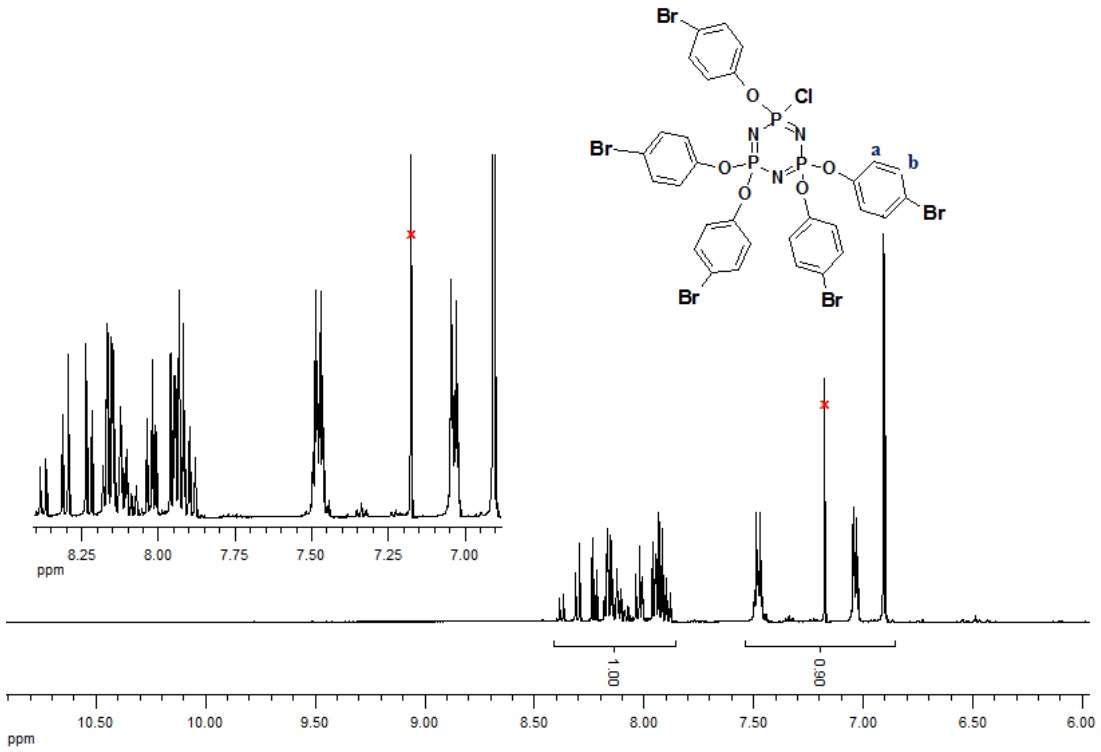
Bileşik **IIb**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. δ= 22.01 ppm' deki pik [P(OArCl)] grubundaki fosfor atomuna aittir ve [P(OAr)$_2$] gruplarındaki fosfor atomları ile eşleşerek ($^2J_{PNP}$= 83.0 Hz) üçlü pik olarak gözlenmektedir. δ= 6.73 ppm' deki pik ise [P(OAr)$_2$] grubundaki fosfor atomlarına ait olup [P(OArCl) grubundaki fosfor atomu ile eşleşerek ikili pik olarak gözlenmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:2.06 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.6**).

Spektrum 5.6. Bileşik **IIb**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



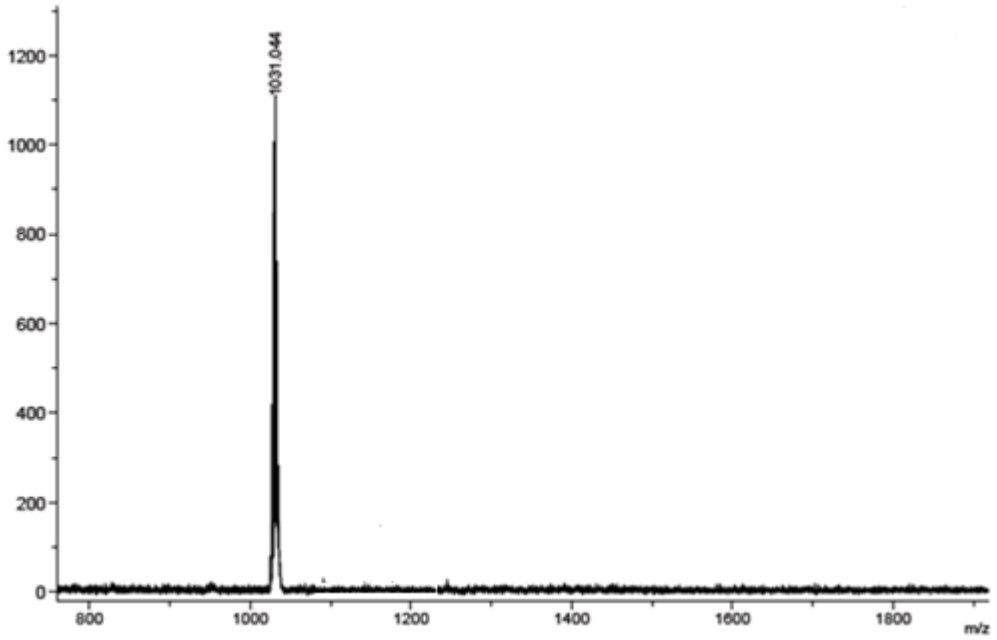
Bileşik **IIb**' nin oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumunda disübstitüe benzen halkasına ait δ= 6.91-7.48 ppm arasındaki pik çokluğu oksijen atomuna komşu H_a aromatik protonlara, δ= 7.88-8.38 ppm arasındaki pik çokluğu ise Br atomuna komşu H_b aromatik protonlarına aittir ve integral değerleri 1:0.90 olup 10:10 protona karşılık gelmektedir. δ=7.26 ppm' de görülen pik ise $CHCl_3$ çözücü pikidir (**Spektrum 5.7**).

Spektrum 5.7. Bileşik **IIb**' nin ^{1}H NMR Spektrumu



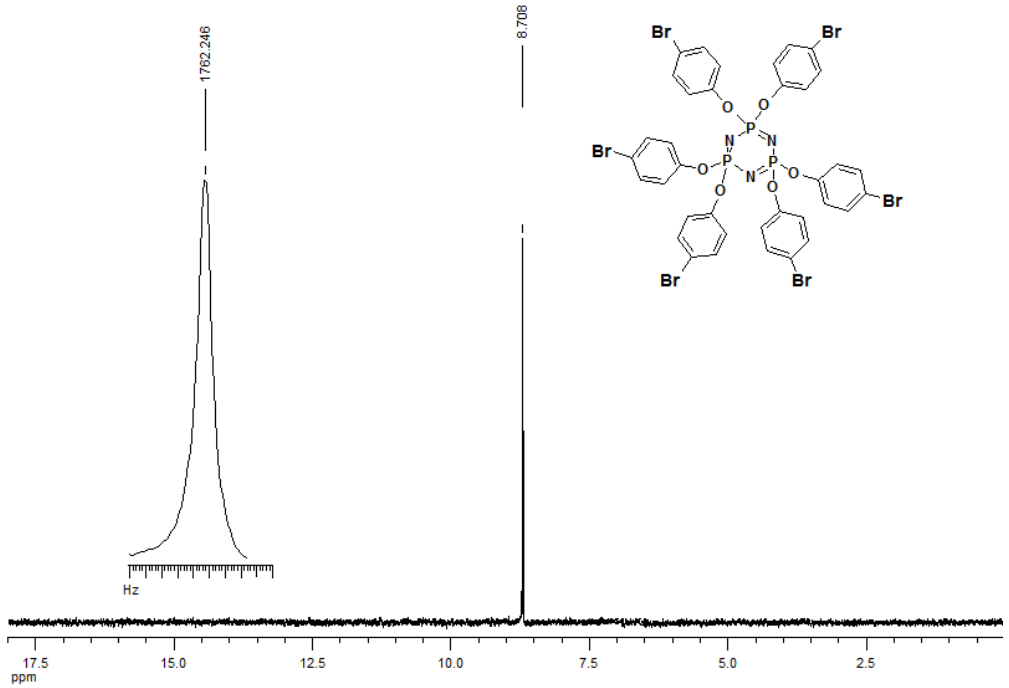
Bileşik **IIb**' nin MALDI yöntemi ile 1,8,9-antrasentriol matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 1031.044 m/z beklenen mol kütlesi ile (1030.41) uyumludur (**Spektrum 5.8**).

Spektrum 5.8. Bileşik **IIb**' nin Kütle Spektrumu



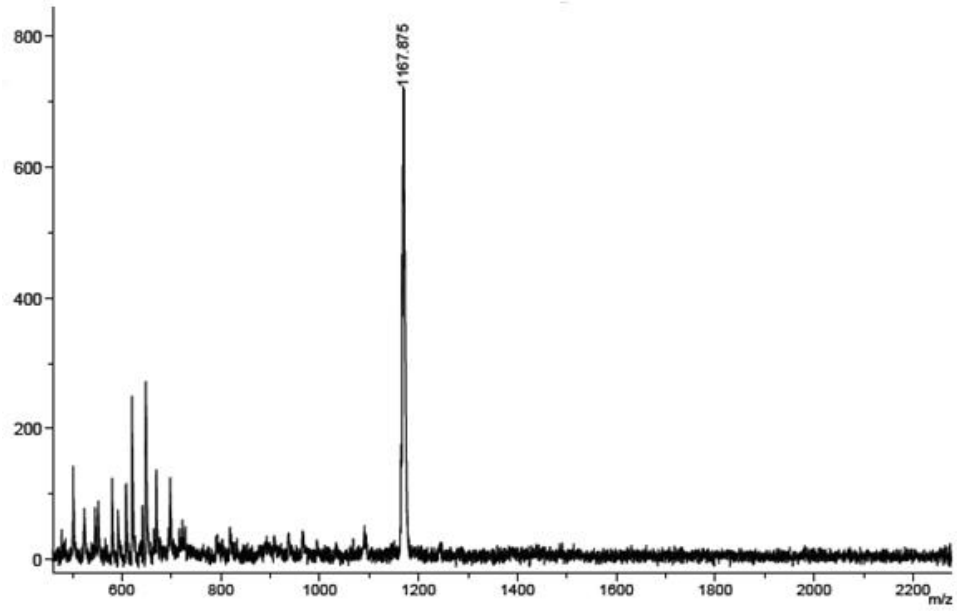
Bileşik **IIIb**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu, moleküldeki bütün fosfor atomlarının eşdeğer olması sebebiyle beklenildiği gibi A_3 spin sistemindedir ve δ= 8.71 ppm' de rezonansa gelmiştir (**Spektrum 5.9**).

Spektrum 5.9. Bileşik **IIIb**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31} P NMR Spektrumu



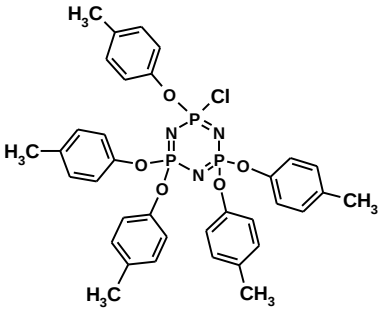
Bileşik **IIIb**' nin MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 1167.875 m/z beklenen mol kütlesi ile (1166.95) uyumludur (**Spektrum 5.10**).

Spektrum 5.10. Bileşik **IIIb**' nin Kütle Spektrumu

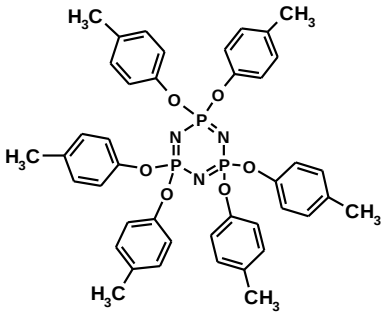


5.3.3. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile p-kresol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IIc, IIIc) Yapı Analizi:

Hekzaklorosiklofosfazatrien ile p-kresolün (4-metil fenol), reaksiyonu 1:5.5 mol oranında oda sıcaklığında THF' de ve baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kloro-2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien **(IIc)** ve hekzakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien **(IIIc)** bileşiklerinin yapısı ^{31}P, ^{1}H, NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



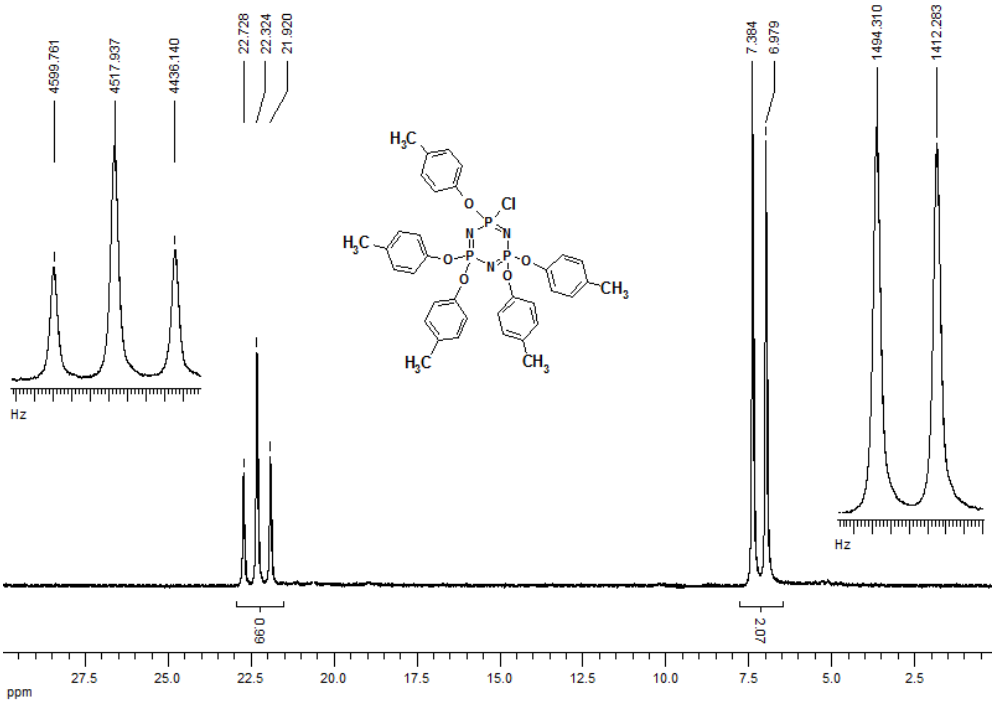
Şekil 5.9. Bileşik **IIc**' nin Yapısı



Şekil 5.10. Bileşik **IIIc**' nin Yapısı

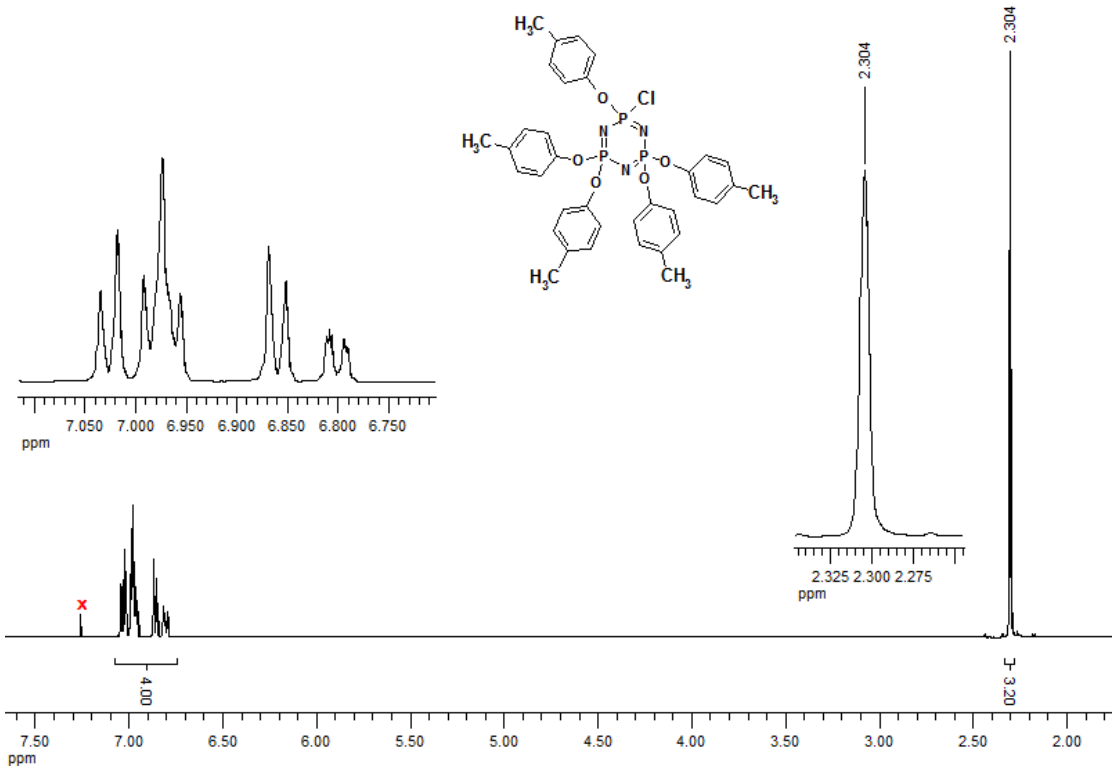
Bileşik **IIc**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4'ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. δ= 22.32 ppm' deki pik [P(OArCl)] grubundaki fosfor atomuna aittir ve [P(OAr)$_2$] gruplarında bulunan fosfor atomları ile eşleşerek ($^2J_{PNP}$= 81.9 Hz) üçlü pik olarak gözlenmektedir. δ= 7.18 ppm' deki pik ise [P(OAr)$_2$] grubundaki fosfor atomlarına ait olup [P(OArCl) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikili pik olarak gözlenmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 0.99:2.07 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.11**).

Spektrum 5.11. Bileşik **IIc**' nin Protonlar İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



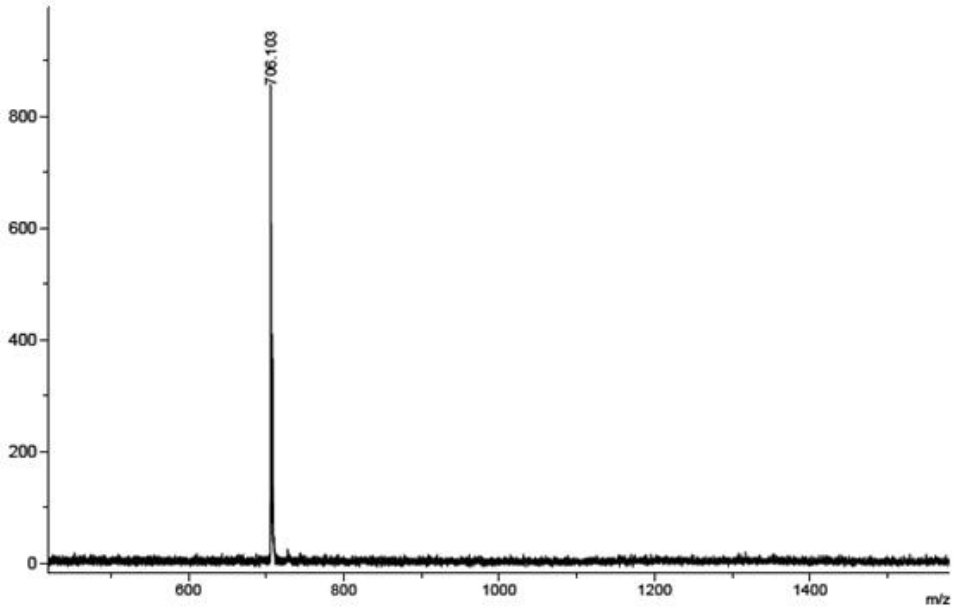
Bileşik **IIc**' nin oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumunda δ=6.79-7.04 ppm arasındaki pik çokluğu aromatik protonlara ve δ= 2.30 ppm' deki tekli pik metil protonlarına aittir. δ=7.26 ppm' de gözlenen pik ise $CHCl_3$ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri 4:3.20 olup 20:15 fosfora karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.12**).

Spektrum 5.12. Bileşik **IIc**' nin ^1H NMR spektrumu



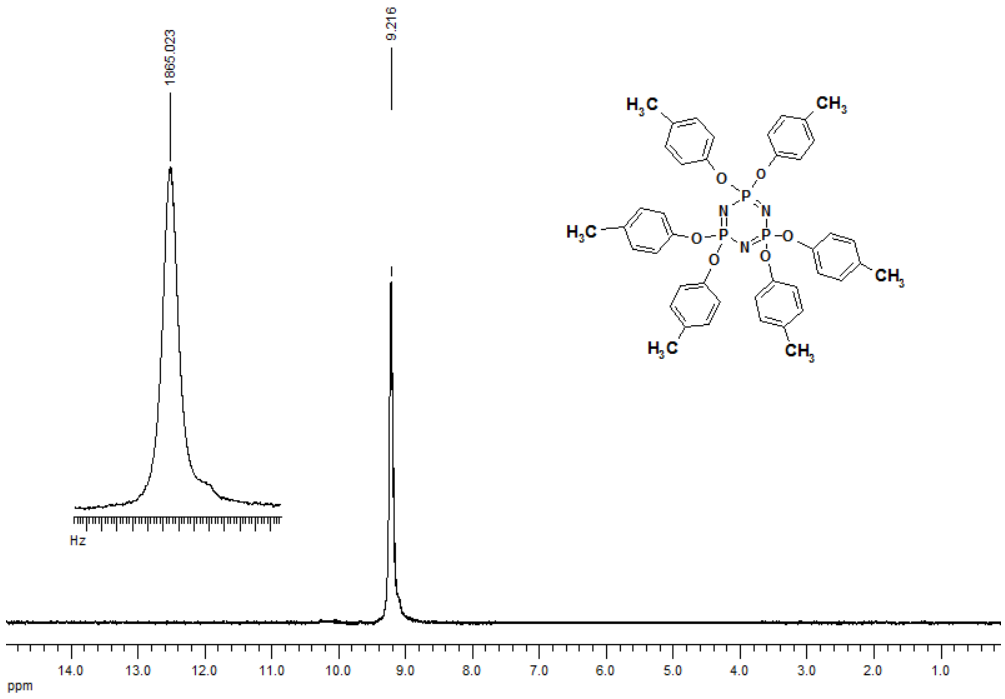
Bileşik **IIc**' nin MALDI yöntemi ile 1,8,9-antrasentriol matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M]^+$ = 706.103 m/z beklenen mol kütlesi ile (706.06) uyumludur (**Spektrum 5.13**).

Spektrum 5.13. Bileşik **IIc**' nin Kütle Spektrumu



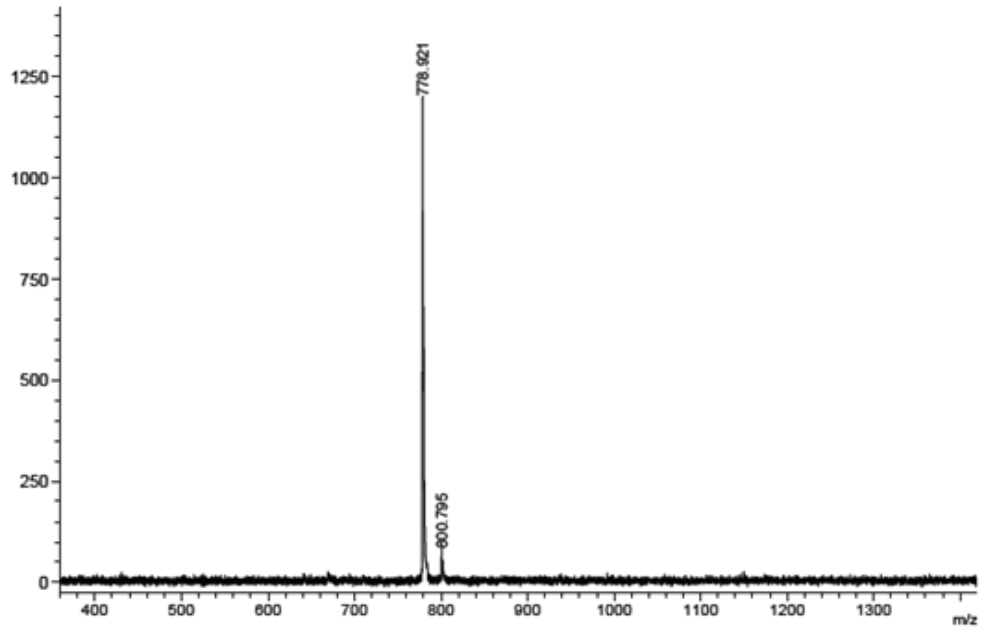
Bileşik **IIIc**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4'ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu, moleküldeki bütün fosfor atomlarının eşdeğer olması sebebiyle beklenildiği gibi A_3 spin sistemindedir ve δ= 9.22 ppm' de rezonansa gelmiştir (**Spektrum 5.14**).

Spektrum 5.14. Bileşik **IIIc**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31} P NMR Spektrumu



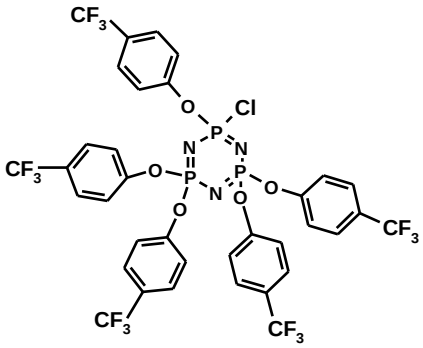
Bileşik **IIIc**' nin MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 778.921 m/z beklenen mol kütlesi ile (777.74) uyumludur (**Spektrum 5.15**).

Spektrum 5.15. Bileşik **IIIc**' nin Kütle Spektrumu

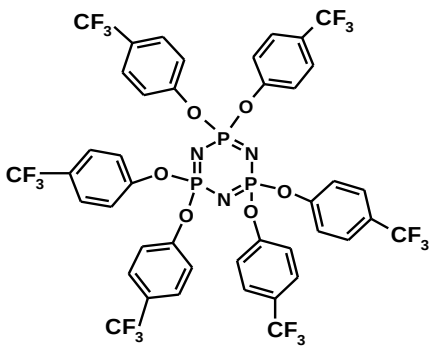


5.3.4. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile p-triflorometilfenol' ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IId, IIId) Yapı Analizi:

Hekzaklorosiklofosfazatrien ile p-triflorometilfenol' ün reaksiyonu 1:5.2 mol oranında oda sıcaklığında THF' de ve baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kloro-2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien **(IId)** ve hekza(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien **(IIId)** bileşiklerinin yapısı ^{31}P, ^{1}H, NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



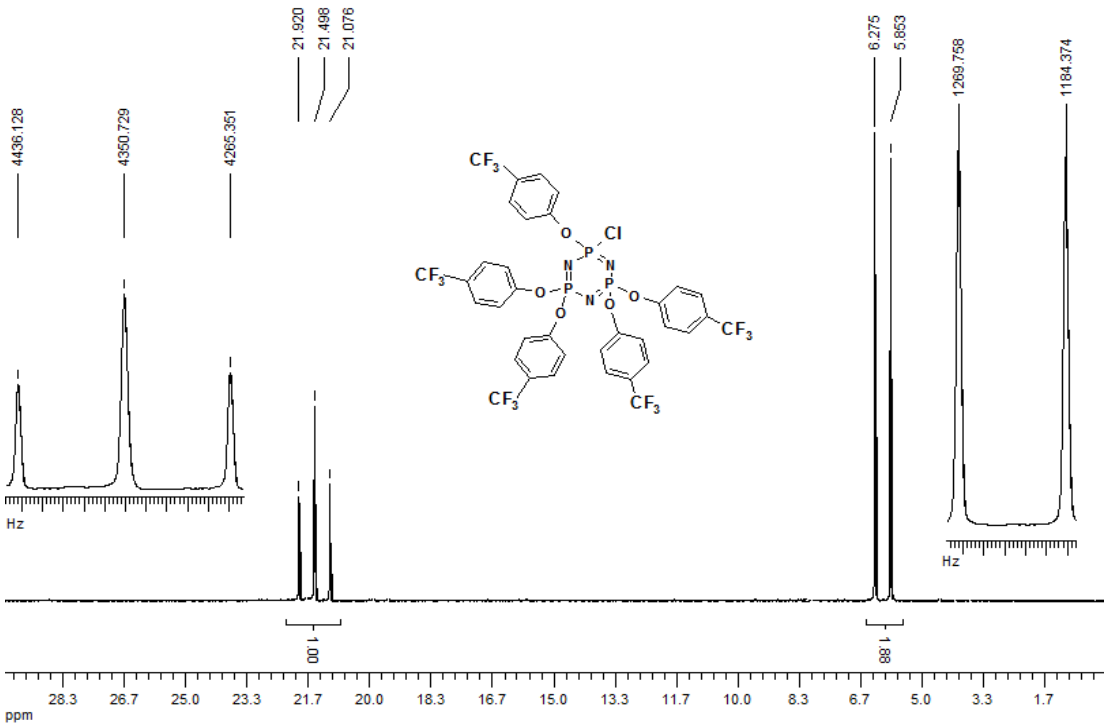
Şekil 5.11. Bileşik **IId**' nin Yapısı



Şekil 5.12. Bileşik **IIId**' nin Yapısı

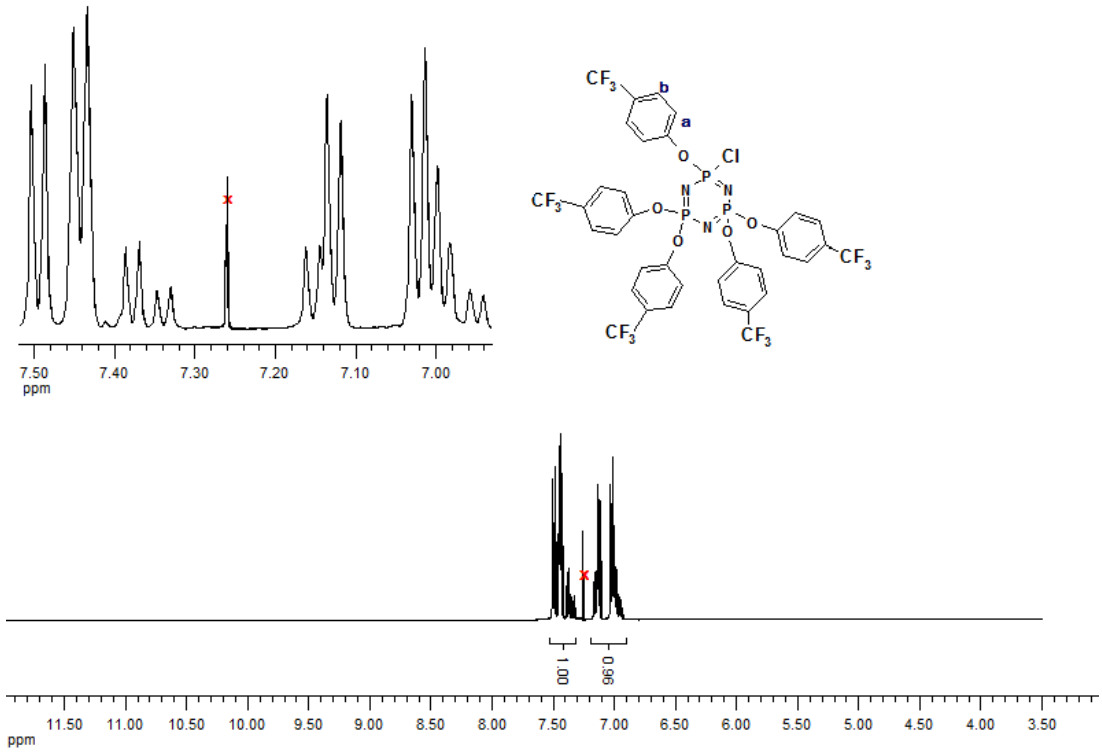
Bileşik **IId**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4'ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. δ= 21.50 ppm' deki pik [P(OArCl)] grubundaki fosfor atomuna aittir ve [P(OAr)$_2$] gruplarında bulunan fosfor atomları ile eşleşerek ($^2J_{PNP}$= 85.5 Hz) üçlü pik olarak gözlenmektedir. δ= 6.06 ppm' deki pik ise [P(OAr)$_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup [P(OArCl) grubundaki fosfor atomu ile eşleşerek ikili pik olarak gözlenmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.88 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.16**).

Spektrum 5.16. Bileşik **IId**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



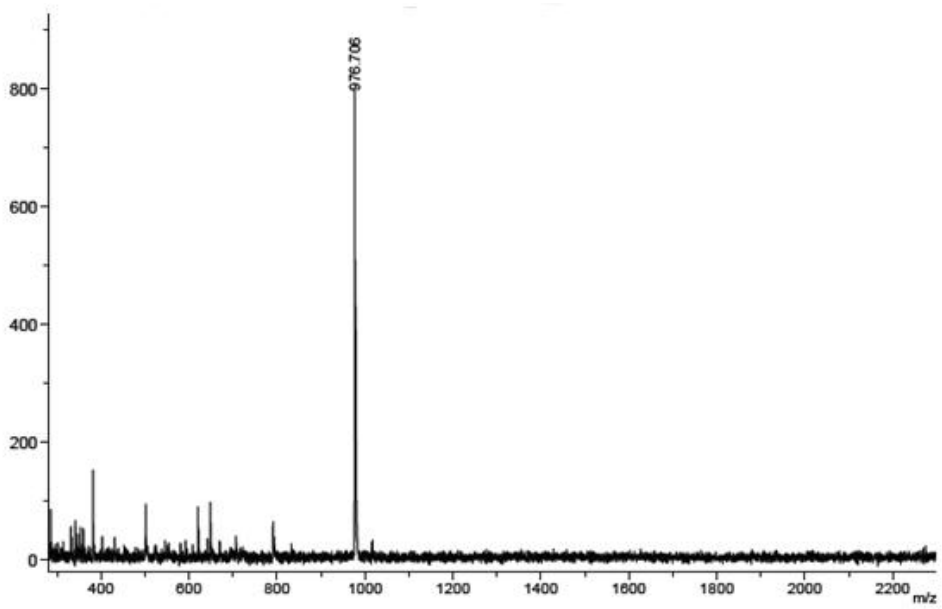
Bileşik **IId**' nin oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumunda δ= 6.94–7.16 ppm arasındaki pik çokluğu oksijen atomuna komşu H_a aromatik protonlarına, δ= 7.33-7.50 ppm arasındaki pik çokluğu ise $–CF_3$ atom grubuna komşu H_b aromatik protonlarına aittir ve integral değerleri 1:0.96 olup 10:10 protona karşılık gelmektedir. Spektrumda δ= 7.26 ppm' de gözlenen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir (**Spektrum 5.17**).

Spektrum 5.17. Bileşik **IId**' nin ^{1}H NMR Spektrumu



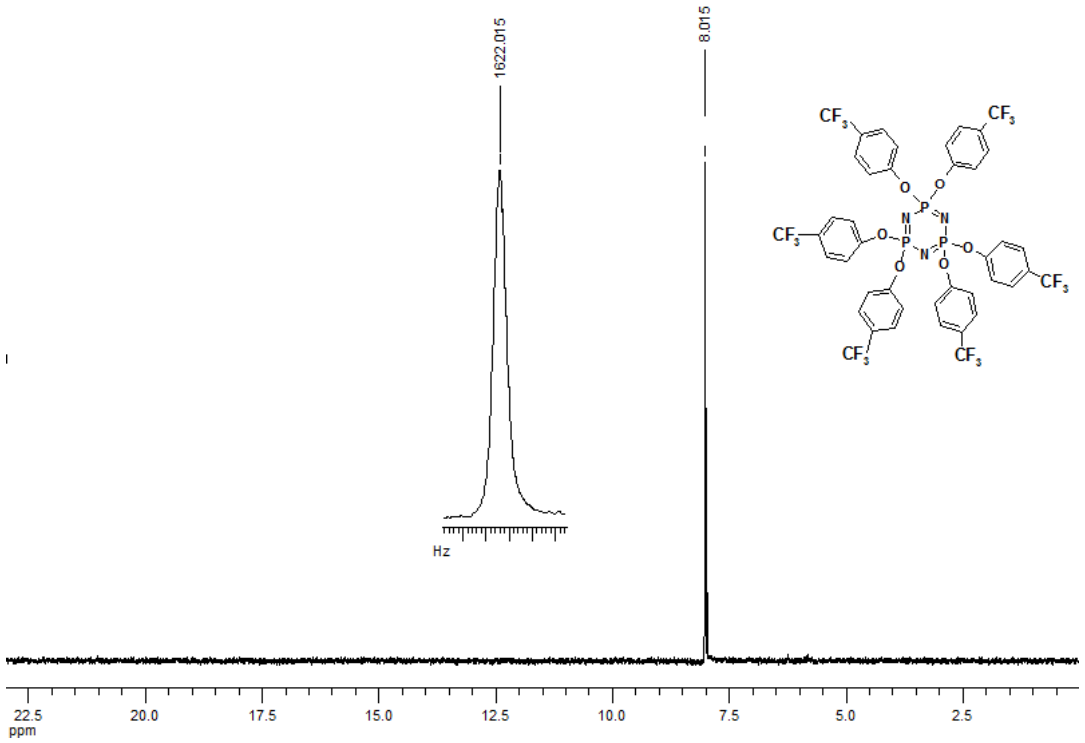
Bileşik **IId**' nin MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ =976.706 m/z beklenen mol kütlesi ile (975.92) uyumludur (**Spektrum 5.18**).

Spektrum 5.18. Bileşik **IId**' nin Kütle Spektrumu



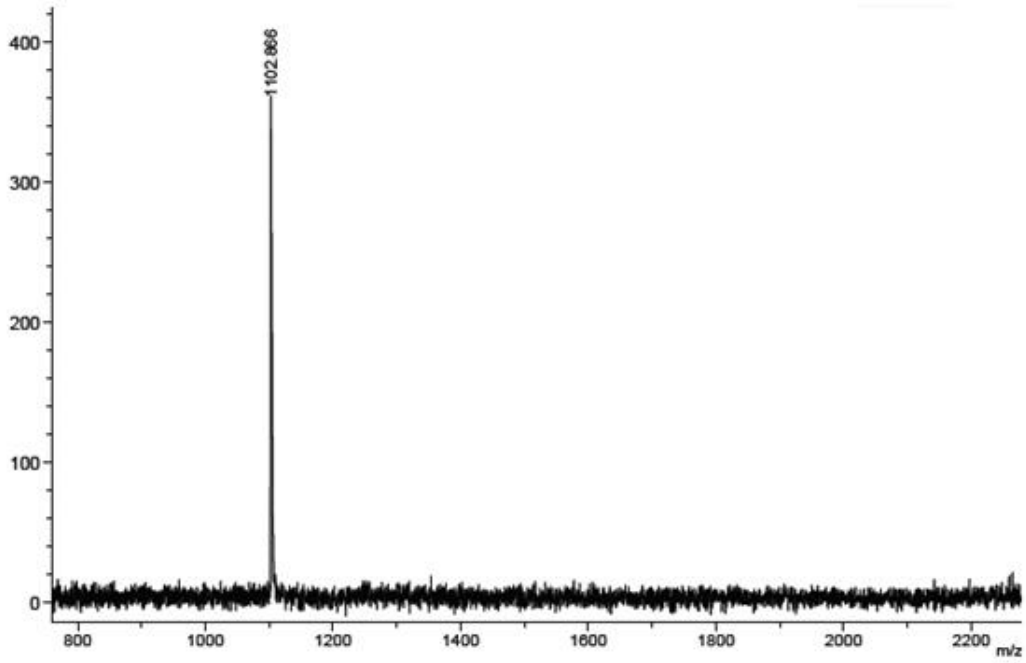
Bileşik **IIId**' nin oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu, moleküldeki bütün fosfor atomlarının eşdeğer olması sebebiyle beklenildiği gibi A_3 spin sistemindedir ve δ= 8.02 ppm' de rezonansa gelmiştir (**Spektrum 5.19**).

Spektrum 5.19. Bileşik **IIId**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31} P NMR Spektrumu



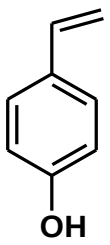
Bileşik **IIId**' nin MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 1102.866 m/z beklenen mol kütlesi ile (1101.570) uyumludur (**Spektrum 5.20**).

Spektrum 5.20. Bileşik **IIId**' nin Kütle Spektrumu



5.3.5. 4-Hidroksistirenin (V) Yapı Analizi

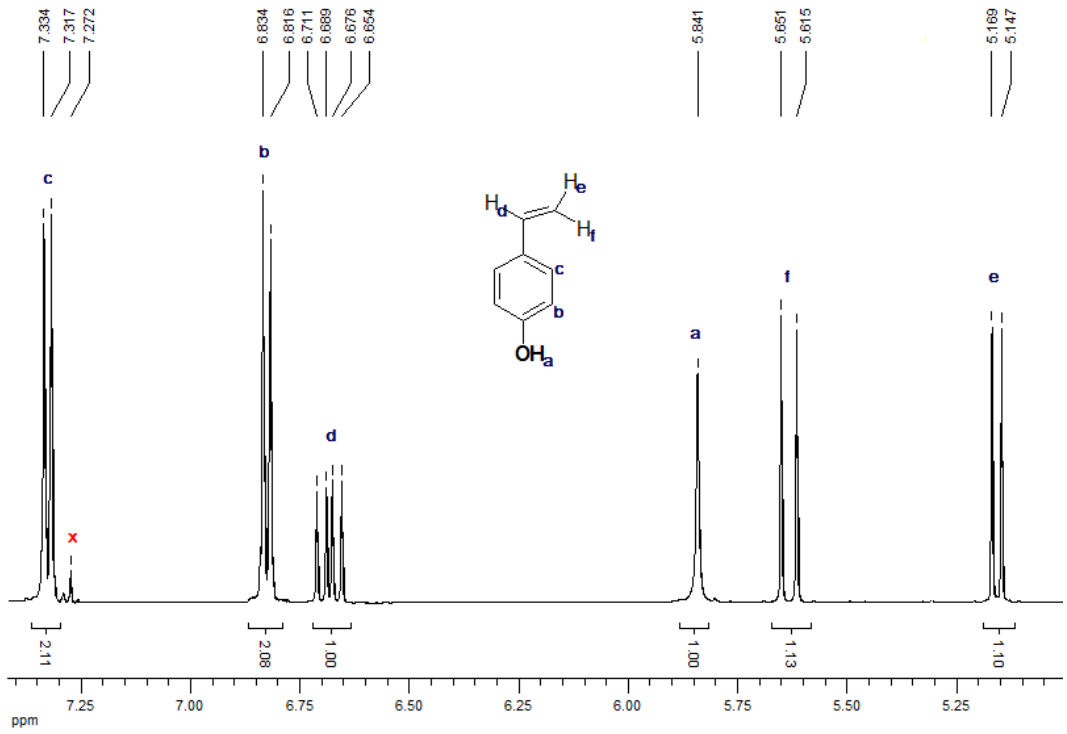
4-Asetoksistiren' in KOH ile bazik hidrolizinden 4-hidroksistiren (**V**) elde edildi. Elde edilen bileşiğin yapısı ^{1}H ve ^{13}C NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı.



Şekil 5.13. 4-Hidroksistren' in (**V**) Yapısı

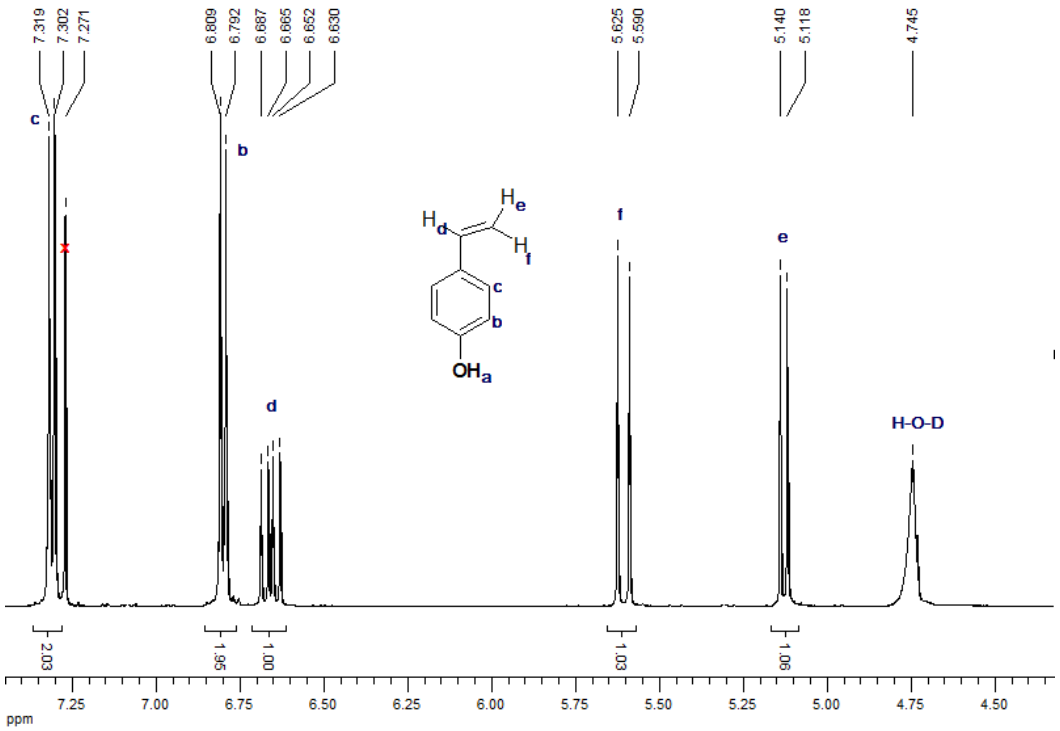
Bileşik **V**' in oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^{1}H NMR spektrumunda -O<u>H</u> protonu δ_{Ha}= 5.84 ppm' de, Hb ve Hc aromatik protonları eşleşerek ($^3J_{Hb-Hc}$ = 8.6 Hz) sırasıyla δ_{Hb}= 6.83 ppm, δ_{Hc}= 7.33 ppm' de rezonansa gelmiştir. İç vinil protonu H_d (δ_{Hd}= 6.68 ppm) , dış vinil protonları H_e (δ_{He}= 5.16 ppm) ve H_f (δ_{Hf}= 5.63 ppm) ile eşleşerek ($^3J_{cisHd-He}$ = 10.9 Hz ve $^3J_{transHd-Hf}$ = 17.6 Hz) dörde (ikilinin ikilisi) yarılmıştır. Spektrumda δ= 7.27 ppm' de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir (**Spektrum 5.21**).

Spektrum 5.21. 4-Hidroksistiren Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



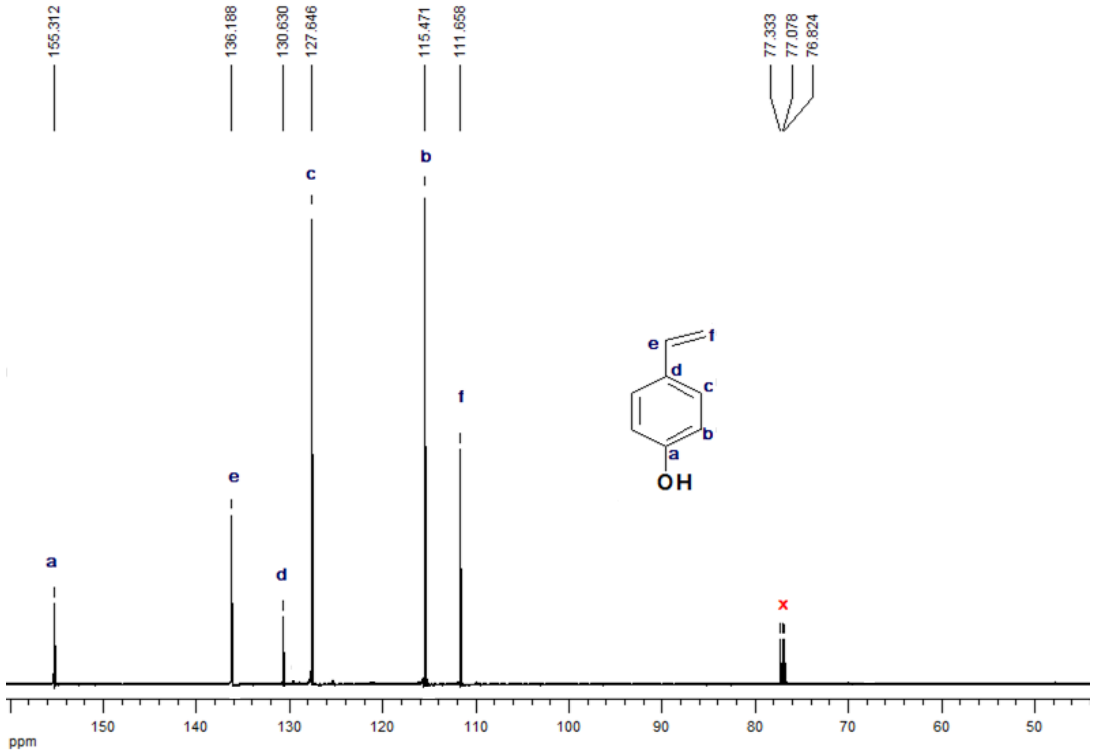
4-Hidroksistiren bileşiğinin D_2O katılarak döteryumlanması ile elde edilen ^{1}H NMR spektrumunda δ_{Ha}= 5.84 ppm' de görülen -O<u>H</u> protonu kaybolup, δ= 4.75 ppm' de H-O-D piki ortaya çıkmıştır(**Spektrum 5.22**).

Spektrum 5.22. 4-Hidroksistiren Bileşiğinin Döteryumlanmış ^{1}H NMR Spektrumu



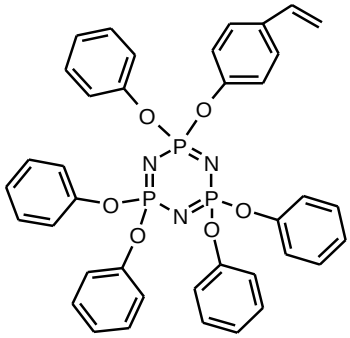
Bileşik **V**' in oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^{13}C NMR spektrumunda aromatik karbonlar, aromatik protonları perdelemeyen halka akımlarından pek etkilenmediğinden alkenlerle aynı bölgede (δ= 110-150 ppm) rezonansa gelirler. Buna göre a, b, c, d aromatik karbonları sırasıyla δ_a= 155.31 ppm, δ_b= 115.47 ppm, δ_c= 127.65 ppm, δ_d= 130.63 ppm' de rezonansa gelirken; uç metilen grubunun karbonu (f), δ_f= 111.66 ppm' de, iç alkenil karbonu (e) ise δ_e= 136.19 ppm' de rezonansa gelmiştir. Spektrumda δ= 77.08 ppm' de görülen üçlü pik $CHCl_3$ çözücü pikidir (**Spektrum 5.23**).

Spektrum 5.23. 4-Hidroksistiren Bileşiğinin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{13}C NMR Spektrumu



5.3.6. 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfa- zatrien (VIa) Bileşiğinin Yapı Analizi

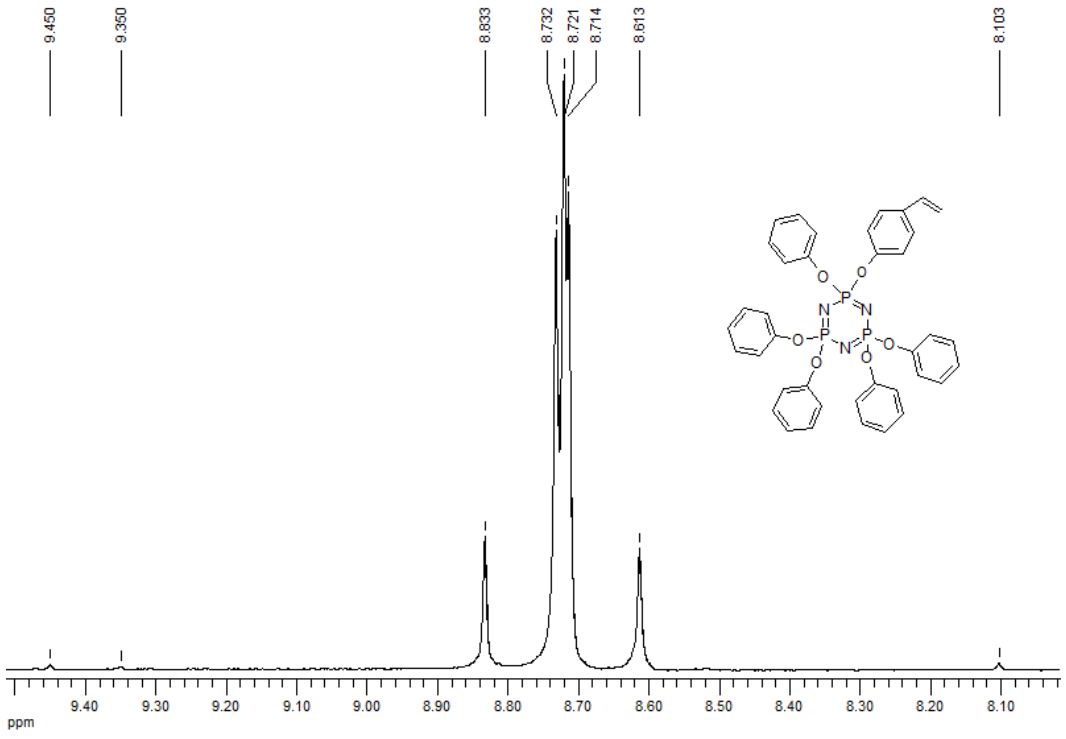
4-hidroksistiren ile kloro-2,2,4,4,6-pentafenoksisiklofosfazatrien' in **(IIa)** reaksiyonu, 1:0.75 mol oranında THF' de çözücünün kaynama sıcaklığında, baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien **(VIa)** bileşiğinin yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA termogramları ile belirlendi.



Şekil 5.14. Bileşik **VIa**' nın Yapısı

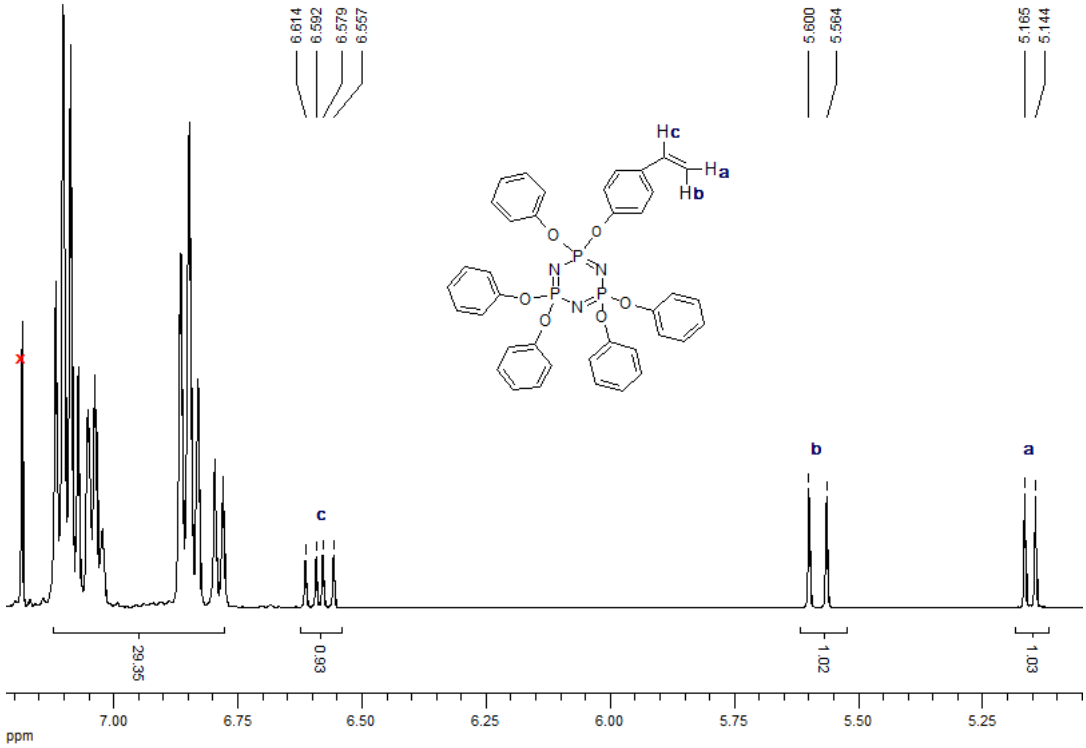
Bileşik **VIa**' nın oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı CDCl3' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu; yapıda bulunan fosfor çekirdeklerinin kimyasal çevrelerinin birbirine çok benzer olması nedeniyle AB_2 spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrumdur. [P(OAr)(OAr')] çekirdek grubundaki fosfor atomuna ait kimyasal kayma değeri δ_A= 8.83 ppm ve [$P(OAr)_2$] çekirdek gruplarındaki fosfor atomlarına ait kimyasal kayma değeri δ_B= 8.67 ppm' dir. Bu iki çekirdek grubu arasındaki eşleşme sabiti g-NMR 4.1 simülasyon (benzetim) programıyla $^2J_{AB}$= 91.5 Hz olarak hesaplanmıştır (**Spektrum 5.24.**). [Ar: C_6H_5; Ar'=C_6H_5-C_2H_3]

Spektrum 5.24. Bileşik **VIa**' nın Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



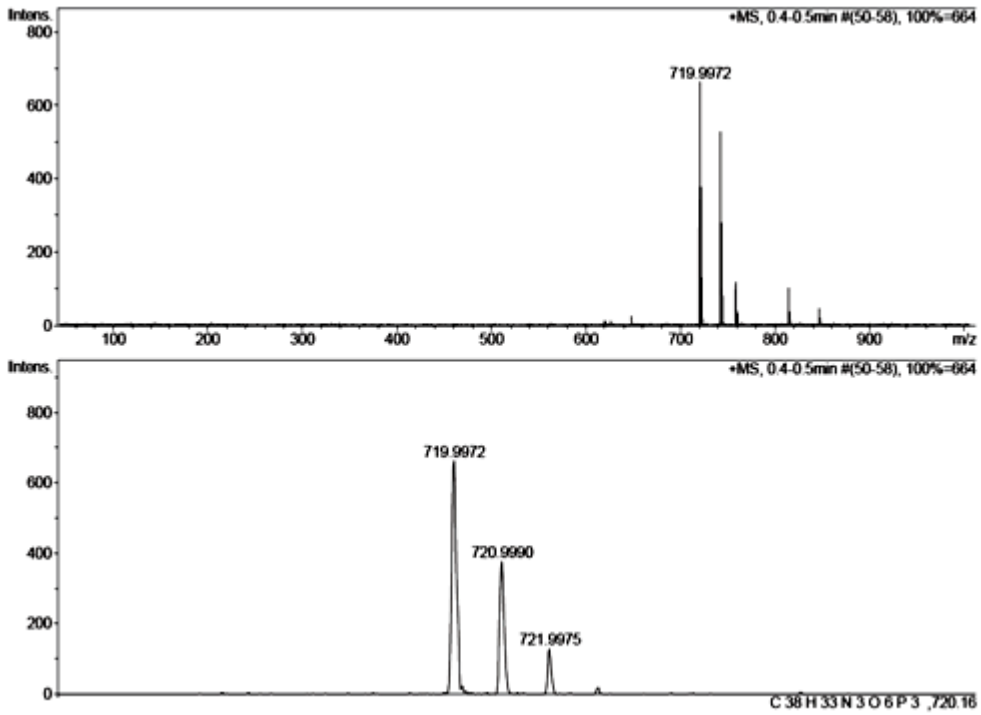
Bileşik **VIa**' nın oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde δ= 5.15 ppm' de görülen ikili pik H_a vinilik protonuna ($^3J_{HHcis}$ / $^3J_{HaHc}$ = 10.9 Hz); δ= 5.58 ppm' de görülen ikili pik H_b protonuna ($^3J_{HHtrans}$ / $^3J_{HbHc}$= 17.6 Hz); δ= 6.59 ppm' de görülen dörtlü pik H_c protonuna aittir. δ= 6.78- 7.12 ppm arasındaki pik çoklukları benzen halkası üzerindeki protonlara aittir ve δ= 7.26 ppm' de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri 29.35:0.93:1.02:1.03 olup sırasıyla 29:1:1:1 protona karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.25**).

Spektrum 5.25. Bileşik **VIa**' nın ^1H NMR Spektrumu

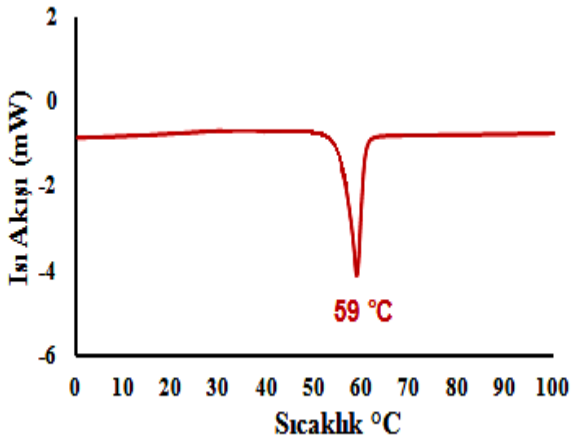


Bileşik **VIa**' nın ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M]^+$ = 719.99 m/z beklenen mol kütlesi ile (719.62) uyumludur (**Spektrum 5.26**).

Spektrum 5.26. Bileşik **VIa**' nın Kütle Spektrumu



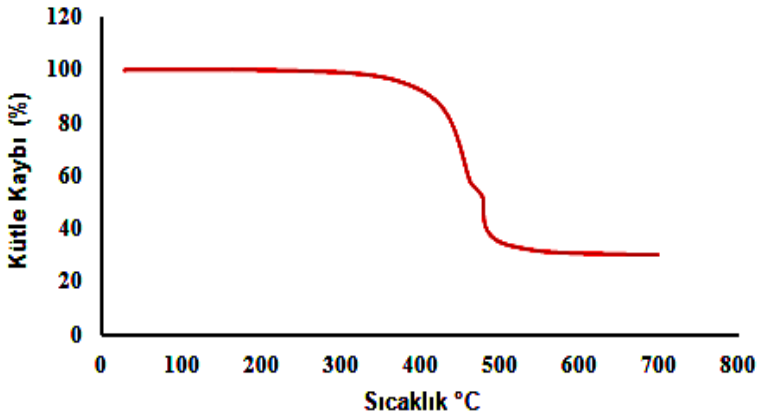
Bileşik **VIa**' nın DSC termogramında 59 °C' deki endotermik pik erime noktasını göstermektedir (**Şekil 5.15)**.



Şekil 5.15. Bileşik **VIa**' nın DSC Termogramı

Bileşik **VIa**' nın TGA termogramı incelendiğinde 700 ºC' ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 421

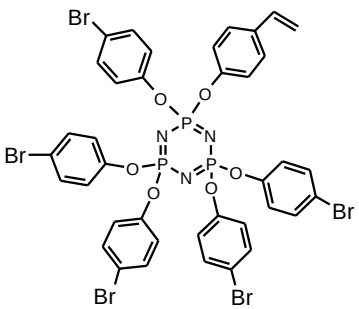
ºC' den 468 ºC' ye kadar ağırlığının % 45' ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 474 ºC' den 484 ºC' ye maddenin geriye kalan kısmının ağırlığının % 44' ünü kaybetmektedir. Bileşiğin % 31' i 700 ºC' de bozunmadan kalmaktadır (**Şekil 5.16**).



Şekil 5.16. Bileşik **VIa**' nın TGA Termogramı

5.3.7. 2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofosfazatrien (VIb) Bileşiğinin Yapı Analizi

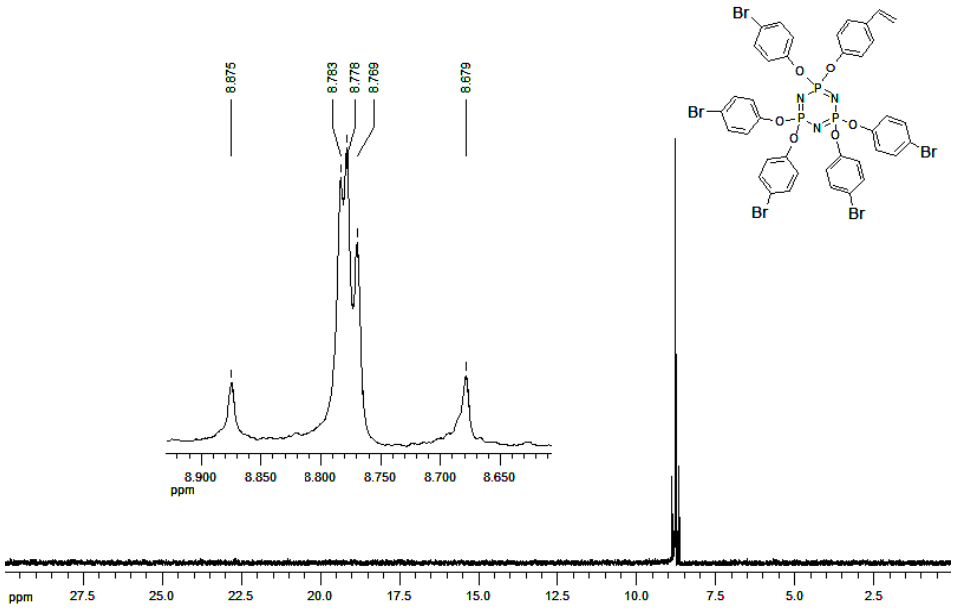
4-hidroksistiren ile kloro-2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)siklofosfazatrien' in (**IIb**) reaksiyonu 1:0.75 mol oranında THF' de çözücünün kaynama sıcaklığında, baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen 2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofosfazatrien (**VIb**) bileşiğinin yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA termogramları ile belirlendi.



Şekil 5.17. Bileşik **VIb**' nin Yapısı

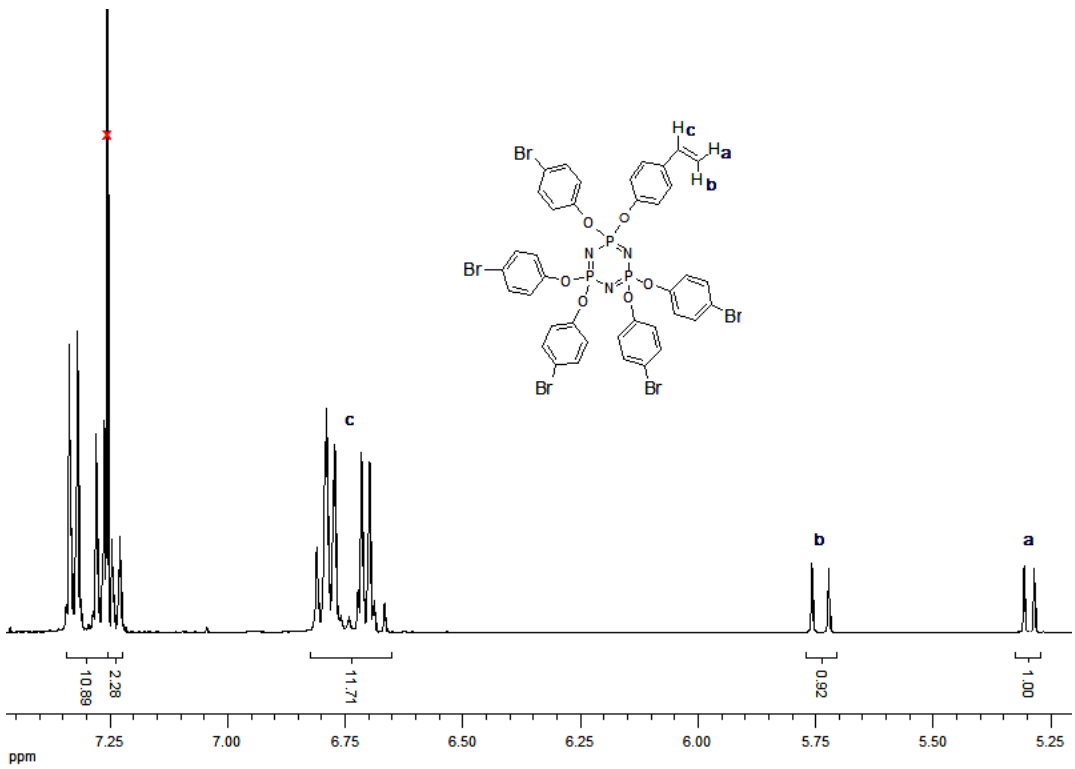
Bileşik **VIb**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu; yapıda bulunan fosfor çekirdeklerinin kimyasal çevrelerinin birbirine çok benzer olması nedeniyle AB_2 spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrumdur. [P(OAr)(OAr')] çekirdek grubundaki fosfor atomuna ait kimyasal kayma değeri δ_A= 8.87 ppm ve [P(OAr)$_2$] çekirdek gruplarındaki fosfor atomlarına ait kimyasal kayma değeri ise δ_B= 8.73 ppm' dir. Bu iki çekirdek grubu arasındaki eşleşme sabiti g-NMR 4.1 simülasyon (benzetim) programıyla J_{AB}= 101.7 Hz olarak hesaplanmıştır (**Spektrum 5.27**). [Ar: C_6H_4Br; Ar'=C_6H_5-C_2H_3]

Spektrum 5.27. Bileşik **VIb**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



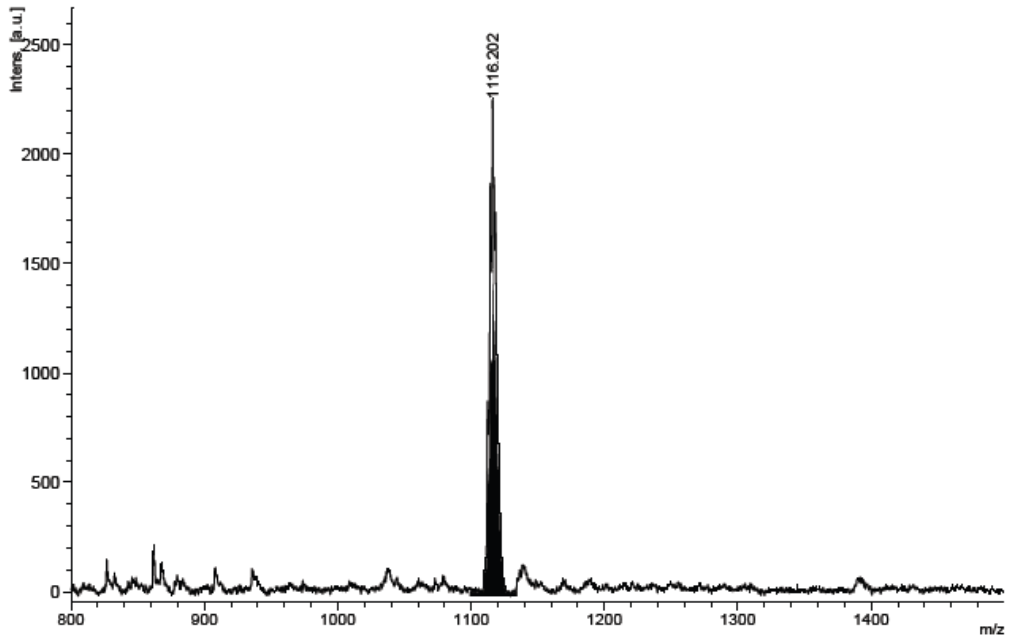
Bileşik **VIb**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde δ= 5.30 ppm' de görülen ikili pik H_a vinilik protonuna ($^3J_{HHcis}$ / $^3J_{HaHc}$ = 10.9 Hz); δ= 5.74 ppm' de görülen ikili pik H_b protonuna ($^3J_{HHtrans}$ / $^3J_{HbHc}$= 17.6 Hz); H_c vinilik ptotonu aromatik protonlarla aynı bölgede (δ= 6.67-6.81) rezonansa gelmiştir. δ= 6.78- 7.12 ppm arasındaki pik çokluğu ise disübstitüe benzen halkası üzerindeki protonlara aittir ve δ= 7.26 ppm' de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir (**Spektrum 5.28**).

Spektrum 5.28. Bileşik **VIb**' nin ^{1}H NMR Spektrumu

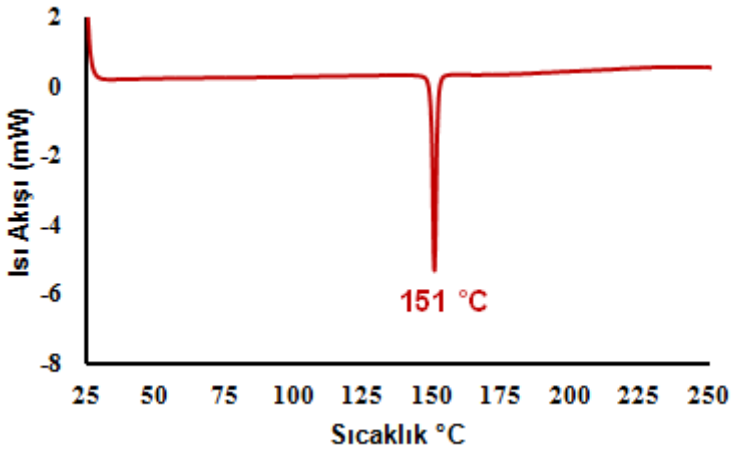


Bileşik **VIb**' nin ESI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+2H]^{+}$ =1116.202 m/z beklenen mol kütlesi ile (1114.10) uyumludur (**Spektrum 5.29**).

Spektrum 5.29. Bileşik **VIb**' nin Kütle Spektrumu

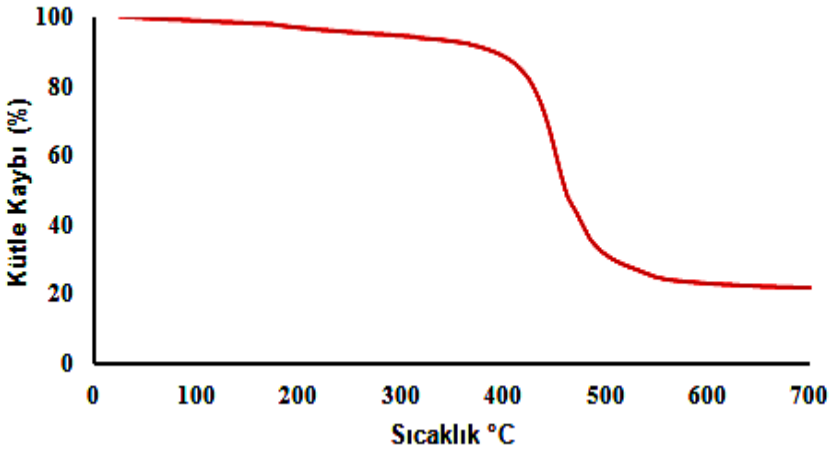


Bileşik **VIb**' nin DSC termogramında 151 ºC' deki endotermik pik erime noktasını göstermektedir (**Şekil 5.18**).



Şekil 5.18. Bileşik **VIb**' nin DSC Termogramı

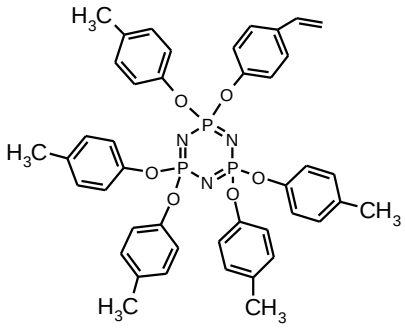
Bileşik **VIb**' nin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C' ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin bu basamakta, 414 °C' den 471 °C' ye kadar ağırlığının %76' sını kaybettiği gözlenmektedir. Bileşiğin % 24' ü 700 °C' de bozunmadan kalmaktadır (**Şekil 5.19**)



Şekil 5.19. Bileşik **VIb**' nin TGA Termogramı

5.3.8. 2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofosfazatrien (VIc) bileşiğinin yapı Analizi

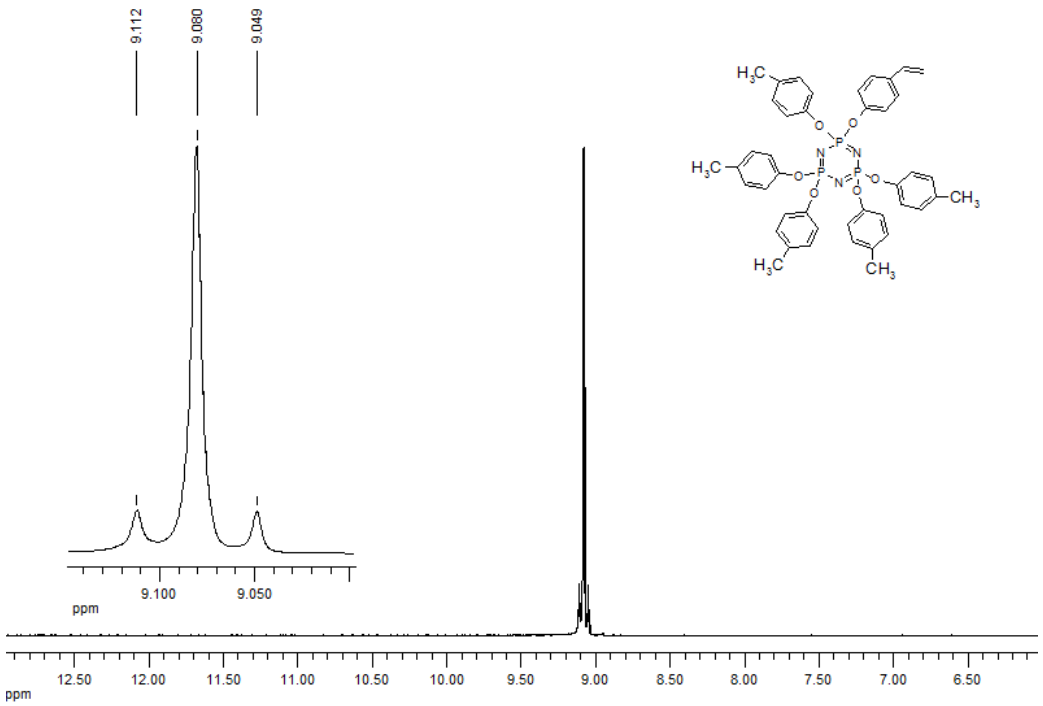
4-hidroksistiren ile kloro-2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)siklofosfazatrien' in (**IIc)** reaksiyonu 1:0.75 mol oranında THF' de çözücünün kaynama sıcaklığında, baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen 2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi) siklofosfazatrien (**VIc**) bileşiğinin yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA termogramları ile belirlendi.



Şekil 5.20. Bileşik **VIc**' nin Yapısı

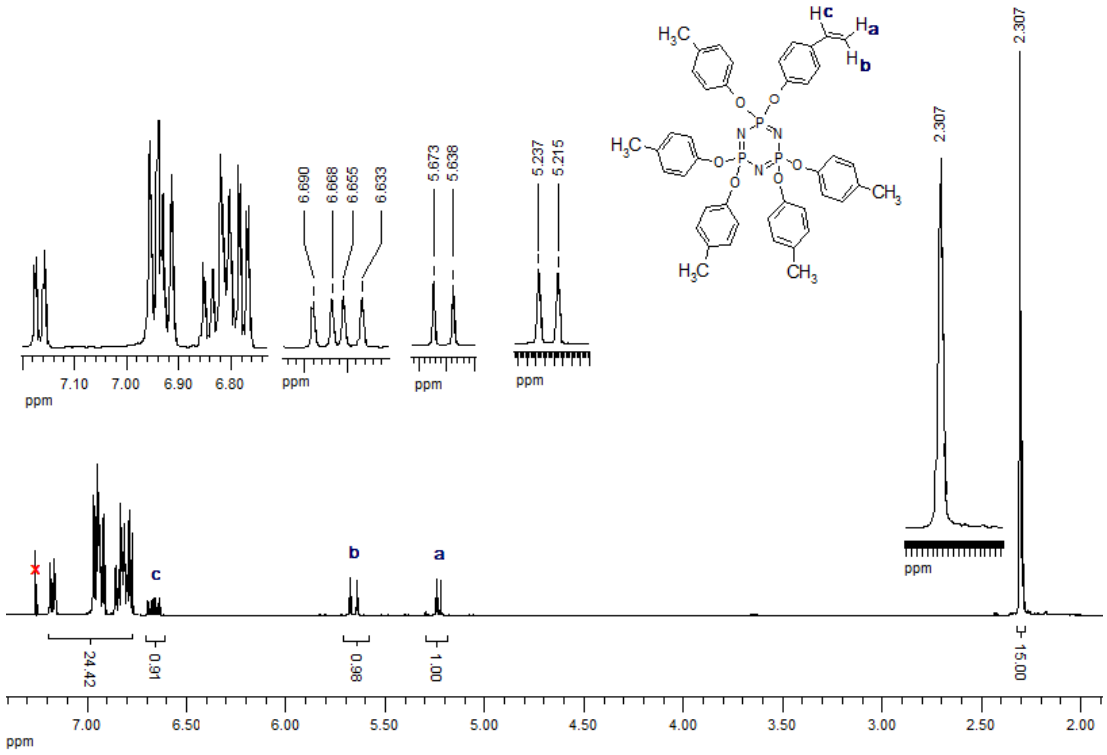
Bileşik **VIc**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu; yapıda bulunan fosfor çekirdeklerinin kimyasal çevrelerinin birbirine çok benzer olması nedeniyle AB_2 spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrumdur. [P(OAr)(OAr')] çekirdek grubundaki fosfor atomuna ait kimyasal kayma değeri δ_A= 9.11 ppm ve [P(OAr)$_2$] çekirdek gruplarındaki fosfor atomlarına ait kimyasal kayma değeri ise δ_B= 9.06 ppm' dir. Bu iki çekirdek grubu arasındaki eşleşme sabiti g-NMR 4.1 simülasyon (benzetim) programıyla J_{AB}= 129.4 Hz olarak hesaplanmıştır (**Spektrum 5.30.**). [Ar: C_6H_4-CH_3; Ar'=C_6H_5-C_2H_3]

Spektrum 5.30. Bileşik **VIc**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



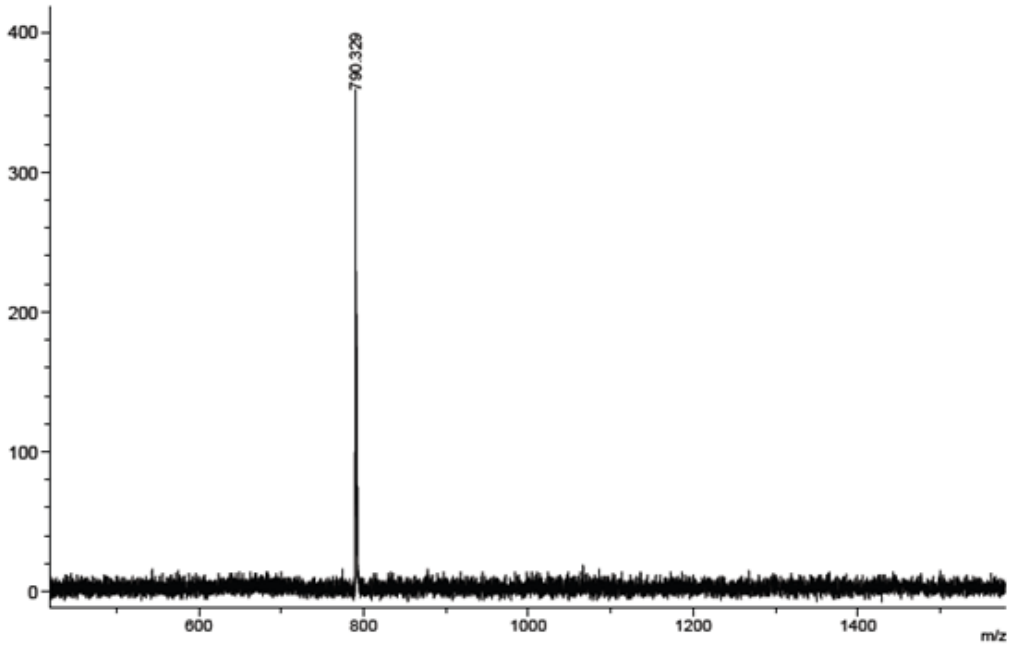
Bileşik **VIc**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde δ= 5.23 ppm' de görülen ikili pik H_a vinilik protonuna ($^3J_{HHcis}$ / $^3J_{HaHc}$ = 10.9); δ= 5.66 ppm' de görülen ikili pik H_b protonuna ($^3J_{HHtrans}$ / $^3J_{HbHc}$= 17.6); δ= 6.66 ppm' de görülen dörtlü pik H_c protonuna aittir. δ= 6.76- 7.18 ppm arasındaki pik çoklukları benzen halkası üzerindeki protonlara δ= 2.31 ppm' deki tekli pik metil protonlarına aittir ve δ= 7.26 ppm' de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri 24.42:0.91:0.98:1:15 olup sırasıyla 24:1:1:1:15 protona karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.31**).

Spektrum 5.31. Bileşik **VIc**' nin ^1H NMR Spektrumu

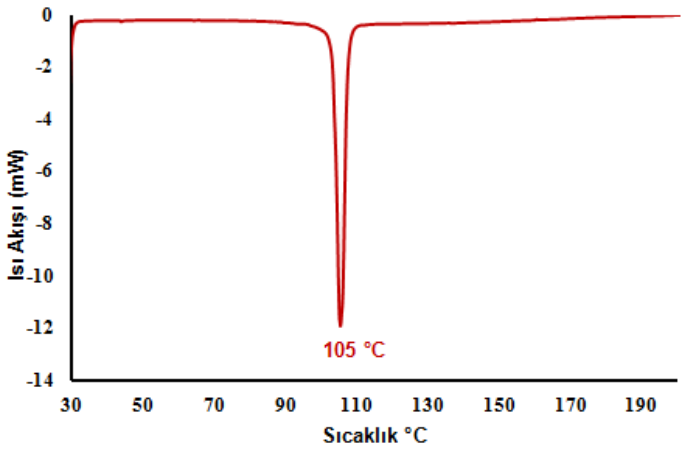


Bileşik **VIc**' nin MALDI yöntemi ile 1,8,9-antrasentriol matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 790.329 m/z, beklenen mol kütlesi ile (789.75) uyumludur (**Spektrum 5.32**).

Spektrum 5.32. Bileşik **VIc**' nin Kütle Spektrumu



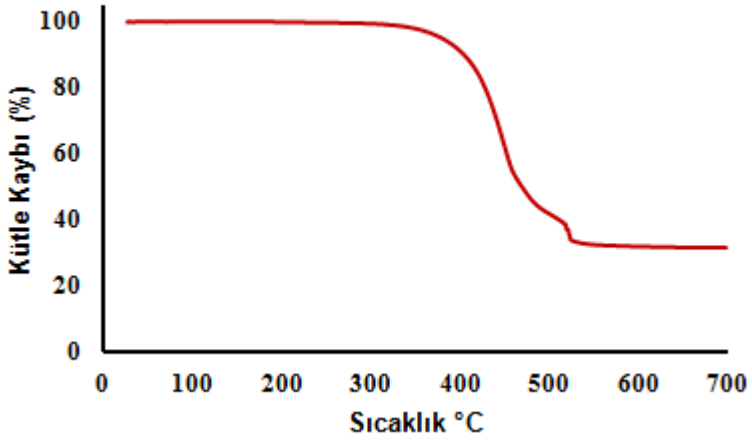
Bileşik **VIc**' nin DSC termogramında 105 °C' deki endotermik pik erime noktasını göstermektedir (**Şekil 5.21**).



Şekil 5.21. Bileşik **VIc**' nin DSC Termogramı

Bileşik **VIc**' nin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C' ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 397 °C' den 469 °C' ye kadar ağırlığının % 59' sini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci

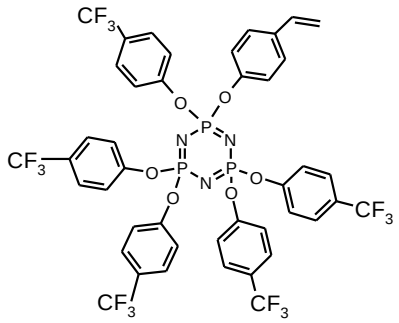
basamakta 514 °C' den 527 °C' ye maddenin geriye kalan kısmının ağırlığının % 23' ünü kaybetmektedir. Bileşiğin % 32' si 700 °C' de bozunmadan kalmaktadır **(Şekil 5.22**).



Şekil 5.22. Bileşik **VIc**' nin TGA Termogramı

5.3.9. 2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofosfazatrien (VId) Bileşiğinin Yapı Analizi

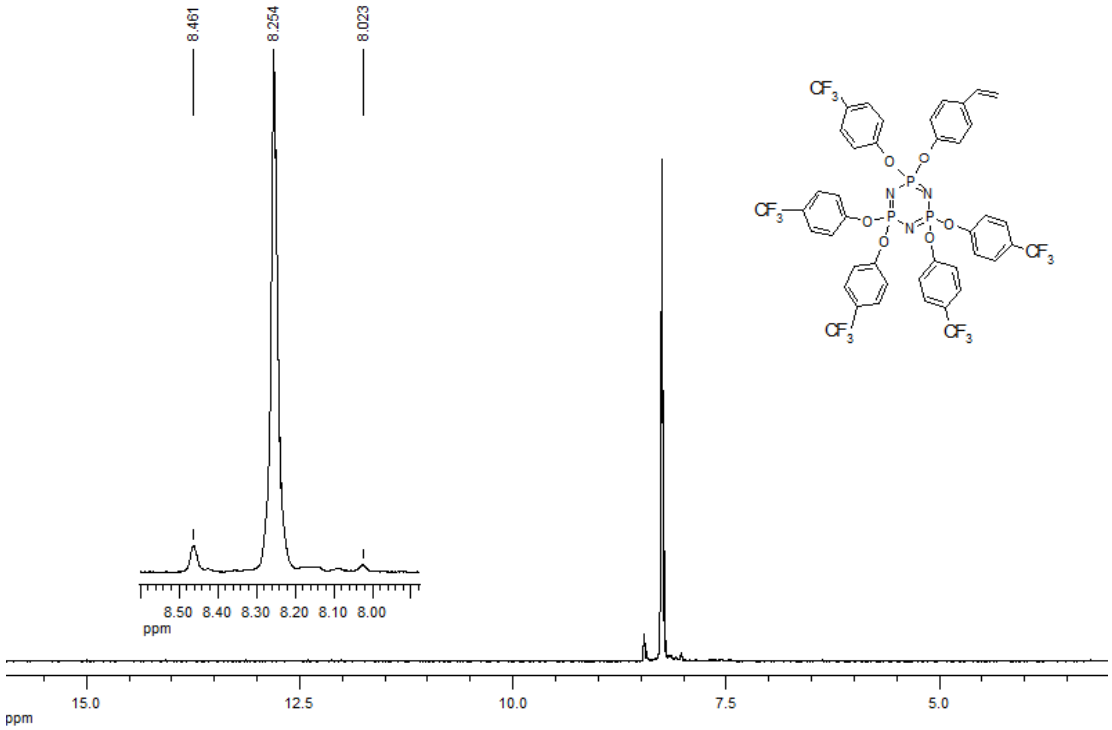
4-hidroksistiren ile kloro-2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)siklofosfazatrien' in (**IId**) reaksiyonu 1:0.75 mol oranında THF' de çözücünün kaynama sıcaklığında, baz olarak NaH kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen 2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklofosfazatrien (**VId**) bileşiğinin yapısı ^{31}P, ^{1}H NMR ve kütle spektrometresi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA termogramları ile belirlendi.



Şekil 5.23. Bileşik **VId**' nin Yapısı

Bileşik **VId**' nin oda sıcaklığında, dış referans olarak H_3PO_4' ün kullanıldığı $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu; yapıda bulunan fosfor çekirdeklerinin kimyasal çevrelerinin birbirine çok benzer olması nedeniyle AB_2 spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrumdur. [P(OAr)(OAr')] çekirdek grubundaki fosfor atomuna ait kimyasal kayma değeri δ_A= 8.25 ppm ve [P(OAr)$_2$] çekirdek gruplarındaki fosfor atomlarına ait kimyasal kayma değeri ise δ_B= 8.08 ppm' dir. Bu iki çekirdek grubu arasındaki eşleşme sabiti g-NMR 4.1 simülasyon (benzetim) programıyla J_{AB}= 85.1 Hz olarak hesaplanmıştır (**Spektrum 5.33**). [Ar: C_6H_4-CF_3; Ar'=C_6H_5-C_2H_3]

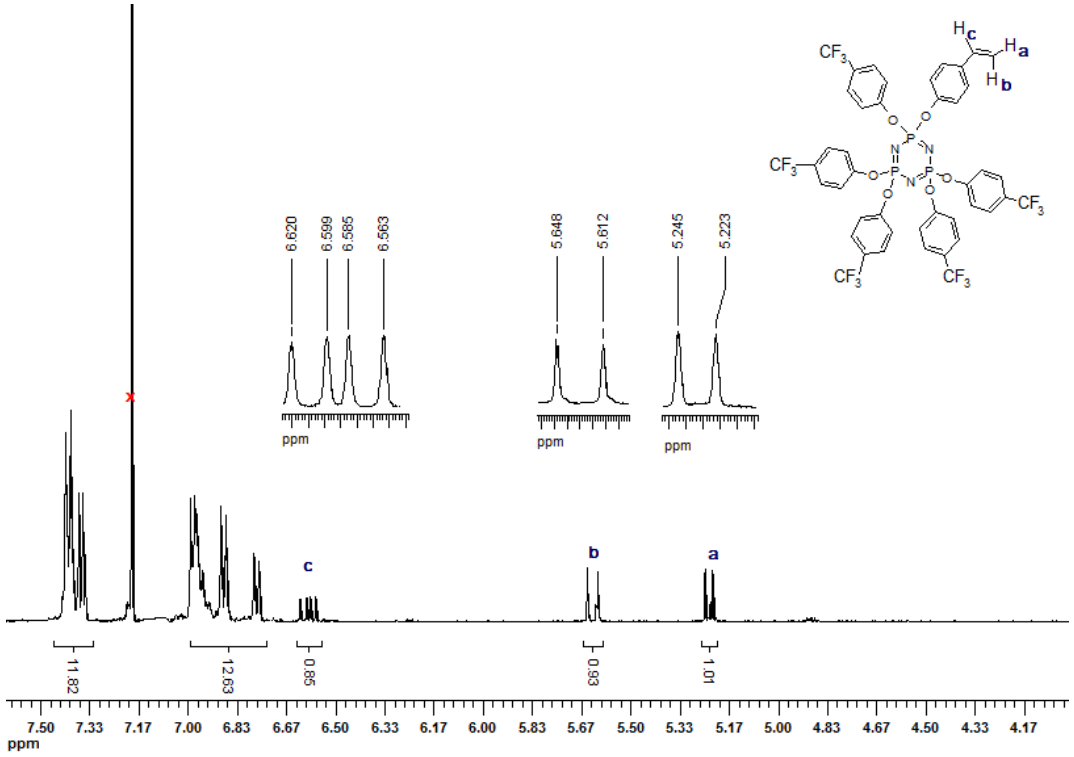
Spektrum 5.33. Bileşik **VId**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



Bileşik **VId**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde δ= 5.23 ppm' de görülen ikili pik H_a vinilik protonuna ($^3J_{HHcis}$ / $^3J_{HaHc}$ = 10.9); δ= 5.63 ppm' de görülen ikili pik H_b protonuna ($^3J_{HHtrans}$ / $^3J_{HbHc}$= 17.6); δ= 6.59 ppm' de görülen dörtlü pik H_c protonuna aittir. δ= 6.76- 6.99 ppm arasındaki pik çoklukları benzen halkası üzerindeki oksijen atomuna komşu aromatik

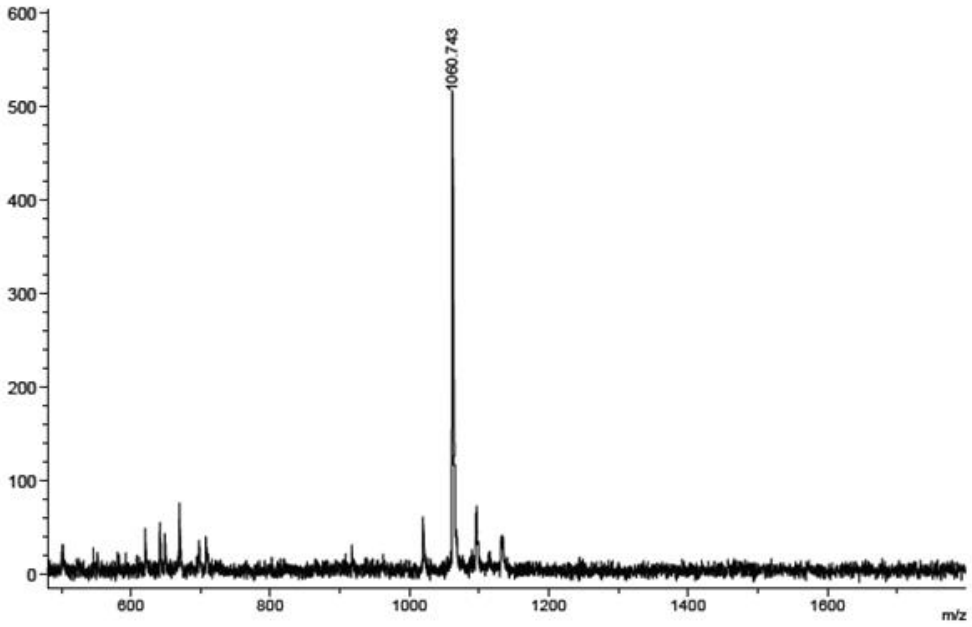
protonlara, δ= 7.35-7.42 ppm arasındaki pik çoklukları ise benzen halkası üzerindeki –CF_3 atom grubuna komşu aromatik protonlara aittir ve δ= 7.26 ppm' de görülen pik $CHCl_3$ çözücü pikidir. Bu spektruma ait integral değerleri 11.82:12.63:0.85:0.93:1.01 olup sırasıyla 12:12:1:1:1 protona karşılık gelmektedir (**Spektrum 5.34**).

Spektrum 5.34. Bileşik **VId**' nin ^{1}H NMR Spektrumu

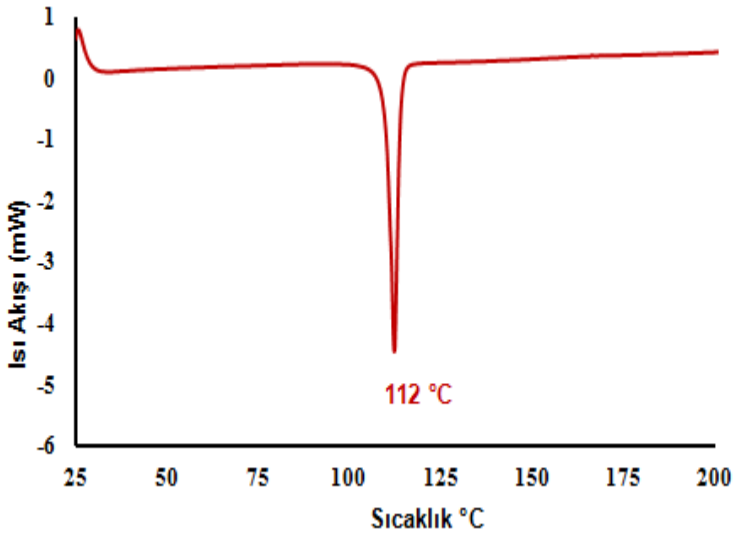


Bileşik **VId**' nin MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ = 1060.743 m/z, beklenen mol kütlesi ile (1059.61) uyumludur (**Spektrum 5.35**).

Spektrum 5.35. Bileşik **VId**' nin Kütle Spektrumu

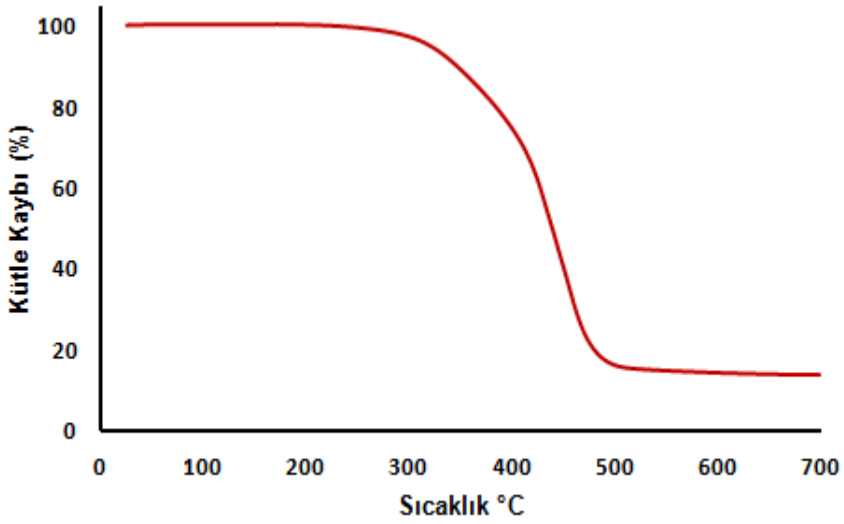


Bileşik **VId**' nin DSC termogramında 112 °C' deki endotermik pik erime noktasını göstermektedir (**Şekil 5.24**).



Şekil 5.24. Bileşik **VId**' nin DSC Termogramı

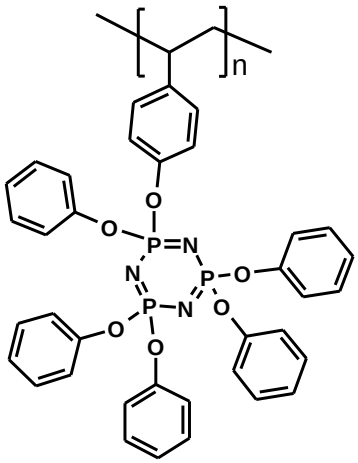
Bileşik **VId**' nin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C' ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin bu basamakta, 388 °C' den 489 °C' ye kadar ağırlığının % 85' ini kaybettiği gözlenmektedir. Bileşiğin % 15' i 700 °C' de bozunmadan kalmaktadır **(Şekil 5.25**).



Şekil 5.25. Bileşik **VId**' nin TGA Termogramı

5.3.10. Poli[pentafenoksi-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi

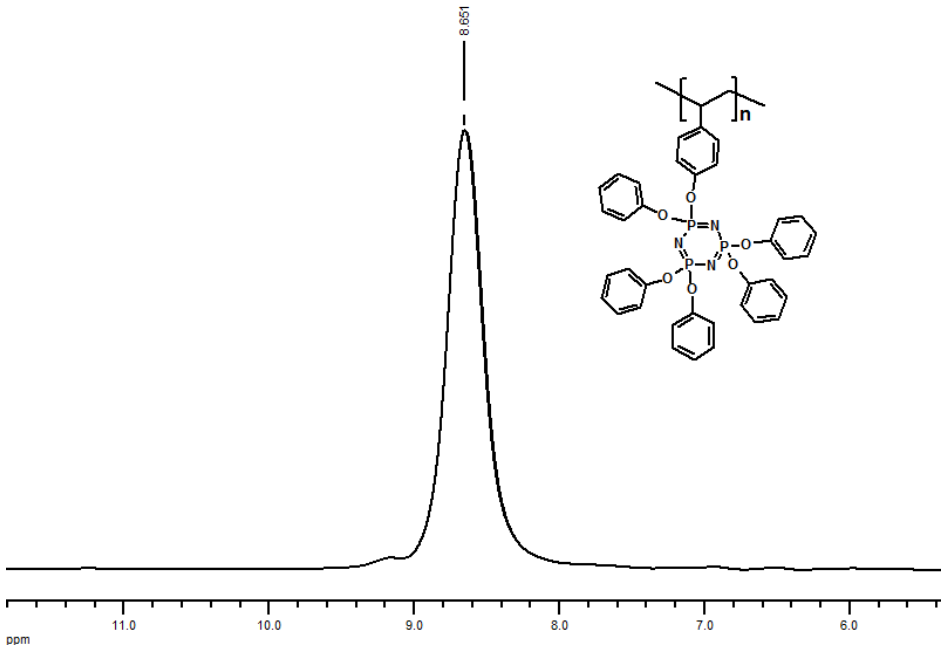
2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien (**VIa**) monomeri (1.60 g, 2.22 mmol), ile AIBN'in, (3.65 mg, 0.02 mmol), benzen içerisinde (3 mL), 80-90 °C' de radikalik polimerizasyonu ile Poli[pentafenoksi-(4-oksistiren)-siklofosfazen] (**VIIa**) polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen **VIIa** polimerinin yapısı (**Şekil 5.26**) ^{31}P, ^{1}H NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. **VIIa** polimerinin ortalama molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.



Şekil 5.26. Polimer **VIIa**' nın Yapısı

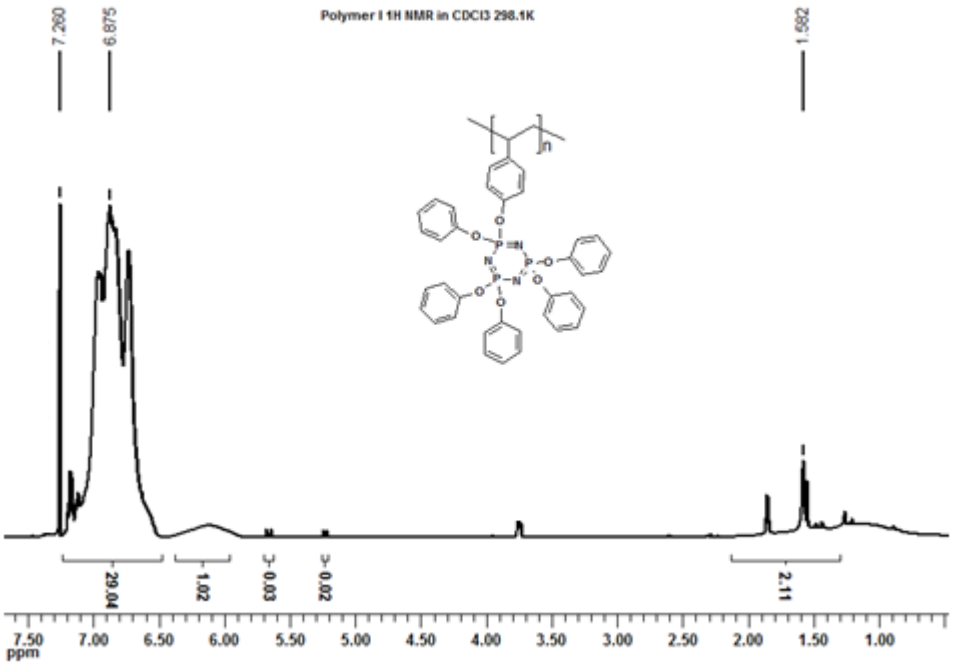
Polimer **VIIa**' nın oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; polimer zinciri üzerindeki bütün fosfor atomları δ= 8.65 ppm' de rezonansa gelerek yayvan pik şeklinde gözlenmektedir (**Spektrum 5.36**).

Spektrum 5.36. Polimer **VIIa**' nın Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

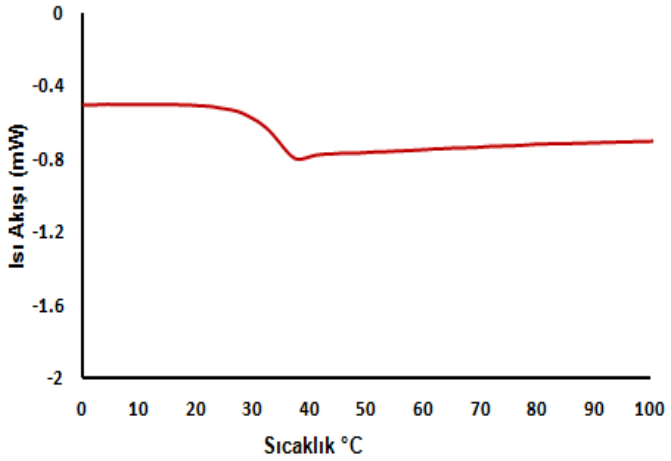


Polimer **VIIa**' nın oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.50-7.20 ppm' de görülen yayvan çoklu pik aromatik benzen halkası üzerindeki protonlara aittir. δ=5.90-6.40 ppm' de metin protonlarına ve δ=1.58 ppm'de metilen protonlarına ait pikler gözlenmektedir. Aromatik protonlar ile alifatik metin ve metilen protonlarının integrasyon oranları sırasıyla 29.04:1.02:2.11 olup, 29:1:2 protona karşılık gelmekte ve önerilen polimer yapısına işaret etmektedir. ^1H NMR spektrumunda δ=5.16 ppm ve δ=5.58 ppm'de gözlenen monomerik (**VIa**) metilen protonlarının integrasyon oranından polimerizasyon verimi (% dönüşüm) %96 olarak hesaplanmaktadır (**Spektrum 5.37**).

Spektrum 5.37. Polimer **VIIa**' nın ^1H NMR Spektrumu

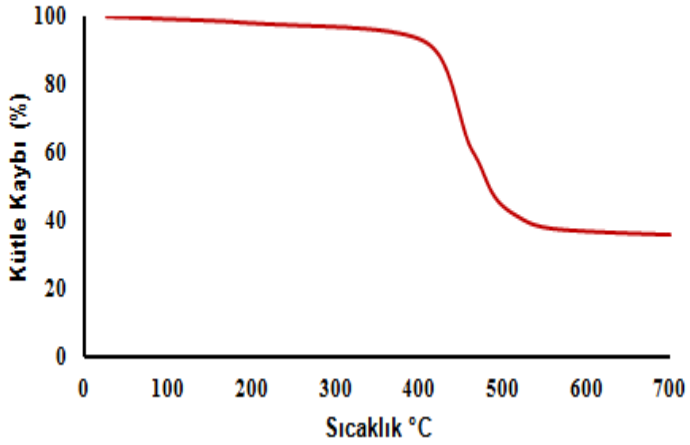


Polimer **VIIa**' nın DSC termogramı incelendiğinde; 34 °C' de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir **(Şekil 5.27)**.



Şekil 5.27. Polimer **VIIa**' nın DSC Termogramı

Oda sıcaklığından 700 °C' ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde polimerlerin termogravimetrik eğrileri alındı. **VIIa** polimerinin TGA termogramı incelendiğinde; 413 °C' de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 447 °C' de ulaştığı ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 700 ºC' de % 40' ının bozunmadan kaldığı gözlenmektedir (**Şekil 5.28**).

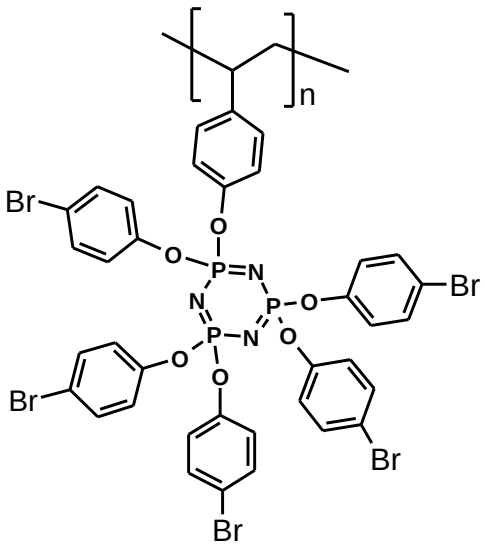


Şekil 5.28. Polimer **VIIa**' nın TGA Termogramı

5.3.11. Poli[pentakis(4-bromofenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentakis(4-bromofenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien **(VIb)** monomeri (1.50 g, 1.35 mmol) ile AIBN'in, (2.22 mg, 0.014 mmol), benzen

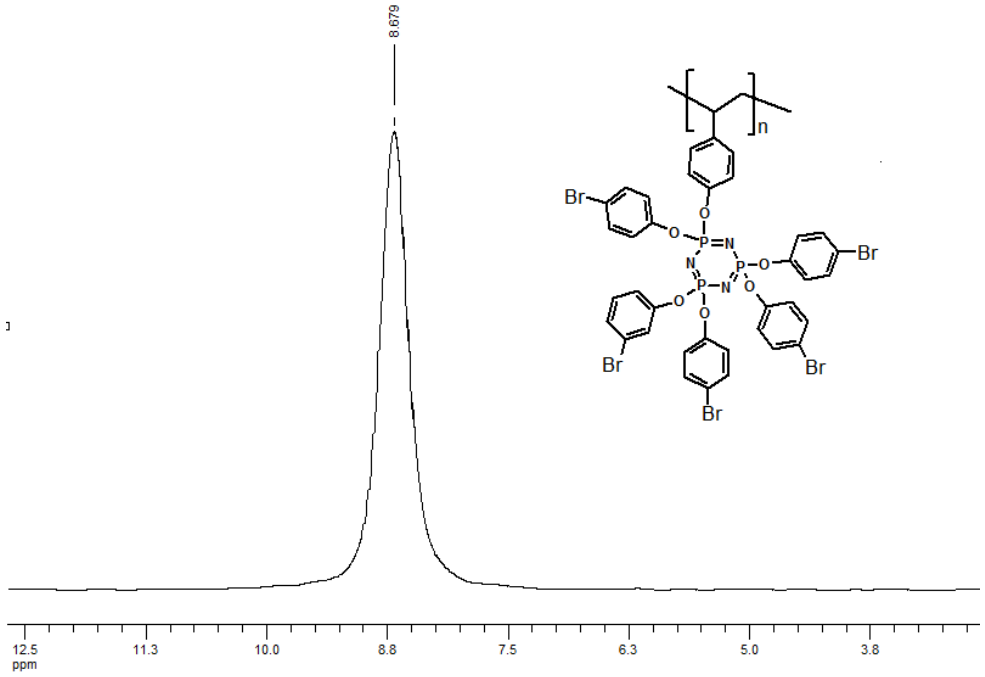
içerisinde (3mL), 80-90 °C' de radikalik polimerizasyonu ile Poli[pentakis(4-bromofenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] **VIIb** polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen **VIIb** polimerinin yapısı (**Şekil 5.29**) ^{31}P, ^{1}H, NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. **VIIb** polimerinin ortalama molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile belirlendi.



Şekil 5.29. Polimer **VIIb**' nin Yapısı

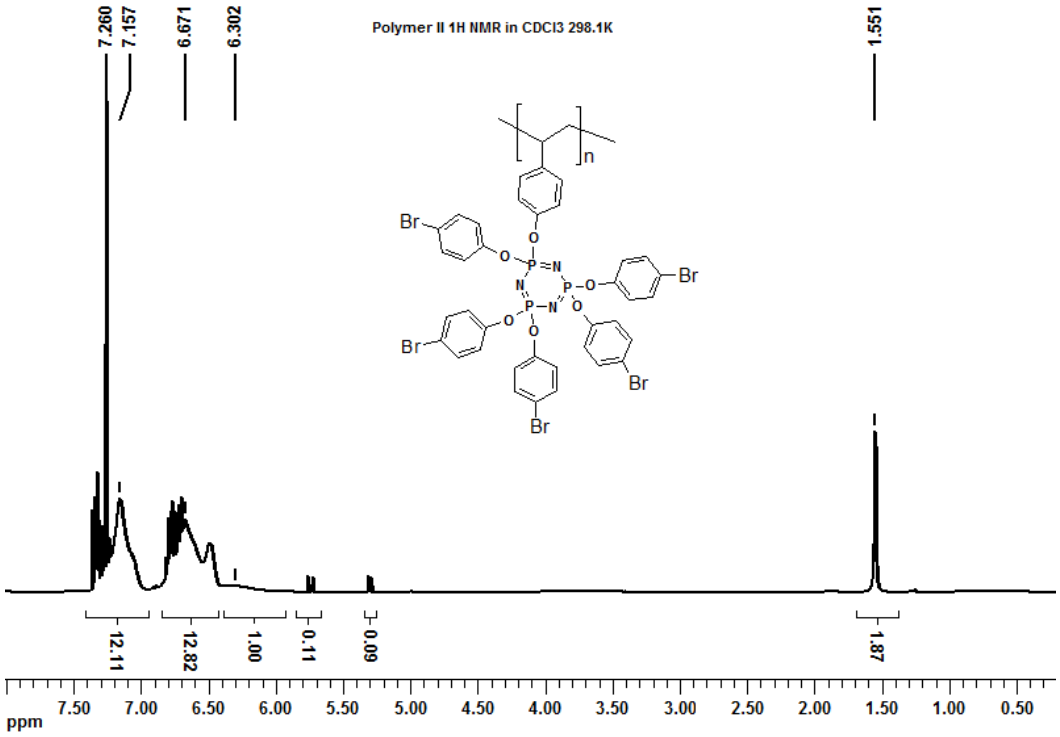
Polimer **VIIb**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde polimer zinciri üzerindeki bütün fosfor atomları δ= 8.68 ppm' de rezonansa gelerek yayvan pik şeklinde gözlenmektedir (**Spektrum 5.38**).

Spektrum 5.38. Polimer **VIIb**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

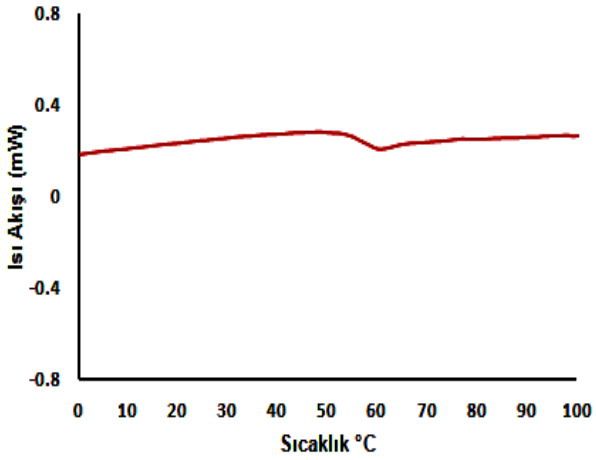


Polimer **VIIb**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.98-7.29 ppm' de görülen yayvan çoklu pik disübstitüe benzen halkasındaki Br atomuna komşu aromatik protonlara; δ=6.42-6.75 ppm' deki yayvan çoklu pik ise oksijen atomuna komşu aromatik protonlara aittir. δ=5.95-6.35 ppm' de görülen yayvan pik metin protonlarına ve δ=1.55 ppm de görülen pik metilen protonlarına aittir. Aromatik protonlar ile alifatik metin ve metilen protonlarının integrasyon oranları sırasıyla 12.11:12.82:1:1.87 olup, 12:12:1:2 protona karşılık gelmekte ve önerilen polimer yapısına işaret etmektedir. ^1H NMR spektrumunda δ=5.23 ppm ve δ=5.68 ppm'de gözlenen monomerik (**VIb**) metilen protonlarının integrasyon oranından polimerizasyon verimi (% dönüşüm) %87 olarak hesaplanmaktadır (**Spektrum 5.39**).

Spektrum 5.39. Polimer **VIIb**' nin ^{1}H NMR Spektrumu

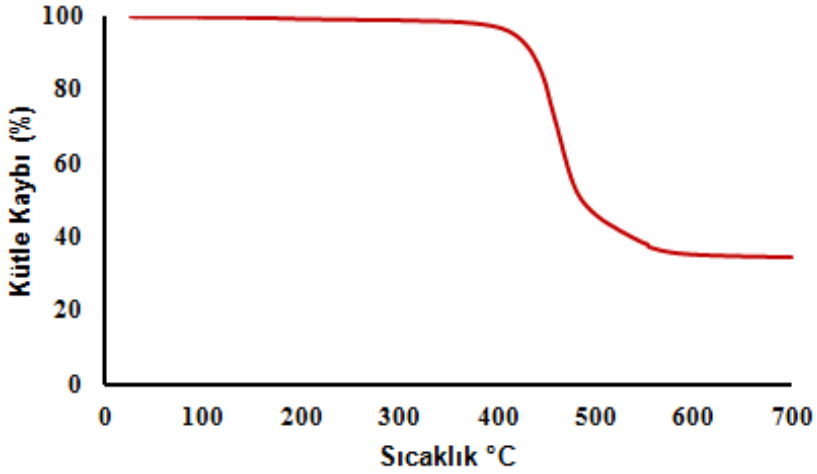


Polimer **VIIb**' nin DSC termogramı incelendiğinde; 56 °C' de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir (**Şekil 5.30**).



Şekil 5.30. Polimer **VIIb**' nin DSC Termogramı

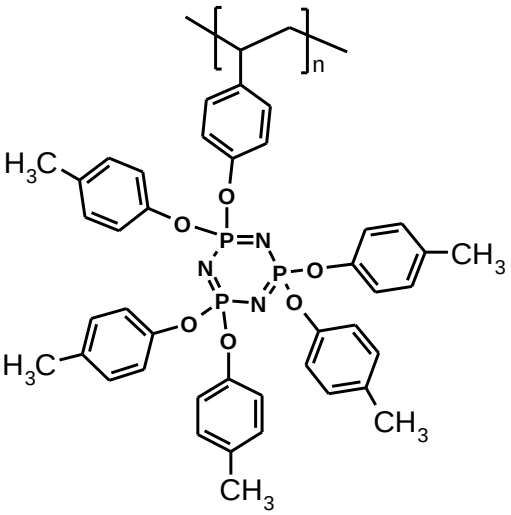
Polimer **VIIb**' nin TGA termogramı incelendiğinde; 366 °C' de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 453 °C' de ulaştığı ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 700 °C' de % 37' sinin bozunmadan kaldığı gözlenmektedir (**Şekil 5.31**).



Şekil 5.31. Polimer **VIIb**' nin TGA Termogramı

5.3.12. Poli[pentakis(4-metilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen]' in Yapı Analizi

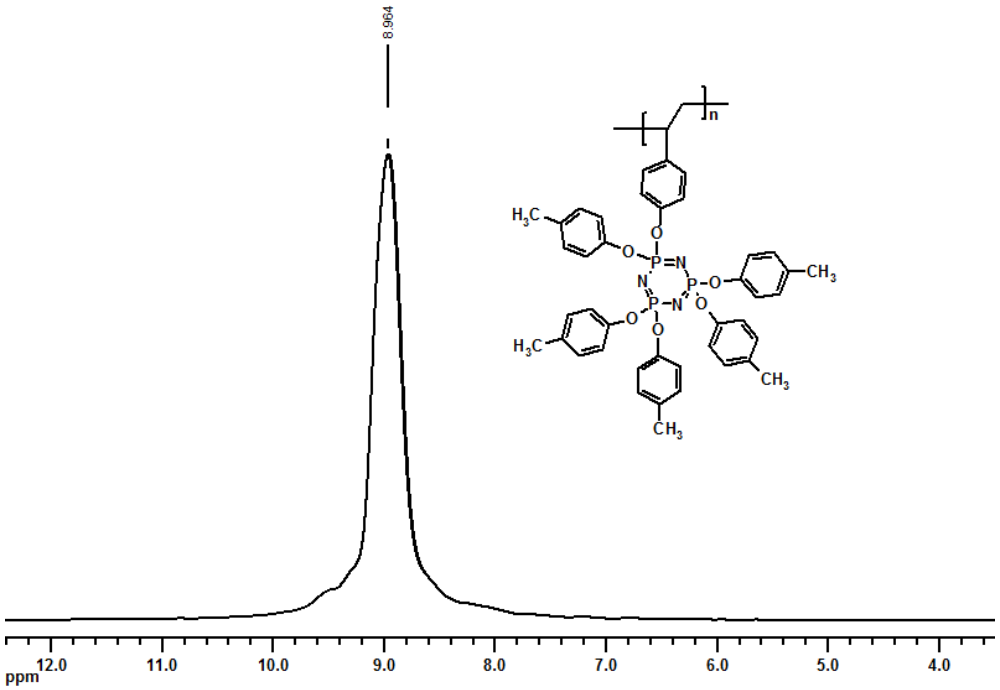
2,2,4,4,6-pentakis(4-metilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien **(VIc)** monomeri (1.50 g 1.90 mmol) ile AIBN'in (3.12 mg, 0.019 mmol), benzen içerisinde (3mL), 80-90 °C' de radikalik polimerizasyonu ile Poli[pentakis(4-metilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] (**VIIc**) polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen **VIIc** polimerinin yapısı (**Şekil 5.32**) ^{31}P, ^{1}H, NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. **VIIc** polimerinin ortalama molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), camsı geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.



Şekil 5.32. Polimer **VIIc**' nin Yapısı

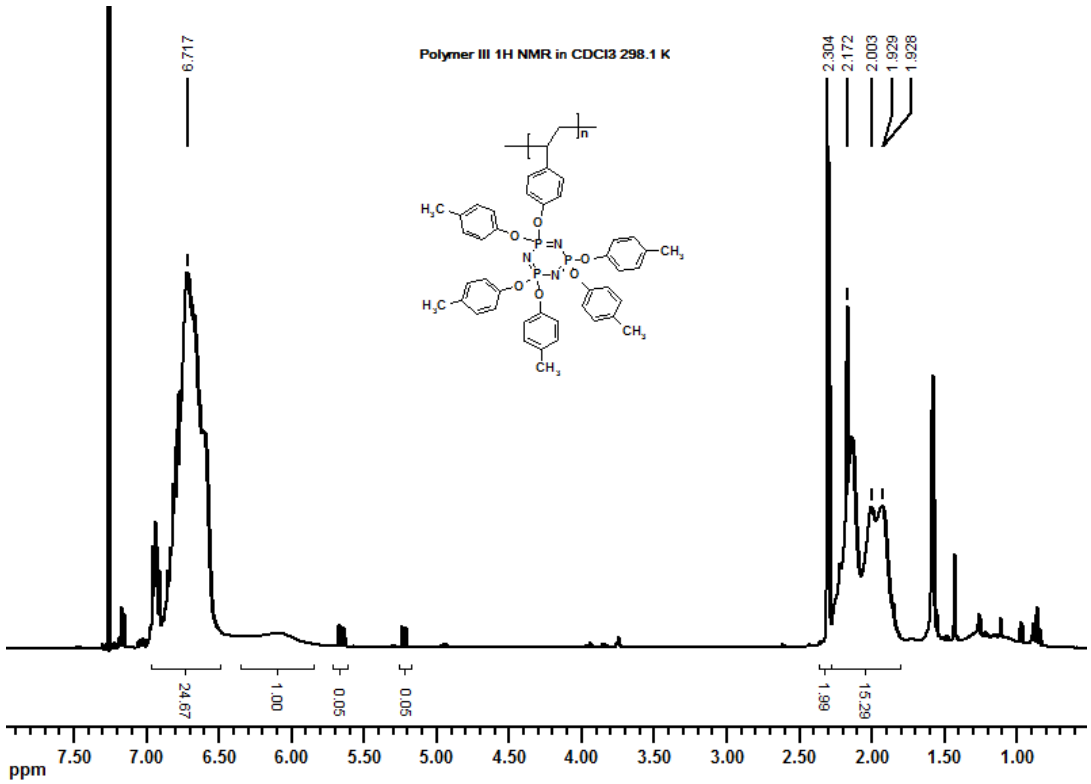
Polimer **VIIc**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde polimer zinciri üzerindeki bütün fosfor atomları δ= 8.96 ppm' de rezonansa gelerek yayvan pik şeklinde gözlenmektedir (**Spektrum 5.40**).

Spektrum 5.40. Polimer **VIIc**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

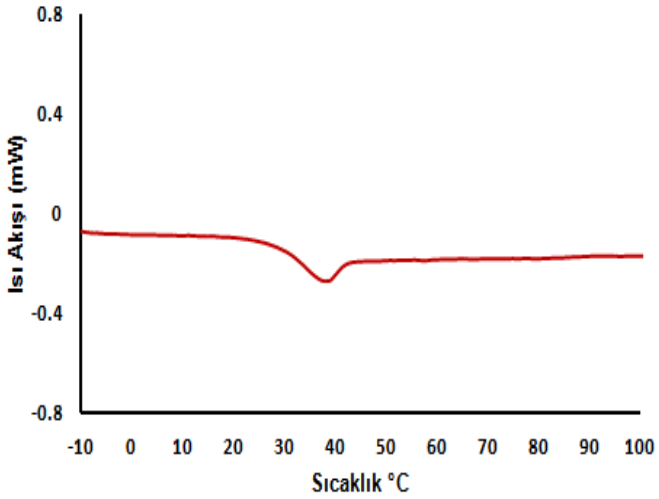


Polimer **VIIc**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=6.50-6-95 ppm' de görülen yayvan çoklu pik benzen halkası üzerindeki aromatik protonlara, δ=5.85-6.40 ppm' de görülen yayvan pik metin protonlarına, δ=2.30 ppm de görülen pik metilen protonlarına ve δ=1.93-2.17 ppm arasında görülen yayvan pik metil protonlarına aittir. Aromatik protonlar ile alifatik metin, metilen ve metil protonlarının integrasyon oranları sırasıyla 24.67:1:1.99:15.29 olup, 24:1:2:15 protona karşılık gelmekte ve önerilen polimer yapısına işaret etmektedir. ^1H NMR spektrumunda δ=5.23 ppm ve δ=5.66 ppm'de gözlenen monomere ait (**VIc**) metilen protonlarının integrasyon oranından polimerizasyon verimi (% dönüşüm) %94 olarak hesaplanmaktadır (**Spektrum 5.41**).

Spektrum 5.41. Polimer **VIIc**' nin ^1H NMR Spektrumu

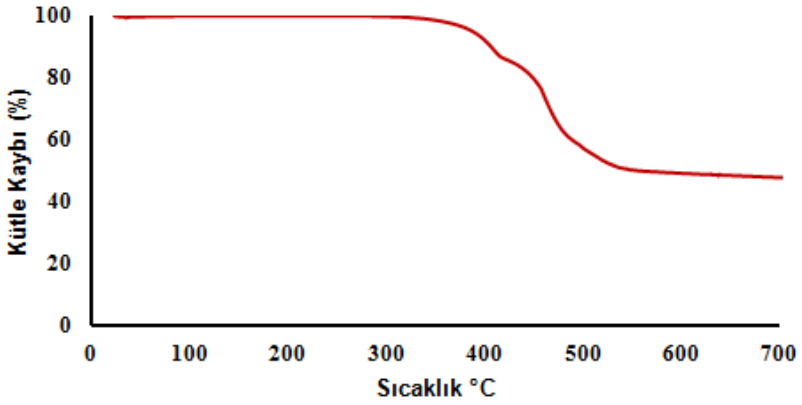


Polimer **VIIc**' nin DSC termogramı incelendiğinde; 33 °C' de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir (**Şekil 5.33**).



Şekil 5.33. Polimer **VIIc**' nin DSC termogramı

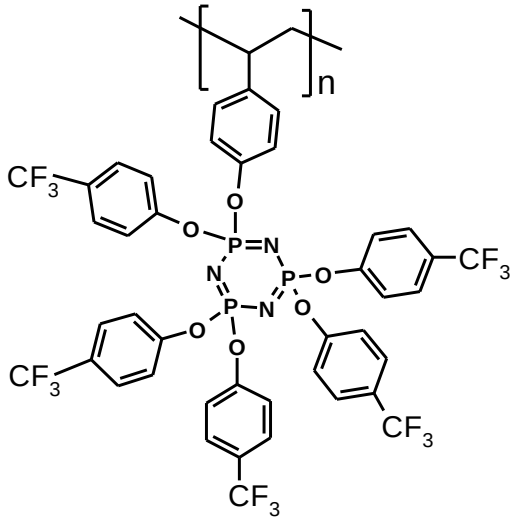
Polimer **VIIc**' nin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C' ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Polimerin ilk basamakta, 373°C' den 415 °C' ye kadar ağırlığının % 14' ünü kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 447 °C' den 493 °C' ye maddenin geriye kalan kısmının ağırlığının % 43' ünü kaybetmektedir. Polimerin % 49' u 700 °C' de bozunmadan kalmaktadır **(Şekil 5.34)**.



Şekil 5.34. Polimer **VIIc**' nin TGA Termogramı

5.3.13. Poli[penta(p-triflorometilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] 'in Yapı Analizi

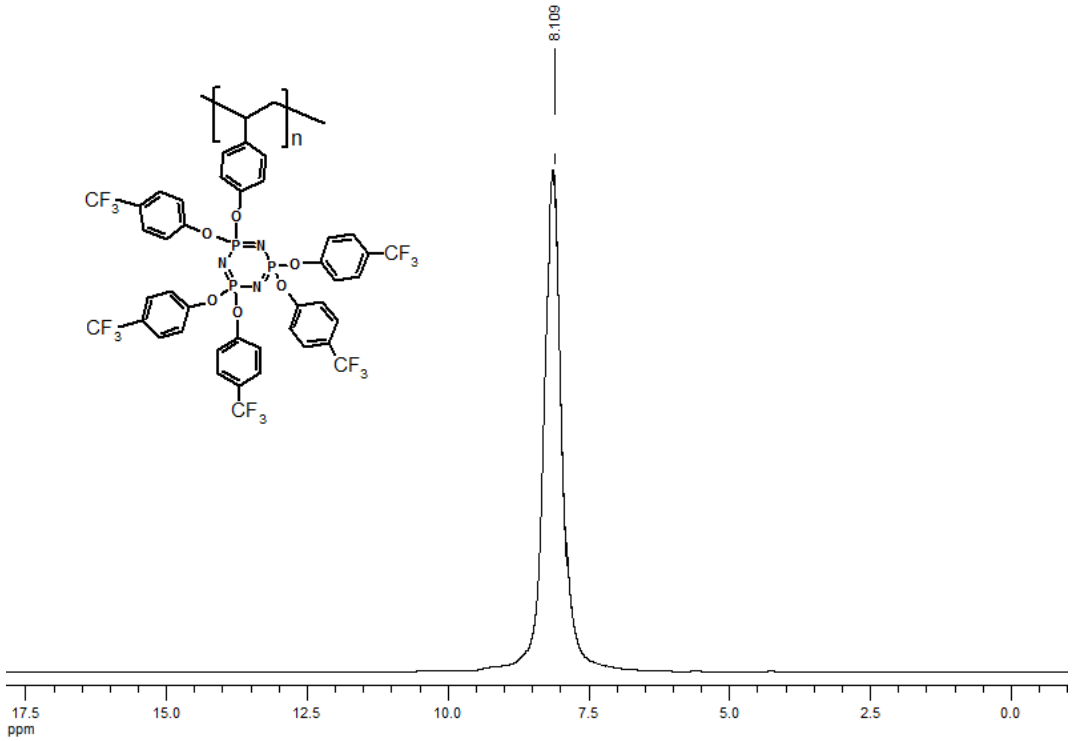
2,2,4,4,6-penta(p-triflorometilfenoksi)-6-(4-vinilfenoksi)siklotrifosfazatrien **(VId)** monomeri (1.00 g, 0.94 mmol), ile benzoilperoksit'in (2.30 mg, 0.0094 mmol), toluen içerisinde (2mL), 80-90 °C' de radikalik polimerizasyonu ile Poli[penta(p-triflorometilfenoksi)-(4-oksistiren)siklofosfazen] (**VIId**) polimerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen **VIId** polimerinin yapısı (**Şekil 5.35**) ^{31}P, ^{1}H, NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. **VIId** polimerinin ortalama molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), cam geçiş sıcaklığı DSC ve ısıl kararlılığı ise TGA teknikleri ile incelendi.



Şekil 5.35. Polimer **VIId**' nin Yapısı

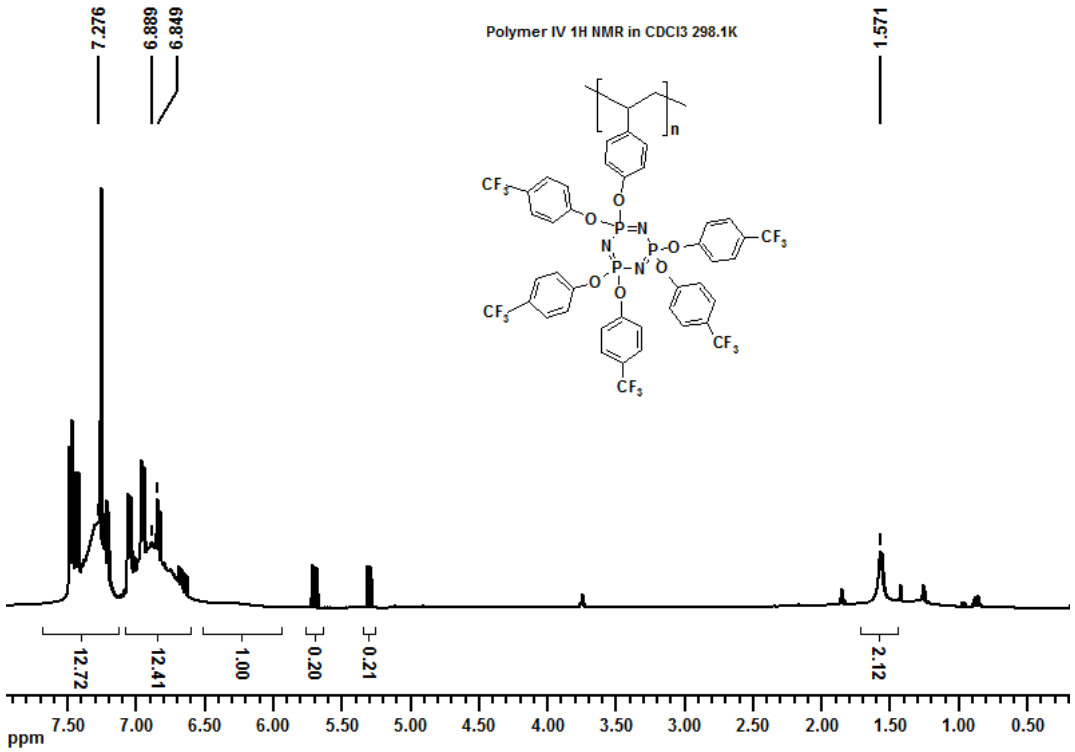
Polimer **VIId**' nin oda sıcaklığında, $CDCl_3$' de alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde polimer zinciri üzerindeki bütün fosfor atomları δ= 8.11 ppm' de rezonansa gelerek yayvan pik şeklinde gözlenmektedir (**Spektrum 5.42**).

Spektrum 5.42 Polimer **VIId**' nin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

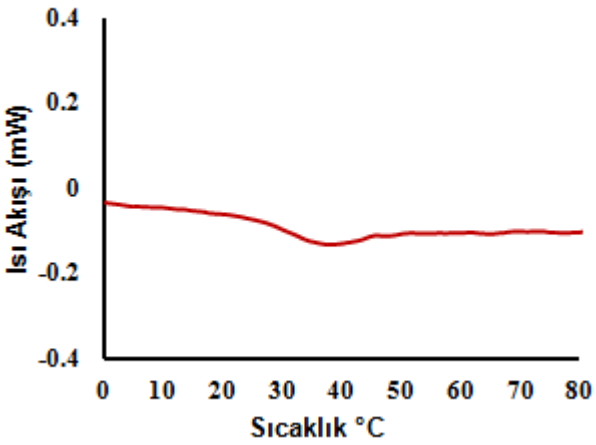


Polimer **VIId**' nin oda sıcaklığında $CDCl_3$' de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=7.12-7.46 ppm' de görülen yayvan çoklu pik disübstitüe benzen halkasındaki $–CF_3$ atom grubuna komşu aromatik protonlara; δ=6.54-7.00 ppm' deki yayvan çoklu pik oksijen atomuna komşu aromatik protonlara aittir. δ=6.00-6.38 ppm' de metin protonları ve δ=1.57 ppm de metilen protonları rezonansa gelmiştir. Aromatik protonlar ile alifatik metin ve metilen protonlarının integrasyon oranları sırasıyla 12.72:12.41:1:2.12 olup, 12:12:1:2 protona karşılık gelmekte ve önerilen polimer yapısına işaret etmektedir. ^1H NMR spektrumunda δ=5.23 ppm ve δ=5.63 ppm' de gözlenen monomere ait (**VId)** metilen protonlarının integrasyon oranından polimerzasyon verimi (% dönüşüm) %75 olarak hesaplanmaktadır (**Spektrum 5.43**).

Spektrum 5.43. Polimer **VIId**' nin ^{1}H NMR Spektrumu

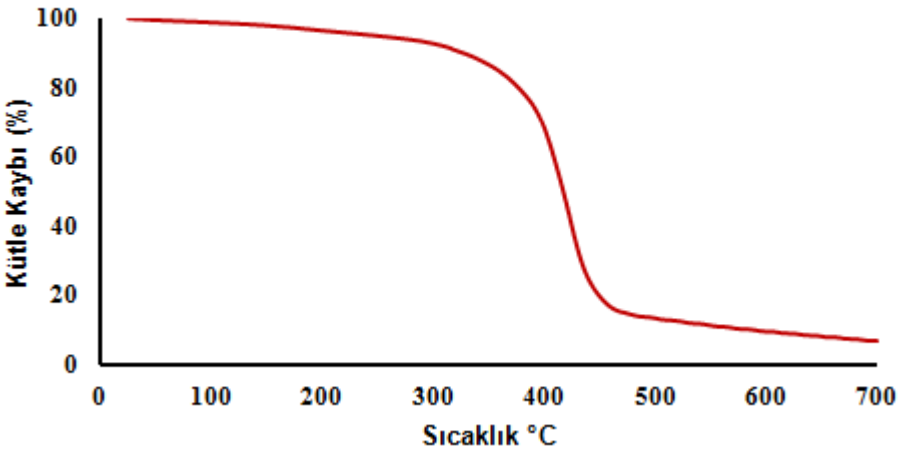


Polimer **VIId**' nin DSC termogramı incelendiğinde; 32 °C' de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir (**Şekil 5.36)**.



Şekil 5.36. Polimer **VIId**' nin DSC Termogramı

Polimer **VIId**' nin TGA termogramı incelendiğinde; 379 °C' de bozunmaya başladığı, en yüksek bozunma hızına 422 °C' de ulaştığı tek basamaklı bozunma sonucu 700 °C' de % 10' unun bozunmadan kaldığı gözlenmektedir (**Şekil 5.37**).



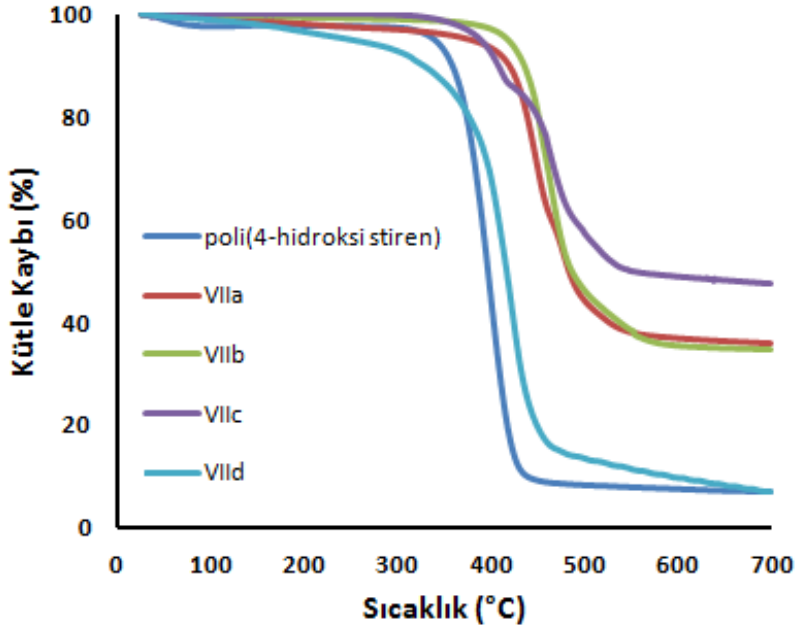
Şekil 5.37. Polimer **VIId**' nin TGA Termogramı

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, serbest radikalik katılma polimerizasyon metodu kullanılarak farklı ariloksi grupları taşıyan hibrit (inorganik-organik) poli(ariloksisiklofosfazatrien-stiren) polimerleri sentezlendi. Yapılan çalışmalarla elde edilen sonuçlar dört ana başlık altında verildi (6.1-6.4).

6.1. Ariloksisiklofosfazatrien Gruplarının Termal Kararlılığa Etkisi

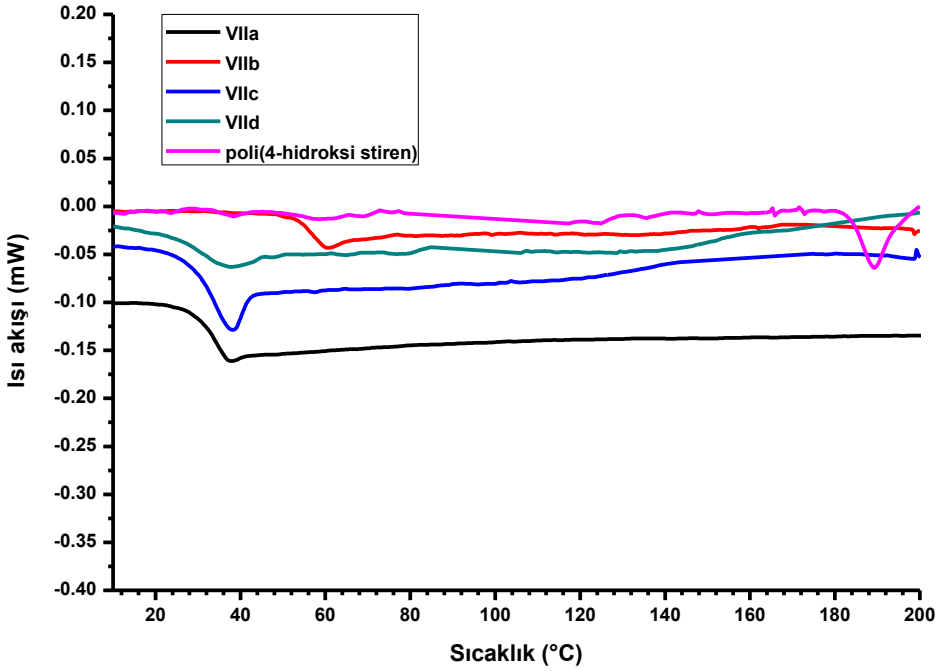
Hazırlanan polimerlerin termal kararlılıkları N_2 atmosferinde ve 10°C/dk ısıtma hızında TGA tekniği kullanılarak incelendi. Poli(4-hidroksi stiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerine ait TGA termogramları Şekil 6.1' de görülmektedir. TGA incelemeleri sonucu elde edilen veriler Tablo 6.1' de özetlenmiştir. Bu veriler değerlendirildiğinde genel olarak ariloksisiklofosfazen gruplarının ticari olarak mevcut poli(4-hidroksistiren)'e termal kararlılık kazandırdığı görülmektedir [101]. Polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarındaki artışa bağlı olarak (Mw: **VIIa**>**VIIc**>**VIIb**>**VIId**, Tablo 6.2) ilk bozunma sıcaklıkları da artmaktadır (Td: **VIIa**>**VIIc**>**VIIb**>**VIId**, Tablo 6.1). Ayrıca **VIIc** polimerinin 700 °C' de bozunmadan kalan miktarının aynı koşullardaki poli(4-hidroksistiren) miktarından 6 kat daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1. Poli(4-hidroksistiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** Polimerlerinin TGA Termogramları

6.2. Ariloksisiklofosfazatrien Gruplarının Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi

Poli(4-hidroksistiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerine ait DSC termogramları Şekil 6.2' de görülmektedir. DSC incelemeleri sonucu elde edilen veriler Tablo 6.1' de özetlenmiştir. Bu veriler değerlendirildiğinde ariloksisiklofosfazen grupları taşıyan poli(4-oksistiren) türevlerinde, polimerlerin serbest hacimlerinin artması nedeniyle camsı geçiş sıcaklıklarının, poli(4-hidroksi stiren)' den daha düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir [101]. **VIIb** polimerinin camsı geçiş sıcaklığı; **VIIa**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarından daha yüksek değerde gözlemlenmektedir. Bu durum aromatik halka üzerindeki brom gruplarının varlığı sebebiyle, polimer zincirleri arasındaki polar etkileşimlere (dipol-dipol) atfedilebilir.



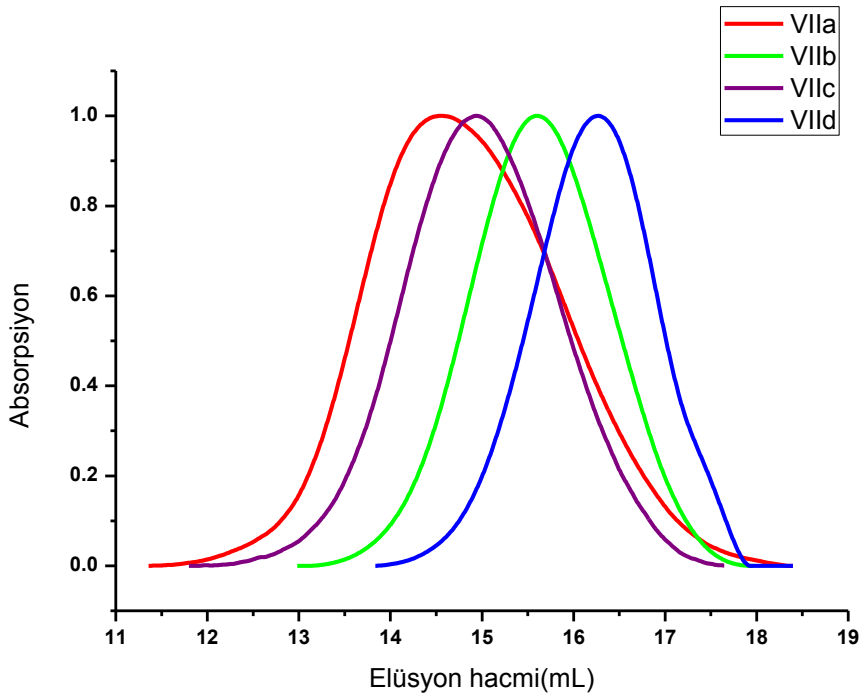
Şekil 6.2. Poli(4-hidroksistiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** Polimerlerinin DSC Termogramları

Tablo 6.1 Poli(4-hidroksistiren), **VIIa**, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** Polimerlerinin Termal Özellikleri

Polimer	**İlk Bozulma Sıcaklığı (°C)**	**700 °C' de kalan miktar (%)**	**Camsı geçiş Sıcaklığı (Tg) (°C)**
Poli(4-hidroksistiren)	354	8	183
VIIa	412	37	34
VIIb	366	35	56
VIIc	373	49	33
VIId	361	10	32

6.3. Ariloksisiklofosfazatrien Gruplarının Ortalama Molekül Ağırlığı ve Heterojenlik İndisi Üzerine Etkisi

VIIa, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerine ait GPC kromatogramı Şekil 6.3' de görülmektedir. GPC kromatogramları THF' te 0.4 mL/dakika akış hızında ölçülmüştür. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları belirlenirken polistiren standartları kullanılmıştır. GPC incelemeleri sonucu elde edilen veriler Tablo 6.2' de özetlenmiştir.



Şekil 6.3. VIIa, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerinin GPC kromatogramları

Tablo 6.2. VIIa, **VIIb**, **VIIc** ve **VIId** polimerlerine ait ortalama molekül ağırlıkları heterojenlik indeksi (HI=Mw/Mn) değerleri ve % dönüşüm (polimerizasyon verimi) değerleri

Polimer	Ortalama molekül ağırlığı (Mw)[a]	Heterojenlik İndeksi (HI=Mw/Mn)[a]	% Dönüşüm (^{1}H NMR)[b]
VIIa	96067	3.89	% 96
VIIb	27232	1.83	% 87
VIIc	62725	2.33	% 94
VIId	23910	1.67	% 75

[a]Polimerlerin GPC kromatogramları, THF' te 0.4 ml/dk akış hızında polistiren standardı kullanılarak alınmıştır.
[b]Polimerlerin % dönüşüm oranları oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumlarından hesaplanmıştır.

Vinil birimlerine bağlanan ariloksisiklofosfazen gruplarının büyüklüğü ve elektron çekici veya itici karakterine bağlı olarak, farklı ortalama moleküler ağırlıklarda polimerler hazırlandı. Elektronegatiflik, triflorometilfenol> bromofenol> fenol> kresol sırasında azalmakta, buna karşılık sentezlenen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları artmaktadır (Mw: **VIIa**>**VIIc**>**VIIb**>**VIId**, Tablo 6.2). Bu durum vinil birimlerine bağlanan ariloksisiklofosfazen gruplarının elektronegatifliklerinin artışına bağlı olarak, monomerlerin reaktivite oranlarının azalmasına atfedilebilir. Kresol sübstitüe siklofosfazen birimleri, fenol sübstitüe siklofosfazen birimlerinden daha elektropozitif olmasına rağmen **VIIa** polimerinin Mw değerinin **VIIc** polimerinin Mw değerinden daha yüksek olması ise kresol grubunun fenol grubundan daha hacimli olması ve sterik engel oluşturmasına bağlanabilir.

Ayrıca sentezlenen polimerlerin % monomer dönüşümü oranlarının artışına bağlı olarak hem ortalama molekül ağırlıkları hem de heterojenlik indisi değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

6.4 Poli(ariloksisiklofosfazen-stiren) Hibrit Polimerlerin İkincil Sübstitüsyon Reaksiyonları

Serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonlarıyla sentezlenen ve yüksek termal kararlılık gösteren poli(ariloksisiklofosfazen-stiren) polimerlerinin tekrar eden her bir biriminde altı aril grubu bulunmaktadır. Bu yeni polimerler üzerindeki aril grupları aromatik sübstitüsyon reaksiyonları ile fonksiyonlandırılarak farklı kullanım alanlarında yeni polimerlerin hazırlanmasına imkan sağlamaktadır [63-68]. Örneğin, ariloksi grupları sülfonik asit, fosfonik asit ve sülfonimid grupları ile fonksiyonlandırılarak proton iletken membran olarak kullanılabilmektedir. Böylelikle çok çeşitli kullanım alanına sahip farklı özelliklerde birçok yeni polimerin hazırlanması mümkündür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Allcock, H. R., Inorganic Polymers. *Scientific American*, March, 66-74, **1974**.
2. Potin, P. H.; De.Jaeger, R., Polyphosphazenes: Synthesis, Structures, Properties Applications. *Eur. Poly. J*. 27, 4-5, 341-348 **1991**.
3. Allcock, H.R., Development of new polymers. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 179, 661-671. **2004**.
4. Dupont, J. G.; Allen, C.W., *Macromolecules*, 12, 169, **1979**.
5. Allcock, H.R.; Hartle, T. J.; Taylor, J. P.; Sunderland, N. J., *Macromolecules*, 34, 3896-3904, **2001**.
6. Dez, I.; Henry, N.; De Jaeger, *R., Polym. Degrad. Stab*., 64, 433, **1999**.
7. Inoue, K.; Nishikawa, Y.; Tanigaki, T., *J. Am. Chem. Soc*., 113, 7609, **1991**.
8. Allcock, H. R., *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, 350-396, **2003**.
9. Baysal, B., *Polimer Kimyası*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, **1981**.
10. Saçak M., *Polimer Kimyası*, Ankara Üniversitesi, Ankara, **2002**.
11. http://www.psrc.usm.edu/macrog/weight.htm
12. Teraoka, I., Polymer Solutions An Introduction To Physical Properties. *John Wiley &Sons*, Inc., New York, **2002**.
13. http://www.chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Dihedral.jpg
14. Gleria, M.; Jaeger, R., Aspects of phosphazene research. *J. Inorg. And Organometal. Polymers*, 11, 1-45. **2001**.
15. Mark, J. E.; Allcock, H. R.; West, R., *Inorganic Polymers*, Ist ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1992**.
16. Liebig, J., *Ann. Chem.*, *11*, 139, **1834**.
17. Rose, H., *Ann. Chem.*, *11*, 131, **1834**.
18. Gerhardt, C., *Ann. Chim. Phys.*, *18[3]*, 188, **1846**.
19. Laurent, A., *Comptes Rend. Acad. Sci*., *31*, 356, **1850**.
20. Gladstone, J. H.; Holmes, J. D., *J. Chem. Soc.*, *17*, 225. **1864**.
21. Wichelhaus, H., *Chem. Ber.*, 163, **1870**.
22. Stokes, H. N., *Amer. Chem. J.*, , 17, 275. **1895**.
23. Stokes, H. N., *Amer. Chem. J.*, *18*, 629, **1896**.
24. Stokes, H. N., *Chem. Ber*., *28*, 437, **1895**.

25. Stokes, H. N., *Amer. Chem. J.*, 19, 782, **1897**.
26. Meyer, K. H.; Lotmar, W.; Pankow, G. W., *Helv. Chim. Acta*, 19, 930, **1936**.
27. Allcock, H. R.; Kugel, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4216–4217, **1965**.
28. Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. J., *Inorg. Chem.*, 5, 1709–1715, **1966**.
29. Allcock, H. R.; Kugel, R. L., *Inorg. Chem.*, 5, 1716–1718, **1966**.
30. Allcock H. R.; Mack, D. R., *J. Chem. Soc. D,* 11, 685, **1970**.
31. Manners, I.; Riding, G.H.; Dodge, J.A.; Allcock, H.R., Role of ring strain and steric hindrance in a new method for the synthesis of macrocyclic and high-polymeric phosphazenes. *J. Am. Chem. Soc*., 111, 3067-3069, **1989**.
32. Allcock, H.R.; Turner, M.L., Ring expansion and polymerization of transannular bridged cyclotriphosphazenes and their spirocyclic analogs. *Macromol*., 26, 310, **1993**.
33. Allcock, H. R.; Chu, C. T. W., *Macromolecules*, 12, 551–555, **1979**.
34. Allcock, H. R.; Patterson, D. B., *Inorg. Chem.*, 16, 197–200, **1977**.
35. Evans, T. L.; Allcock, H. R., *J. Macromol. Sci. Chem., A16* 1, 409–423, **1981**
36. Allcock, H. R., *Polymer*, 21, 673–683, **1980**.
37. Allcock, H. R.; Moore, G. Y. *Macromolecules*, 8, 377–382, **1975**.
38. Allen, G; Lewis, C. J.; Todd, S. M., *Polymer*, 11, 31–43, **1970**.
39. Kireev, V. V.; Lomonosov, A. V.; Skorovarov, D. I.; Filippov, E. A., *U.S.S.R. Patent SU 385980*, **1973**.
40. Kinoshita, T.; Ogata, Y.; Nishiuchi, K.; Masuda, S., *Japanese Patent 80/25475*, (to Otsuka Chem. Co. Ltd.), **1980**.
41. Hornbaker, E. D.; Li, H. M., *U.S. Patents 94344*, **1979**. *935629*, **1980**. *167748*, **1981**. *European Patent Appl*., (to Ethyl Corp.), **1980**.
42. De Jaeger, R.; Helioui, M.; Puskaric, E., *U.S. Patent 4,377,558,* (to Inst.Mondial du Phosphate), **1983**.
43. Helioui, M.; De Jaeger, R.; Puskaric, E.; Heubel, *J. Makromol. Chem*., 183, 1137, **1982**.
44. De Jaeger, R; Potin, Ph. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 76, 483, **1993**.
45. De Jaeger, R., Ch. 2 in *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, Gleria, M.; De Jaeger, R. ed., NOVA Science Publishers, Hauppauge, NY, **2003**.
46. Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7035, **1995**.

47. Allcock, H. R. ; Crane, C. A. ; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I., *Macromolecules*, 29, 7740–7747, **1996**.
48. Allcock, H. R.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I., *Macromolecules*, 30, 50–56, **1997**.
49. Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; de Denus, C. R.; Crane, C. K., *Macromolecules*, 34, 748–754, **2001**.
50. Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; Nelson, J. M.; Crane, C. A.; Manners, I., *Macromolecules*, 30, 2213–2215, **1997**.
51. Chang, Y.; Lee, S. C.; Kim, K. T.; Kim, C.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R., *Macromolecules*, 34, 269–274, **2001**.
52. Flindt, E. P; Rose, H. *Z., Anorg. Allg. Chem.*, 428, 2004, **1977**.
53. Flindt, E. P.; Rose, H.; Marsmann, H. C. *Z., Anorg. Allg. Chem.*, 430, 155–160, **1977**.
54. Montague, R. A.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc*., 112, 6721, **1990**.
55. Matyjaszewski, K.; Moore, M. M.; White, M. L., *Macromolecules*, 26, 6741, **1993**.
56. Matyjaszewski, K.; Lindenberg, M. S.; Moore, M. M.; White, M. L., *J. Polym. Sci.(A)*, 32, 465, **1994**.
57. Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H., *J. Am. Chem. Soc*., 102, 2848, **1980**.
58. Neilson, R. H.; Wisian-Neilson, P., *J. Macromol. Sci. Chem*. *A16*, 1, 425–39, **1981**.
59. Neilson, R. H.; Hani, R.; Wisian-Neilson, P.; Meister, J. J.; Roy, A. K.; Hagnauer, G., *Macromolecules*, 20, 910, **1987**.
60. Neilson, R. H.; Wisian-Neilson, P., *Chem. Rev.*, 88, 541, **1988**.
61. Tesi, G.; Douglas, C. M.; Haber, C. P., *U.S. Patent* **1963**, 3, 087, 937; *Proc. Chem. Soc. (London)*, 219, 62, **1960**.
62. Franz, U.; Nuyken, O.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 26, 3723–3725, **1993**.
63. Montoneri, E.; Gleria, M.; Ricca, G.; Pappalardo, G. C., *Makromol. Chem.*, 190, 191–202, **1989**.
64. Allcock, H.R.; Fitzpatrick, R. J.; Salvati, L., *Chem. Mater*., 3, 1120–32, **1991**.
65. Allcock, H. R.; Hymer, W. C.; Austin, P. E., *Macromolecules*, 16, 1401–1406, **1983**.
66. Allcock, H. R.; Fuller, T. J.; Evans, T. L., *Macromolecules*, 13, 1325–1332, **1980**.

67. Allcock, H. R.; Coggio, W. D.; Archibald, R. S.; Brennan, D. J., *Macromolecules*, 22, 3571–3578, **1989**.

68. Allcock, H. R.; Lavin, K. D.; Tollefson, N. M.; Evans, T. L., *Organometallics*, 2, 267–275, **1983**.

69. Allcock, HR., Chemistry and applications of polyphosphazenes., *Wiley Interscience*, 725, **2003**.

70. Nelson, J. M; Allcock, H. R; Manners, I., Cationic homo and copolymerization of fluorophosphoranimines as an ambient temperature synthetic route to poly(fluorophosphazenes), $[N=PF(R)]_n$, with controlled architectures. *Macromolecules*, 30, 3191–6, **1997**.

71. Nelson, J. M.; Primrose, A. P.; Hartle, T. J.; Allcock, H.R.; Manners I., Synthesis of the first organic polymer/polyphosphazene block copolymers: ambient temperature synthesis of triblock poly(phosphazene- ethyleneoxide) copolymers. *Macromolecules*. 31, 947–9, **1998**.

72. Allcock, H. R.; Nelson, J. M.; Prange, R.; Crane, C. A.; de Denus, C. R., Synthesis of telechelic polyphosphazenes via the ambient temperature living cationic polymerization of amino phosphoranimines. *Macromolecules*, 32, 5736– 43, **1999**.

73. Prange, R.; Allcock, H. R., Telechelic syntheses of the first phosphazene siloxane block copolymers. *Macromolecules*, 32, 6390– 2, **1999**.

74. Allcock, H. R.; de Denus, C. R.; Prange, R.; Nelson, J. M., Synthesis of between polymerization and initiator/terminator properties. *Macromolecules*, 32, 7999–8004, **1999**.

75. Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; Nelson, J. M.; Manners, I., Synthesis and characterization of phosphazene di- and tri-block copolymers via the controlled cationic, ambient temperature polymerzation of phosphornimines. *Macromolecules*, 33, 3999– 4007, **2000**.

76. Chang, Y.; Lee, S. C.; Kim, C.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R., Synthesis and micellar characterization of an amphiphilic diblock copolyphosphazene. *Macromolecules*, 34, 269–74, **2001**.

77. Prange, R.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R., Polyphosphazene–polystyrene copolymers: block and graft copolymers from polyphosphazene and polystyrene macromonomers. *Macromolecules*, 33, 5763–5, **2000**.

78. Allcock, H. R.; Prange, R.; Hartle, T. J., Poly(phosphazene-ethyleneoxide) di- and triblock copolymers as solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, 34, 5463–5470, **2001**;

79. Allcock, H. R.; Prange, R., Properties of poly(phosphazene-siloxane) block copolymers synthesized via telechelic polyphosphazenes and polysiloxanes. *Macromolecules*, 34, 6858–65, **2001**.

80. Allcock, H. R., Ambient temperature cationic condensation of polyphosphazenes. In: Gleria, M.; De Jaeger, R., editors. *Polyphosphazenes: a worldwide insight*, NOVA Science Publishers, 49–67, [Chapter 3], **2004**.

81. Chang, Y.; Prange, R.; Allcock, H. R.; Lee, S. C.; Kim, C., Amphiphilic poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]-poly(ethyleneoxide) block copolymers : synthesis and micellar characteristics. *Macromolecules*, 35, 8556–9, **2002**.

82. Chang, Y.; Powell, E.; Allcock, H. R.; Park, S. M.; Kim, C., Temperature dependent self-organization of phosphazene block copolymers. *ACS Div. Polym Chem.*, 44, 922–3, **2003**.

83. Allcock, H. R.; Powell, E. S.; Maher, A. E.; Berda, E. B., Poly(methylmethacrylate)-graft-poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] copolymers: synthesis, characterization, and effects of polyphosphazene incorporation. *Macromolecules*, 37,5824–9, **2004**.

84. Chang, Y.; Powell, E. S.; Allcock, H. R., Environmentally-responsive micelles from polystyrene–poly[bis(potassium carboxylatophenoxy) phosphazene] block copolymers. *J. Polym Sci.*, 43, 2912–20, **2005**.

85. Allcock, H .R.; Powell, E. S.; Chang, Y.; Kim, C., Synthesis and micellar behavior of amphiphilic polystyrene poly[bis(methoxyethoxyethoxy)-phosphazene] block copolymers. *Macromolecules*, 37, 7163–7, **2004**.

86. Allcock, H. R.; Cho, S. Y.; Steely, L. B., New amphiphilic poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]/poly(propylene-glycol) triblock copolymers: synthesis and micellar characteristics. *Macromolecules*, 39, 8334–8, **2006**.

87. Cho, S. Y.; Allcock, H. R., Dendrimers derived from polyphosphazene–poly(propyleneimine systems: encapsulation and triggered release of hydrophobic guest molecules. *Macromolecules*, 40, 3115–21, **2007**.

88. Allcock, H. R.; Laredo, W. R.; de Denus, C. R.; Taylor, J. P., Ring-opening metathesis polymerization of phosphazene-functionalized norbornenes. *Macromolecules*, 32, 7719–25, **1999**.

89. Allcock, H. R.; Laredo, W. R.; Kellam, E. C.; Morford, R. V., Polynorbornenes bearing pendent cyclotriphosphazenes with oligoethyleneoxy side groups: behavior as solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, 34,787–94, **2001**.

90. Allcock, H. R.; Laredo, W. R.; Morford, R. V., Polymer electrolytes derived from polynorbornenes with pendent cyclophosphazenes: poly(ethylene glycol) methyl ether derivatives. *Solid State Ionics*, 139, 27–36, **2001**.

91. Allcock, H. R.; de Denus, C. R.; Prange, R.; Laredo, W. R., Synthesis of norbornenyl telechelic polyphosphazenes and ring-opening metathesis polymerization of (ROMP) reaction. *Macromolecules*, 34, 2757–65, **2001**.

92. Allcock, H. R.; Bender, J. D.; Morford, R. V.; Berda, E. B., Synthesis and characterization of novel solid polymer electrolytes based on poly(7-oxanonorbornenes) with pendent oligoethyleneoxy)-functionalized cyclotriphosphazenes. *Macromolecules*, 36, 3563–9, **2003**.

93. Stone, D. A.; Welna, D. T.; Allcock, H. R., Synthesis of amphiphilic copolymers containing pendent substituted cyclotriphosphazene via ring-opening metathesis polymerization, Polym. Prepr. *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 45, 696–7, **2004**.

94. Welna, D. T.; Stone, D. A.; Allcock, H. R., Synthesis of cyclotriphosphazene functionalized polyoctenamers via ring opening metathesis polymerization of hydrophilic and hydrophobic monomers, Polym. Prepr. *ACS Div Polym Chem.*, 46(2), 1055–6, **2005**.

95. Welna, D. T.; Wei, X.; Bender, J. D.; Krogman, N. R.; Sneddon, L. G.; Allcock, H. R., Electrostatic spinning, pyrolysis, and characterization of boron carbide nanofibers prepared from poly(norbornenyldecacarborane)– a polymerization ceramic precursor. *Mater. Res. Soc. Symp.*, 48.FF6.13.1-6, **2005**.

96. Allcock, H. R.; Welna, D. T.; Stone, D. A., Synthesis of pendent functionalized- cyclotriphosphazene polyoctenamers: amphiphilic lithium-ion conductive materials. *Macromolecules*, 38, 10406–12, **2005**.

97. Stone, D. A.; Allcock, H. R., A new polymeric intermediate for the synthesis of hybrid inorganic–organic polymers. *Macromolecules*, 39, 4935–7, **2006**.

98. Welna, D. T.; Stone, D. A.; Allcock, H. R., Lithium ion conductive polymers as prospective membranes in lithium–seawater batteries. *Chem. Mater*., 18, 4486–92, **2006**.

99. Stone, D. A.; Welna, D. T.; Allcock, H. R., Synthesis and characterization of lithium ion conductive membranes with low water permeation. *Chem. Mater.*, 19, 2473–82, **2007**.

100. Allcock, H. R.; McIntosh, M. B.; Hartle, T. J., Azido phosphazenes as functionalized intermediates. *Inorg. Chem*., 38, 5535–44, **1999**.

101. Hartle, T. J.; Sunderland, N. J.; McIntosh, M. B.; Allcock, H. R., Phosphinimine modifiation of organic polymers. *Macromolecules*, 33, 4307–9, **2000**.

102. Allcock, H. R.; Kellam, E. C., Incorporation of cyclic phosphazene trimers into saturated and unsaturated ethylene-like polymer backbones. *Macromolecules*, 35, 40–7, **2002**.

103. Allcock, H. R.; Chang, Y.; Stone, D. A., Control of the conjugation length and solubility in electroluminescent polymers. *J. Polym. Sci.*, 44, 69–76, **2006**.

104. Gleria, M.; Bolognesi, A.; Porzio, W.; Catellani, M.; Destri, S.; Audisio, G., *Macromolecules*, 20(3), 469–473, **1987**.

105. Godfrey, L. E. A.; Schappel, J. W., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, *9*, 426–36, **1970**.

106. Allen, C. W.; Shaw, J. C., *Phosphorus & Sulfur*, *30*, 97, **1987**.

107. Allen, C. W., *Coord. Chem. Rev.*, *130*, 173, **1994**.

108. Allen, C. W.; Bright, R. P., *Macromolecules*, *19*, 571, **1986**.

109. Allcock, H. R.; Kellam, E. C.; Hofmann, M. A., *Macromolecules*, *34*, 5140–5146, **2001**.

110. Allcock, H. R.; Kellam, E. C., *Macromolecules* , *35*, 40–47, **2001**.

111. Welker, M. F.; Manners, I.; Parvez, M.; Allcock, H. R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13, 871–872, **1989**.

112. Allcock, H. R.; Welker, M. F.; Parvez, M. *Chem. Mater.*, *4*, 296, **1992**.

113. Sperling, L. H., Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. *Plenum Press*, New York, **1981**.

114. Singler, R. E.; Schneider, N. S.; Hagnauer, G. L., *Polym. Eng. Sci*., 15, 321, **1975**.

115. Allcock, H.R., Connolly, M. S.; John, T. S.; Al-Shali, S., *Macromolecules*, 21, 323, **1987**.

116. Can, A. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' den Polidiklorofosfazen ve Türevlerinin Eldesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü. **2003**.

117. Allcock, H.R.; Allen, R.W.; O'Brien ,J.P., *J. Am. Chem. Soc*., 99, **1977**.

118. Blonsky, P. M,; Shriver, D. F.; Austin, P. E.; Allcock, H. R., Polyphosphazene solid electrolytes. *J. Am. Chem. Soc*., 106, 6854–5, **1984**.

119. Allcock, H. R.; Austin, P. E.; Neenan, T. X.; Sisko, J. T.; Blonsky, P. M.; Shriver, D. F., Polyphosphazenes with etheric side groups: prospective biomedical and solid electrolyte polymers. *Macromolecul.*, 19, 1508–12, **1986**.

120. Bennett, J. L.; Dembek, A. A.; Allcock, H. R.; Heyen, B. J.; Shriver, D. F., Radiation crosslinking of poly[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)] phosphazene: effect on solid state ionic conductivity. *Chem. Mater*., 1, 14–6, **1989**.

121. Allcock, H. R.; Ravikiran, R.; O'Connor, S. J. M., Effect of oligoethyleneoxy -cyclotriphosphazenes, tetraglyme, and other small molecules on the ionic conductivity of the poly[methoxyethoxyethoxy)phosphazene] meep)/lithium triflate system. *Macromolecules*, 30, 3184–90, **1997**.

122. Allcock, H. R.; Olmeijer DL, O'Connor SJM. Cation complexation and conductivity in crown ether bearing polyphosphazenes. *Macromolecules*, 31, 753–9, **1998**.

123. Allcock, H. R.; Sunderland, N. J.; Ravikiran, R.; Nelson, J. M., Polyphosphazenes with novel architectures: influence on physical properties and behavior as solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, 31, 8026–35, **1998**.

124. Morford, R. V.; Kellam, E. C.;, Hofmann, M. A.; Baldwin, R.; Allcock, H.R., A fire-resistant organophosphorus gel polymer additive for use in rechargeable lithium ion batteries. *Solid State Ionics,* 133, 171–7, **2000**.

125. Allcock, H. R.; Kellam, E. C.; Morford, R.V., Gel electrolytes from cosubstituted oligoethyleneoxy/trifluoroethoxy linear polyphosphazenes. *Solid State Ionics*, 143, 297–308, **2001**.

126. York, S.; Kellam, E. C.; Allcock, H. R.; Frech, R. A., Vibrational spectroscopic study of lithium triflate in polyphosphazenes with linear oligoethyleneoxy side chains of different lengths. *Electrochim Acta*, 46, 1553–7, **2001**.

127. Gao, L.; Macdonald, D. D.; Urquidi-Macdonald, M.; Olmeijer, D.; Allcock, H. R., Charge cycling and impedance characterization of a polyphosphazene solid polymer electrolyte–manganese (IV) oxide intercalation cathode. *Elecrochim Acta*, 47, 3863–72, **2002**.

128. Frech, R.; York, S.; Allcock, H. R.; Kellam, E. C., Ionic transport in polymer electrolytes: the essential role of associated ionic species. *Macromolecules*, 23, 8699–702, **2004**.

129. Allcock, H. R.; Welna, D.T.; Maher, A.E., Single ion conductors: polyphosphazenes with sulfonimide functional groups. *Solid State Ionics*, 177, 741–7, **2006**.

130. Allcock, H.R.; Chang, Y.; Welna, D.T., Ionic conductivity of covalently interconnected polyphosphazene–silicate hybrid networks. *Solid State Ionics*, 177, 569–72, **2006**.

131. Morford, R.V.; Welna, D.T.; Kellam, C.E.; Hofmann, M.A.; Allcock, H.R., A phosphate additive for poly(ethylene oxide)-based gel polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 177, 721–6, **2006**.

132. Conner, D.A.; Welna, D.T.; Chang, Y.; Allcock, H.R., Influence of terminal phenyl groups on the side chains of phosphazene polymers: structure-property relationships and polymer electrolyte behavior. *Macromolecules*, 40,322–8, **2007**.

133. Klein, R.; Welna, D.T.; Weikel, A.; Allcock, H.R., Runt J. Counterion effects on ion mobility ion concentration of doped polyphosphazenes and polyphosphazene ionomers. *Macromolecules*, 40, 3990–5, **2007**.

134. (a) Tang, H.; Pintauro, P.N., *J. Appl. Polym. Sci*., 79, 49–59, **2000**. (b) Lvov, S.N.; Zhou, X.Y.; Benning, L.; Wei, X.J.; Fedkin, M.V.; Allcock, H.R., et al. Development of proton-conducting membranes for high temperature direct methanol fuel cells. In: Ping Cheng, editors. *Proc Int Symp on Energy Engineering in the 21st Century*, New York: Begnall House, 1483–88, **2000**.

135. Zhou, X.Y.; Hofmann, M.A.; Weston, J.A.; Chalkova, E.; Allcock, H.R.; Lvov, S.N., High temperature methanol crossover in proton-conducting polyphosphazene membranes. *Proc. Electrochem. Soc*., 34–41, **2001**.

136. Fedkin, M.V.; Zhou, X.Y.; Hofmann, M.A.; Chalkova, E.; Weston, J.A.; Allcock, H.R., et al. Evaluation of methanol crossover in protonconducting polyphosphazene membranes. *Mater. Lett.*, 52, 192–6, **2002**.

137. Allcock, H.R.; Hofmann, M.A.; Ambler, C.M.; Lvov, S.N.; Zhou, X.Y.; Chalkova, E., et al. Phenyl phosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes] as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 202, 47–54, **2002**.

138. Hofmann, M.A.; Ambler, C.M.; Maher, A.E.; Chalkova, E.; Zhou, X.Y.; Lvov, S.N., et al. Synthesis of polyphosphazenes with sulfonimide side groups. *Macromolecules*, 35, 6490–3, **2002**.

139. Allcock, H.R.; Hofmann, M.A.; Ambler, C.M.; Morford, R.V., Phenylphosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes]. *Macromolecules*, 35, 3483–9, **2002**.

140. Zhou, X.; Weston, J.; Chalkova, E.; Lvov, S.N.; Hofmann, M.A.; Ambler, C.M., et al. High temperature transport properties of polyphosphazene membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 48, 2173–80, **2003**.

141. Allcock, H.R.; Hofmann, M.A.; Ambler, C.M.; Maher, A.E.; Wood, R.M.; Lvov, S., et al. New fuel cell membranes based on an inorganic– organic polymer platform. In: *Polymers for advanced technology conf*., Fort Lauderdale, Florida, 132, **2003**.

142. Allcock, H.R.; Wood, R.M., Design and Synthesis of ion-conductive polyphosphazenes for fuel cell applications: review. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys*., 44, 2358–68, **2006**.

143. Cong, L.; Allen, C. W., *Phosphorus, Sulfur and Silicon,* (Proc. 10th Int. Symposium on Inorganic Ring Systems), Allen, C. W. ed., 179, 961, **2004**.

144. Allen, C. W.; Bahadur, M., *Phosphorus Sulfur Silicon*, 76, 203, **1993**.

145. Allen, C. W.; Brown, D. E.; Carter, K. R., *Phosphorus Sulfur Silicon*, 41, 311, **1989**.

146. Allen, C. W.; DuPont J. F., *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev*., 18, 80 **1979**.

147. Allen, C. W., *J. Polym. Sci. Polym. Symp*., 70, 79, **1983**.

148. Allen, C. W., *ACS Symp. Ser*., 360, 290, **1988**.

149. Allen, C. W.; Shaw, J. C.; Brown, D. E., *Macromolecules*, 21, 2653, **1988**.

150. Allen, C. W.; Brown, D. E.; Hayes, R. F.; Tooze, R., *ACS. Symp. Ser.*, 572, 389, **1994**.

151. Allen, C. W.; Ramachandran, K.; Brown, D. E., *Inorg. Synth*., 25, 74, **1989**.

152. Allen, C. W., The Chemistry of Inorganic Ring Systems. (R. Steudel, ed.), *Elsevier Science Publ*., 14 Chap. 10, 171, **1992**.

153. Allen, C. W.; Bahadur, M., *J. Inorg. Orgmet. Polym*., 8, 23–31, **1998**.

154. Inoue, K.; Nakano, M.; Takagi, M.; Tanigaki, T.; *Macromolecules*, 22, 1530-33, **1989**.

155. Inoue, K.; Kinoshita, K.; Nakahara, H.; Tanigaki, T., *Macromolecules*, 23, 1227, **1990**.

156. Bosscher, G.; Vries, G. P.; Grampel, J. C., *Phosphorus, Sulfur Silicon*, 93–94, 419, **1994**.

157. Bosscher, G.; Grampel, J. C.; *J. Inorg. Organomet. Polym*., 5, 209, **1995**.

158. Bosscher, G.; Jekel, A. P.; Grampel, J. C., *J. Inorg. Organomet. Polym*., 7, 19, **1997**.

159. Bosscher, G.; Wieninga, R. H.; Jekel, A. P.; Grampel, J.C., *J. Inorg Organomtl. Polym*., 6, 255, **1996**.

160. Dez, I.; Jaeger R., *Macromolecules*, 30, 8262, **1997**.

161. Allen C. W., Electronic structure and reaction as guides to the design of hybrid inorganic-organic polymers. *Inorganica Chimia Act*., 372, 32-36, **2011**.

162. McIntosh, M. B.; Hartle, T. J.; Allcock, H.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 884, **1999**.

163. Allen, C. W., *Department of Chemistry, University of Vermont*, Burlington, Vermont, 05405, **1985**.

164. Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1990**.

165. B.B. Corson et al, Preparation of Vinylphenols and Isopropenylphenols, Contribution from the Mellon Institute, Received Sep. 20, **1957**.

ÖZGEÇMİŞ

Özlem Meydan Gırgıç 1985 yılında Gümüşhane' de doğdu. İlkokulu Kağıthane Metehan İlköğretim Okulu' nda bitirdikten sonra, liseyi Beyoğlu Fındıklı Lisesi' nde tamamladı.

2003 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesinde lisans öğrenimine başladı. 2004-2008 yılları arasında lisans öğrenimine Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde devam etti.

2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.