



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,3,4-TRİHİDROKSİBENZALDEHİTTEN
TÜRETİLMİŞ YENİ POLİ(FENOKSİ-İMİN)
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SUAT ÖZKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2016

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,3,4-TRİHİDROKSİBENZALDEHİTTEN
TÜRETİLMİŞ YENİ POLİ(FENOKSİ-İMİN)
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SUAT ÖZKAYA

**Bu tez,
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Suat ÖZKAYA tarafından hazırlanan “2,3,4-TRİHİDROKSİBENZALDEHİTTEN TÜRETİLMİŞ YENİ POLİ(FENOKSİ-İMİN) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 13/05/2016 tarihinde oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. H. Ökkeş DEMİR (DANIŞMAN)

Kimya Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı,

Erciyes Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Sait BOZGEYİK (ÜYE)

Fizik Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Suat ÖZKAYA



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2014/1-24YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**2,3,4-TRİHİDROKSİBENZALDEHİTTEN TÜRETİLMİŞ YENİ
POLİ(FENOKSİ-İMİN) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

SUAT ÖZKAYA

ÖZET

Yeni bir trihidroksi süstitüe 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol (2,3,4-PIMB)'ün sulu bazik ortamda sodyum hipokloritle oksidatif kapling polimerizasyonu çalışıldı. Sentezlenen bileşikler UV-Vis, Fourier Transform Infrared (FT-IR), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Jel Geçirgenlik Kromatoğrafisi (GPC) teknikleri kullanarak karakterize edildi. Yapılan analizlere göre, sentezlenen polimerin C-O-C bağlanmasına sahip olduğu gözlemlendi. Bu durum, monomer ve polimer bileşiklerinin ısıl dayanımlarının benzer olduğunu gösterdi. Ayrıca, sentezlenen poli(fenoksi-imin)in band boşlukları elektrokimyasal ve optik yöntemlerle belirlendi. Bunun bir sonucu olarak, band boşluğu değerleri elektrokimyasal ve optik yöntemine göre sırasıyla 2,27 eV ve 2,98 eV olarak hesaplandı. Ayrıca Ni/poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapı uygulamaları çalışıldı. Ni/poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısının iyi doğrultma özelliğine sahip olduğu gözlemlendi ve idealite faktörü ve bariyer yüksekliği değerleri sırasıyla 1,54-1,78 ve 0,62 eV-0,67 eV aralığında bulundu. Heteroyapılı Ni/poly(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al maddesinin voltaj kapasitesi ölçümleri de analiz edildi.

Anahtar Kelimeler : Poli(fenoksi-imin), Oksidatif kapling polimerizasyonu, Konjuge polimerler, heteroyapı.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Mayıs / 2016

Danışman : Doç. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR

Sayfa sayısı : 64

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES
A NOVEL POLY(PHENOXY-IMINE) DERIVED FROM
2,3,4-TRIHYDROXYBENZALDEHYDE
(M.Sc. THESIS)**

SUAT ÖZKAYA

ABSTRACT

The oxidative coupling polymerization of 4-((phenylimino)methyl)benzene-1,2,3-triol abbreviated as 2,3,4-PIMB, a new trihydroxy substituted phenoxy-imine, was studied in an aqueous alkaline medium using sodium hypochlorite. The macromolecular structure of the polymer was characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), UV-Vis. and Gel Permeation Chromatography (GPC) techniques. According to these analyses, the synthesized polymer has backbone involving wholly oxyphenylene linkages. Therefore, thermal stability of the polymer and its monomer was found to be similar. In addition, band gaps of the newly synthesized poly(phenoxy-imine) were determined using electrochemical and optical techniques. As a result of these measurements, the band gaps of poly(2,3,4-PIMB) were calculated as 2.27 and 2.98 eV, respectively. Furthermore, seven Ni/poly(2,3,4-PIMB)/*p*-Si/Al heterojunction devices were fabricated and it was seen that all devices showed good rectifying behavior such that the ideality factor and the barrier height values ranged from 1.54 to 1.78 and from 0.62 eV to 0.67 eV, respectively. The capacitance-voltage measurements of one Ni/poly(2,3,4-PIMB)/*p*-Si/Al heterojunction device were also analyzed.

Key words: Poly(phenoxy-imine), Oxidative coupling polymerization, Conjugated polymers, Heterojunction.

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, May / 2016

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR

Page Numbers: 64

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince ilgisini ve desteğini esirgemeyen, mesleki bilgi ve tecrübeleriyle eğitimimde ve çalışmalarım da beni yönlendiren saygıdeğer hocam, tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Hacı Ökkeş DEMİR'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, heterojunction uygulamalarını yapan sayın Prof.Dr. Şakir AYDOĞAN'a ve sayın Doç.Dr. Kadem MERAL'e teşekkür ederim.

Son olarak yaşam kaynağım olan, maddi ve manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	2
1.2. Polimerlerin Sentezi.....	2
1.2.1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu	2
1.2.2. Basamaklı polimerizasyon.....	3
1.3. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri.....	7
1.3.1. Jel geçirgenlik kromatografisi	9
1.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri	12
1.4.1. Termal Analiz Yöntemleri.....	13
1.5. Schiff Bazları	15
1.6. Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu	16
1.7. Polifenollerin Özellikleri	18
1.8. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	22
2.1. 2-Hidroksibenzaldehitten Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler	24
2.2. 3-Hidroksibenzaldehitten Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler	26
2.3. 4-Hidroksibenzaldehitten Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler	27
2.4. Dihidroksibenzaldehitlerden Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler	28
2.5. Trihidroksibenzaldehitlerden türetilmiş poli(fenoksi-imin)ler	29
3.MATERYAL VE METOD	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar	31
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	31
3.2. Metod.....	31
3.2.1. 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol'ün (2,3,4-PIMB) sentezi.....	31
3.2.2. 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol'ün NaOCl ile oksidatif polikondensasyonu	32
3.2.3. Ni/ Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al hetero yapısı.....	33

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. 2,3,4-PIMB'nin Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi..	34
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	34
4.2.1. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü	34
4.2.2. 2,3,4-PIMB'nin FT-IR spektrumu	34
4.2.3. 2,3,4-PIMB'nin ¹ H-NMR spektrumu	35
4.2.4. Poli(2,3,4-PIMB)'nin FT-IR spektrumu.....	36
4.2.5. Poli(2,3,4-PIMB)'nin ¹ H-NMR spektrumu	37
4.2.6. 2,3,4-PIMB ve Poli(2,3,4-PIMB)'nin UV spektrumları.....	38
4.2.7. Poli(2,3,4-PIMB)'nin GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) analizleri.....	39
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Özellikleri	40
4.3.1. Band boşluklarının hesaplanması	40
4.3.1.a. Elektrokimyasal olarak hesaplanması	40
4.3.1.b. Optik olarak hesaplanması.....	41
4.3.2. Termal özellikleri.....	42
4.3.3. Çözünürlük	44
4.3.4. Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/ <i>p</i> -Si/Al heteroyapısının elektriksel karakterizasyonu ..	44
5. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Poliester oluşum tepkimesi.....	3
Şekil 1.2. Oligoester akrilatların oluşumu.....	5
Şekil 1.3. Poli- <i>p</i> -fenilenin sentezi	6
Şekil 1.4. Diferansiyel termal analizde a. ΔT ve T sıcaklıklarının ölçülmesi, b. ΔT -T grafiğinin şematik olarak gösterilmesi	14
Şekil 1.5. Schiff bazları oluşum mekanizması	15
Şekil 3.1. 2,3,4-PIMB'nin sentezi	32
Şekil 3.2. Poli(2,3,4-PIMB)'nin sentezi	32
Şekil 4.1. 2,3,4-PIMB'nin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.2. 2,3,4-PIMB'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	36
Şekil 4.3. Poli(2,3,4-PIMB)'nin FT-IR spektrumu	37
Şekil 4.4. Poli(2,3,4-PIMB)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	38
Şekil 4.5. 2,3,4-PIMB ve Poli(2,3,4-PIMB)'nin UV spektrumları	39
Şekil 4.6. Poli(2,3,4-PIMB)'nin GPC kromatogramı.....	39
Şekil 4.7. 2,3,4-PIMB(a), poli(2,3,4-PIMB) (b) ve destek elektrolitin (TBAFP-AN) (c) döngüsel voltamogramları	41
Şekil 4.8. 2,3,4-PIMB(a) ve poli(2,3,4-PIMB)'nin T_{auc} eğrileri.....	42
Şekil 4.9. Monomerin (a) ve polimerin(b) TGA-DTG-DTA eğrileri.....	43
Şekil 4.10. Aygıt yapısının şematik gösterimi.....	45
Şekil 4.11. Oda sıcaklığında elde edilen 7 tane Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al hetero yapısının akım-gerilim karakteristikleri	45
Şekil 4.12. Oda sıcaklığında Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si doğrultucu eklemnin akım-gerilim eğrisi	47
Şekil 4.13. Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısının frekansa bağlı $C-V$ ölçümlerine ait değişimler	47
Şekil 4.14. Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısının frekansa bağlı ters beslem bölgesi için $1/C^2-V$ grafikleri	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1 Monomer ve polimer için elektrokimyasal veriler	40
Çizelge 4.2. Monomer ve polimerin termal bozunma değerleri.....	42
Çizelge 4.3. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}\text{A}$: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$: Derece Santigrad
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
cm	: Santimetre
%	: Yüzde
E_g'	: Elektrokimyasal Band Boşlukları
E_{ox}	: Oksidasyon Onset
E_{red}	: Redüksiyon Onset
e.n.	: Erime Noktası
g	: Gram
K	: Kelvin
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Kütlesi
M_w	: Kütlece Ortalama Molekül Kütlesi
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda Bir
s	: Saniye
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DMF	: DimetilFormamid
DMSO	: DimetilSülfoksit
DMSO-d₆	: DöteroDimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	: FourierTransformInfrared Spektroskopisi
HI	: Heterojenlik İndeksi

HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M_A	: Mol Kütlesi
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVC	: Poli(vinil-klorür)
SEC	: Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
2,3,4-PIMB	: 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol
Poli(2,3,4-PIMB)	: Poli(4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol)

1. GİRİŞ

Konjuge bağ yapısına sahip ve aktif hidroksil grupları içeren polifenoller uzun süredir bilinmekte ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Polifenoller paramagnetiklik, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi kullanışlı özelliklere sahiptirler. Hidroksil grubu (-OH) ile birlikte ilave fonksiyonel gruplar, polifenollere çeşitli nitelikler kazandırmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı polifenoller, yüksek sıcaklıkta yüksek kararlılığa sahip malzemelerin, termostabilizatörlerin, grafit malzemelerin, epoksi oligomerlerin ve blok kopolimerlerin, fotorezistlerin, antistatik ve aleve dayanıklı malzemelerin yapımında kullanılmıştır (Baughman *et al.* 1982, Mamedov *et al.* 1997, Ragimov *et al.* 1997, El-Shekeil *et al.* 1997, Diaz *et al.* 1999, Aly and Khalaf 2000, Suh and Shim 2000, Grigoras and Catanescu 2001).

Oksidatif polimerizasyon yöntemiyle oligofenollerin eldesinde, yükseltgen olarak genellikle atmosferik oksijen, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit kullanılmaktadır. Bu yükseltgenlerin tercih sebebi ise hem ekonomik ve kolay elde edilebilir olmaları hem de oluşan yan ürünlerin ortamdaki kolay uzaklaştırılabilir olmalarıdır (Mart, 2006).

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonu bir diğer polifenol türevi olan Schiff baz sübstitüentli polifenollerin sentezinde de başarıyla uygulanmıştır (Demir, 2000). Bu alanda son yıllarda 100'e yakın bilimsel çalışma gerçekleştirilerek, bu polifenol sınıfının genel olarak birçok özelliği ortaya konulmuştur. Ancak, trihidroksi grubunun yanı sıra, imin (-HC=N-) yan grubu içeren polifenollerin sayısı literatürde birkaç tane ile sınırlıdır.

Yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı bu çalışmayla, 2,3,4-trihidroksibenzaldehit ve anilinin kondensasyonundan elde edilen ve yapısında trihidroksi grubu (-OH) ile birlikte imin (-HC=N-) yan grubu içeren 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol (2,3,4-PIMB)'nin oksidatif polikondensasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünler incelenmiştir. Oksidatif polimerizasyon deneyleri, NaOCl varlığında bazik ortamda gerçekleştirilerek, en yüksek verim koşulları araştırılmıştır. Ürünlerin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR ve UV-Vis spektrumları verilerinden faydalanarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen yeni tür polifenolün mol kütlesi dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri ile belirlenmiştir. Termal analiz yöntemleri ile imin grubu içeren yeni polifenolün termo-oksidatif bozunma değerleri ve kütle kayıpları belirlenmiştir. UV-Vis ve Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği kullanılarak da sentezlenen maddelerin band boşlukları sırasıyla optik ve elektrokimyasal ölçümler yardımıyla hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak; elde edilen polimerden, Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısı üretilmiş ve bu üretimden sağlanan temel parametrelerden bahsedilmiştir.

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özellikleri ile polimerler, yalnız kimya alanında değil, birçok alanda ilgi çeken materyaller olmuştur. Tıp, tekstil, makine gibi birçok dalda geniş kullanım alanlarına sahiptir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüktür.

Polimerler, çoğu noktada kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla açıklanamaz. Ayrıca, yeni bir bilim dalı olarak sayılabilecek polimer kimyası alanında yeni kavram ve açıklamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Monomer, polimer, mol kütlesi dağılımı v.b. tanımlamalar bunlara örnek olarak verilebilir (Saçak, 2004).

1.2. Polimerlerin Sentezi

Polimer sentezi, işleyiş mekanizmaları açısından bakıldığında; 1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu, 2. Basamaklı polimerizasyon şeklinde başlıca iki gruba ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere ard arda katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimerler oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

Basamaklı polimerizasyon, fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümei sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbirleriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar.

1.2.1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler, doğrudan birbirine katılarak makro molekül zincirini oluştururlar. Polimerleri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynısı olabileceği gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu polimerizasyon türünde,

genellikle doymamış bağlara sahip etilen, stiren, vinil klorür v.b. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

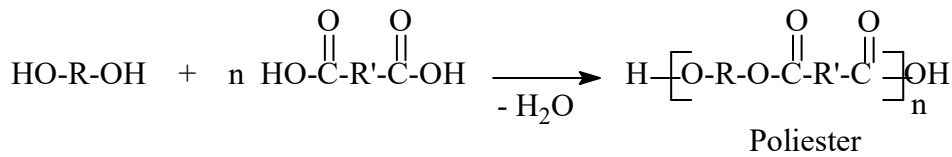
Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar (anyon veya katyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin 0,1 s gibi çok kısa sürede yüksek mol kütlesine (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek mol kütleli polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin mol kütlesi değişmez.

1.2.2. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerler kondensasyon, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts katılması tepkimeleri gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Sözü edilen tepkimelerin içerisinde kondensasyon, basamaklı polimer eldesine en uygundur.

Kondensasyon tepkimeleri $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu kez sudur. Kondensasyon yöntemiyle polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondensasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondensasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle (polikondensasyon) polimer zincirleri oluşur. Polikondensasyon yöntemiyle polimerik maddelerin sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bunlar; esterleşme, amidleşme, ürean oluşması ve aromatik sübstitüsyon gibi reaksiyonlardır.

Örneğin; poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinin sentezlenebilir (Şekil 1.1).



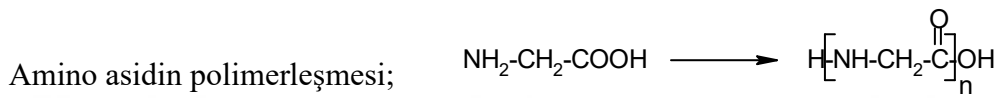
Şekil 1.1. Poliester oluşum tepkimesi

Kondensasyon polimerizasyonlarında maddelerin reaksiyona yatkın gruplarına *fonksiyonel grup* denir. Kondensasyon polimerizasyonlarında reaksiyona giren maddelerin $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ v.b. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşınması gerekir. Bu tür reaksiyonlar genellikle H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 v.b. gibi küçük moleküller çıkararak kondensasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği ürean oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği

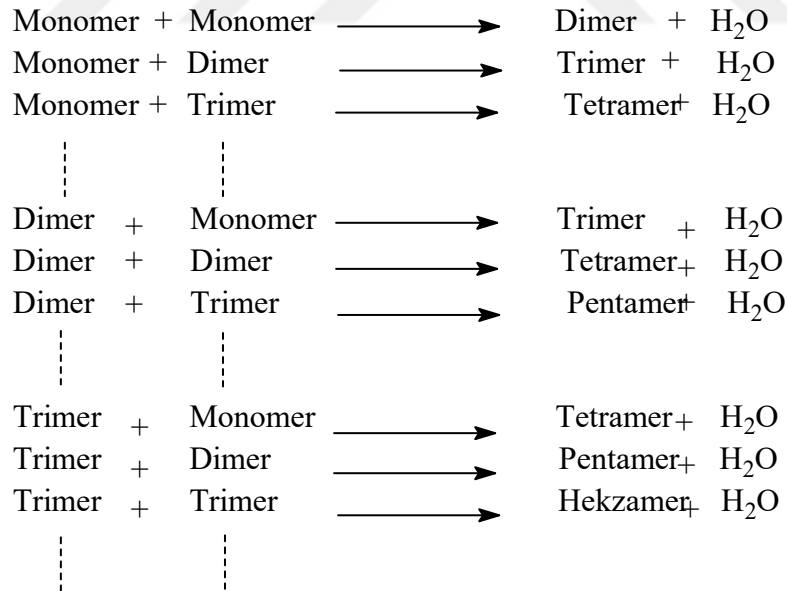
kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadığı halde doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grupta değerlendirilir.

Polimerizasyon ortamına, gliserin (3 fonksiyonlu) ya da pentaeritritol (4 fonksiyonlu) gibi çok fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin katılması ile dallanmış ve ağ yapılı polimerler meydana gelebilir.

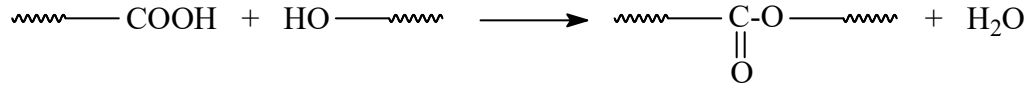
Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı olabileceği gibi değişik fonksiyonlu grupları bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir. Polikondensasyon polimerlerinin oluşması için birbiriyle etkileşen grupların bir tek madde (örneğin; amino asit) olması da yeterlidir.



Polikondensasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar. Bu, poliesterlerin oluşum mekanizması üzerinde gösterilirse;



Poliesterleşme tepkimesinin ilerlediği ortamda bulunan her boy zincir birbirleriyle kondensasyon tepkimesine girebilir ve bu tepkimeler,

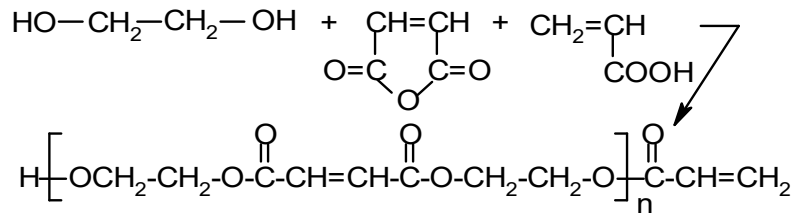


şeklinde genelleştirilir.

Zincir uçlarındaki –OH ve –COOH gruplarının tepkimeye girme hızının, bağlı oldukları zincirlerin büyüklüğünden etkileneceği düşünüldüğünde, polikondensasyon mekanizmasında yer alan her bir tepkimenin hız sabiti, dolayısıyla hızı da farklı olur. Bu koşullarda her adımın hızı, ayrı bir hız sabiti kullanılarak ayrı bir bağıntıyla verilmelidir. Sonuçta, kinetik inceleme olanaksızlaşır ve yararlı eşitlikler elde edilemez.

Bu özellik kondensasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından sonra, örneğin ortalama mol kütlesi yaklaşık 10.000'e ulaştığında, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir. Yukarıdaki örneklerde görüleceği gibi iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondensasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir.

Bu zamanda oluşan polimerlerin mol kütleleri 5.000-10.000 veya daha fazla olur. Bu polimerler reaktifliklerini korurlar. Polikondensasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir. Oligoester akrilatları bu oligomerlere örnek gösterilebilir. Oligomerleri elde etmek için di- ve poliglikolleri ftalik anhidritle ve akrilik asitlerle polikondensasyon reaksiyonlarına sokulurlar (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Oligoester akrilatların oluşumu

Oligomerler, ester akrilatlar yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı ya da düşük sıcaklıklarda eriyen ve çözünür maddeler olduklarından çok kolaylıkla üç boyutlu polimerlere çevrilebilirler. Yani bu oligomerler çok basit bir teknoloji ile gerekli malzemelere dönüştürülebilirler. Bu malzemeler üç boyutlu yapılarından dolayı yüksek mekaniksel, kimyasal ve ısıl dirence sahip olurlar.

Polikondensasyon reaksiyonları

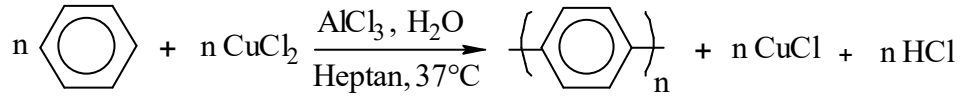
Polikondensasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

1. Polikondensasyon reaksiyonlarında ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona sokulabilir.
2. Polikondensasyon reaksiyonlarının başlangıcında monomerler tükenir ve ortamda meydana gelen polimerlerin polimerleşme derecesi 10 olursa ortamda %1'den az monomer kalır.
3. Polikondensasyon reaksiyonlarında mol kütlesi sürekli olarak artar.
4. Bu reaksiyonlarda yüksek mol kütleli polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Polikondensasyon reaksiyonlarının herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Polikondensasyon yöntemi ile polimerler elde etmek için bir takım reaksiyonlar kullanılır.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonları ve polimerleri

Kovacic, ilk kez Lewis asitleri varlığında, kuvvetli anorganik yükseltgenler yardımı ile aktif çift bağları ve katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmayan benzeni oksidatif polikondensasyona uğratarak poli-*p*-fenileni sentezlemiştir (Kovacic, 1962) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Poli-*p*-fenilenin sentezi

Bu reaksiyon, benzenin aktif çift bağları ve katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmamasına rağmen yöntem ve elde edilen ürün açısından, polimer kimyası alanında önemli bir sentezdir. Muhtemelen bu reaksiyonda AlCl₃, benzen ve suyla kompleks oluşturarak benzen halkasını aktiveleştirmekte ve benzen molekülleri arasında katılmayı sağlamaktadır.

Benzen moleküllerinin oksidatif polikondensasyonuyla sentezlenen poli-*p*-fenilen, erime ve çözünme özelliği olmayan, tuğla renkli katı toz halinde bir maddedir. Yarı iletken özellik göstermekte ve bilinen polimerler arasında yüksek sıcaklıklara karşı en dayanıklı polimerlerdendir. Zor sentez koşullarına karşın, poli-*p*-fenilen hiçbir yerde kullanılmamaktadır. Bütün dezavantajlarına rağmen, ilk defa Kovacic tarafından gerçekleştirilen bu tepkime; oligo- ve poliarilenlerin onlarca çeşitlerinin sentezine ve özelliklerinin araştırılmasına öncülük

etmiştir (Kovacic, 1962). Son yıllarda poliarilenlerin erime ve çözünme özellikleri gösterecek toluen, dimetoksi benzen ve naftalin gibi türevleri üzerinde yapılan araştırmaların sayısı oldukça dikkat çekicidir.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının özellikleri

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının, polimerizasyon ve polikondensasyon reaksiyonlarına benzer ve bunlardan farklı yönleri bulunmaktadır. Bu reaksiyonların temel özellikleri şu şekilde sıralanmıştır.

1. Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri, başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
2. Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanılma zorunluluğu vardır.
3. Bu reaksiyon aynı zamanda basamaklı polimerizasyon olup, polimerizasyon reaksiyonu ilerlerken yapıdan, su ve HCl gibi küçük moleküllü maddeler ayrılır.
4. Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde elektron verici yan gruplar monomerin aktifliğini ve polimerin verimini yükseltir.
5. Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri tersinmezdir. Oluşan polimer zincirleri, fonksiyonel gruplu polimerlerle küçük moleküllü maddelerle etkileşmezler.
6. Polimerizasyonun ilerleyişi sırasında ortamda her zaman monomer mevcuttur.

Görüldüğü gibi oksidatif polikondensasyon tepkimeleri bazı yönleriyle katılma, bazı yönleriyle ise polikondensasyon reaksiyonlarına benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle reaksiyon bilimsel kaynaklarda, oksidatif polikondensasyon veya oksidatif polimerizasyon olarak iki şekilde de isimlendirilmektedir.

1.3. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri

Bir polimerin mol kütlesi, onun eldesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem arz eder. Polimerik maddelerin ilginç ve faydalı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek mol kütleli olmalarına dayanır. Mol kütlesi 5.000-10.000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üzerinde, polimerin mekanik dayanıklılığı, mol kütlesi ile hızla artar. Çok yüksek mol kütlelerinde ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme gözlenmez.

Polimer zincirinin uzunluğu, basamaklı polimerizasyonlarda olsun, zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında olsun tamamen rastgele olaylarla belirlenir. Her iki şekilde de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki molekülden meydana gelebilir. Bir polimerin mol kütlesi sözünden küçük moleküllü bileşiklerinkinden bütünü değişik bir nicelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde makromolekül zincirleri mol kütlesi bakımından

heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli mol kütesine sahip moleküllerin bir karışımı şeklindedir. Bu nedenle, polimerlerde ortalama mol kütesi söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama mol kütesi ile mol kütesi dağılımını belirtmek gerekir.

Polimerlerde genellikle ortalama mol kütesinden söz edilir. Bir polimer örneğinin ortalama mol kütesini belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir.

Sayıca-ortalama mol kütesi (M_n)

Bu ortalama değer her uzunluktaki polimer zincirlerin sayılarının mol kütleleri ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$M_n = (\sum N_i \cdot M_i / \sum N_i) = (\text{Toplam kütle} / \text{Toplam sayı})$$

Burada N_i ve M_i : sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve mol kütesidir. M_n değerinin bulunması için, donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebülyoskopi), ozmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemler kullanılır.

Kütlece-ortalama mol kütesi (M_w)

Bu ortalama değer her fraksiyonun mol kütesi ile kütle kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam kütleyle bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = (\sum W_i \cdot M_i / \sum W_i) = (\sum N_i \cdot M_i^2 / \sum N_i \cdot M_i)$$

Burada W_i , “i” ile gösterilen fraksiyonun kütle kesridir. M_w değeri, ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı kütleyle yansıtan yöntemlerle bulunur.

Viskozite-ortalama mol kütesi (M_v)

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile mol kütesi arasındaki ilişkiyi gösterir. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bu ortalama değer bulunur.

z-Ortalama mol kütesi (M_z)

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel bağıntıyla tanımlanabilir.

$$M_z = (\sum N_i \cdot M_i^3) / (\sum N_i \cdot M_i^2)$$

Ultrasantrifüleme yöntemi kullanılmaktadır.

Mol kütlesi dağılımı

Mol kütlesi, dağılım gösteren bir polimer örneğinde, mol kütlesi dağılımını ifade etmek için heterojenlik indisi (*HI*) olarak tanımlanan M_w/M_n oranı kullanılır. ($HI = M_w/M_n$). *HI*, monodispers bir polimer için 1 olup, dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çok kez ortalama mol kütlesi ve heterojenlik indisi yeterli değildir. Mol kütlesi dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

Bilindiği gibi çeşitli ortalama mol kütleleri $M_n < M_v < M_w < M_z$ şeklinde sıralanmaktadır. Burada sayıca ortalamanın küçük mol kütleli fraksiyonlardan çok fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük mol kütle tarafına kaydığına dikkat edilmelidir.

Mol kütlesi dağılımının bulunması için birçok yöntemler kullanılmaktadır. Polimerlerin ortalama mol kütleleri ve dağılımın bulunması için kolligatif özelliklerinin ölçülmesine dayanan yöntemler, uç grup analizi, ışık saçılması yöntemi, viskozite yöntemi, ultrasantrifüj yöntemi ve jel geçirgenlik kromatografisi gibi çeşitli yöntemler kullanılır.

1.3.1. Jel geçirgenlik kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), temelde, polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000 Å çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000 Å'dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 Å'dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

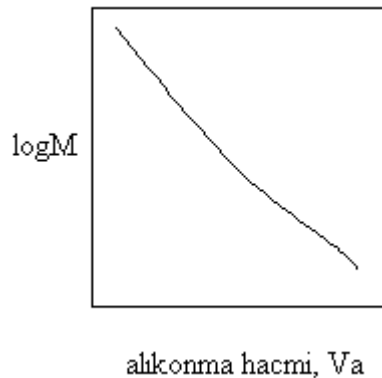
Uygulamada; polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için; 1.10^6 , 1.10^5 , 1.10^3 ve 500 \AA gözenek çaplı taneciklerin bulunduğu dört kolon serisi yeterlidir.

Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında, uzunluğu dolgu maddesi türüne bağlı olarak 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm dolayında cam ya da çapraz bağlı polistiren küreler kullanılır.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltilerin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltilerin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütle dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin, fenil grubu içeren polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorpsiyon değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütle dağılım eğrisi çizilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılan ayırma kolonları, önceden belli bir polimer-çözücü sistemine karşı kalibre edilir. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimerin mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin (fraksiyonlarının) hazırlanması (veya sağlanması) ve her bir fraksiyon çözeltilisinin kolondan akıtılarak alıkonma hacimlerinin (V_a) (veya alıkonma zamanının, t_a) belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri mol kütlelerine karşı grafiğe alınarak, aşağıdaki gibi bir kalibrasyon eğrisi çizilir.



Alıkonma hacmi, polimer çözeltisi kolondaki çözücü akışı içerisinde enjekte edildikten sonra kolondan ayrılan toplam çözücü hacmidir. Alıkonma zamanı ise polimer çözeltisi kolona verildikten sonra kolon çıkışına ulaşana kadar geçen süredir. Polimerlerin alıkonma hacimlerini

(veya alıkonma zamanı) doğrudan mol kütlesine bağlayan kuramsal bir bağıntı henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle yukarıdaki gibi bir kalibrasyon eğrisine ihtiyaç duyulur.

Kalibrasyon eğrisi yardımıyla yalnızca kalibrasyonda kullanılan polimerin başka örneklerinin veya kimyasal yapı açısından kendisine benzeyen polimerlerin mol kütleleri bulunabilir. Mol kütlesi bulunacak örnek polimer, kolondan geçirilir ve alıkonma hacmi bulunur. Daha sonra kalibrasyon eğrisi üzerinden alıkonma hacmine karşılık gelen mol kütlesi okunur.

Mol kütlesi bulunacak polimerin, kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimere benzer olma koşulu, jel geçirgenlik kromatografisinin önemli bir sınırlaması olmuştur. Ayrıca kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında mol kütlesi açısından tek dağılımlı standart polimer örnekleri gereklidir. Kütlece-ortalama mol kütlelerinin sayıca-ortalama mol kütlelerine oranı (M_w/M_n) 1,5'tan küçük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygundur. Birkaç polimer mol kütlesi dağılımı açısından bu koşulu sağlayabilmektedir. Ve bunlardan en önemlisi polistirendir.

Yukarıda sıralanan olumsuz nedenlerden dolayı, kalibrasyonda kullanılan polimerin kimyasal yapısından bağımsız sonuç alınabilen evrensel kalibrasyon yöntemi geliştirilmiştir. Polimerlerin intrinsik viskozite ve mol kütleleri çarpımını logaritması ($\log[\eta]M$), alıkonma hacimlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğe göre kolondan aynı V_a değeri ile geçen polimerlerin $\log[\eta]M$ değerleri kimyasal yapıları farklı olsa da aynıdır.

Sabit sıcaklık ve belli bir çözücüde $\log[\eta]M$ çarpımını polimer türünden etkilenmesi ve polimerlerin alıkonma hacmine eşit olması, standart olarak kullanılan polimer ve örnek polimer için,

$$\log[\eta]_x M_x = \log[\eta]_s M_s$$

ilişisini yazma olanağı sağlar. Bağıntıda; x , örnek polimer; s , standart polimer için kullanılan indislerdir.

$[\eta] = KM_v^\alpha$ bağıntısı ile verilen Mark-Houwink eşitliğindeki intrinsik viskozitenin karşılığı yukarıdaki bağıntıda örnek ve standart polimer için yerine konursa,

$$\log K_x M_x^{\alpha_x} M_x = \log K_s M_s^{\alpha_s} M_s \quad \text{veya} \quad \log K_x M_x^{\alpha_x+1} = \log K_s M_s^{\alpha_s+1}$$

Bağıntısına ve $\log M_x$ 'in çekilmesiyle de,

$$\log M_x = \left(\frac{1}{1+\alpha_x} \right) \log \frac{K_s}{K_x} + \frac{\alpha_s+1}{\alpha_x+1} \log M_s$$

ilişkinine geçilir.

Mark-Houwink sabitleri olan K_x , K_s , α_x ve α_s çoğu zaman uygun kaynaklardan sağlanabilir. Bu sabitlerin sayısal değerleri yukarıdaki eşitlik de kullanıldığında,

$$\log M_x = a + b \log M_s$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir.

$\log M_s$ değeri, örnek polimerin jel geçirgenlik kromatografisinde verdiği pikin yerine karşılık gelen V_a kullanılarak kalibrasyon grafiğinden de okunur ve bu değer yukarıdaki bağıntıda kullanılarak örnek polimerin mol kütlesi hesaplanır.

1.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalin yapılardır.

Doğrusal polimerik yapılar, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuğumsu bir eriyik olup, zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde ve bir konformasyondan diğerine rastgele dönme ve bükülme evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_e (Kristal erime noktası) ve T_g (Camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Polimerlerin %2,5 serbest hacme ulaştıkları sıcaklık onların T_g değerlerini verir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş, bir faz geçişi değildir.

Polimerlerde geçiş sıcaklığı değerine etki eden parametrelerin başında mol kütlesi gelir. Polistiren örneğinde olduğu gibi mol kütlesinin artmasıyla T_g önce hızla artmakta daha sonra artış yavaşlayarak T_g sabit bir değere ulaşmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı mol kütlesi ile önce artar, daha sonra mol kütlesi 12.000'den büyük değerlerde sabit hale gelir.

Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Moleküler esnekliği dūřüren tūm yapısal özellikler, polimerin T_g değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da T_g değeri artar.

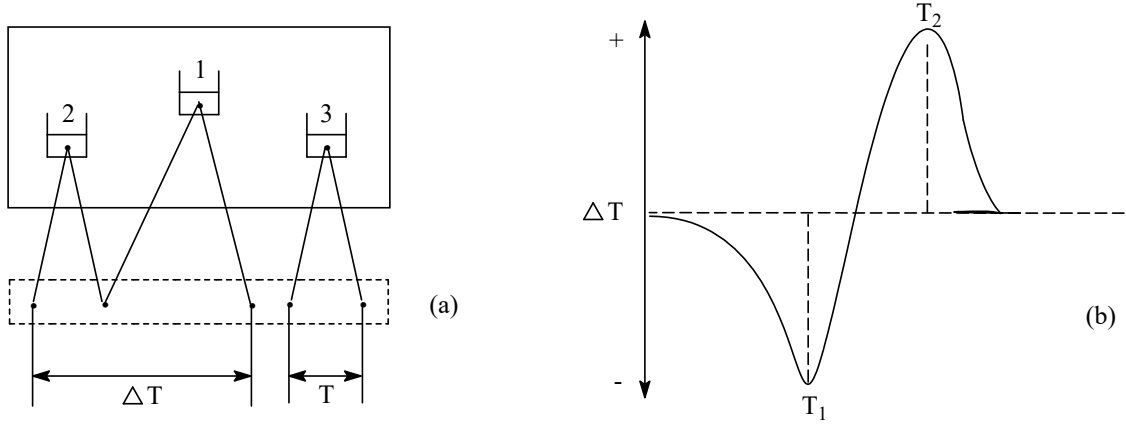
Bir polimerin T_g 'sinin dūřürölmesi için yapıya T_g 'si dūřük komonomerler veya plastikleştiriciler de eklenebilir. Diđer taraftan, T_g sıcaklığının üstünde ve altında kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise kristaller yumuşak amorf bir ortamda bulunur. Amorf kütlesinin kesri büyükse bu sistem yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Bir polimerik yapının morfolojisine bađlı olarak termal geçişlerden her ikisinin ya da bunlardan sadece birisini göstermesi mümkündür. Tūmü ile amorf polimerler sadece T_g , tūmüyle kristaller ise sadece T_e geçiři gösterirler. Polimerlerin çođu T_e sıcaklıđında bir miktar kristallendiđi için, genellikle her iki geçiş sıcaklıđı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_e deđeri dūřük ise T_g deđerinin de genellikle dūřük olduđu; T_e yükseldikçe T_g 'nin de yükseldiđi görülür.

1.4.1. Termal Analiz Yöntemleri

Sıcaklık değiştirilerek maddelerin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi işlemine genel olarak termal analiz denir. Sıcaklığa bağlı olarak madde içinde fiziksel ve kimyasal dönüşümler olabilir. Bu dönüşümler ya ısıalan (endotermik) ya da ısıveren (ekzotermik) nitelik taşımaktadır. Örneğin sabit basınç altındaki saf maddelerin sabit sıcaklıktaki erime ve buharlaşmaları birer endotermik hal değişimi olduğu halde yoğunlaşma ve donmaları birer ekzotermik hal değişimidir.

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermik olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca TG şeklinde simgelenir. İzobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTG şeklinde simgelenir. Sıcaklıkla gaz vererek parçalanan katılar DTG ile incelenir. İzotermik termogravimetri ile katıların gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenebilmektedir.



Şekil 1.4. Diferansiyel termal analizde a. ΔT ve T sıcaklıklarının ölçülmesi, b. $\Delta T-T$ grafiğinin şematik olarak gösterilmesi

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında sıcaklığın zamanla değişiminin incelenmesine kısaca termal analiz adı verilir ve TA şeklinde simgelenir. Isıtılan ya da soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki bir inert maddenin sıcaklığı arasındaki farkın inert maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin izlenmesine diferansiyel termal analiz adı verilir ve kısaca DTA olarak simgelenir. İnerit madde, özellikleri sıcaklıkla değişmeyen bir madde olarak seçilir. Şekil 1.4'te şematik olarak çizilen bir DTA aygıtı ve yine şematik olarak çizilen bir DTA eğrisi görülmektedir.

Şekil 1.4.a'da görülen 1 kapsülünde örnek, 2 ve 3 kapsüllerinde ise inert madde bulunmaktadır. Örnek ile inert maddenin sıcaklıkları arasındaki ΔT farkı ile inert maddenin T sıcaklığı termociftler yardımıyla ölçülür. Örnek içinde sıcaklıkla ne endotermik ne de ekzotermik hiçbir değişim olmasaydı $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}} = 0$ olurdu ve $\Delta T-T$ grafiği Şekil 1.4.b'deki kesikli doğru çizgi olarak ortaya çıkardı. Denklemi $\Delta T = 0$ olan bu çizgiye kıyaslama çizgisi denir. Bu kıyaslama çizgisinin altında ve üstünde görülen pikler sırayla örnek içindeki endotermik ve ekzotermik fiziksel ya da kimyasal olayları göstermektedir. Örnek sıcaklığının inert madde sıcaklığından daha düşük olması minimum veren DTA pikinin oluşmasına, daha yüksek olması ise maksimum veren DTA pikinin oluşmasına yol açmaktadır. Isıtma sırasında örnek ve inert maddeye aynı ölçüde ısı akmaktadır. Akan ısının büyük bir kısmı endotermik olayda kullanıldığından örneğin sıcaklığındaki yükselme inert maddenin sıcaklığındaki yükselmeden daima küçük kalır ve bu nedenle de $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}}$ farkı daima eksi işaretli olur. Tersine, ısıtma sırasında akan ısıya ekzotermik olaydan açığa çıkan ısının eklenmesiyle örneğin sıcaklığındaki yükselme inert maddenin sıcaklığındaki yükselmeden daima büyük kalır ve bu nedenle de $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}}$ farkı daima artı işaretli olur.

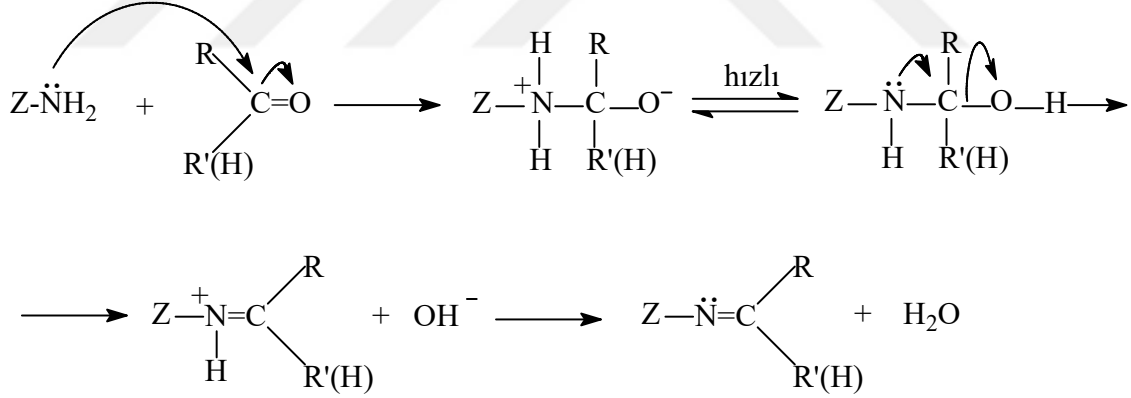
Şekil 1.4.b'de görülen T_1 ve T_2 değerleri sırasıyla endotermik ve ekzotermik olayın sıcaklıkları olarak alınır. Bir maddenin DTA eğrisinde birden fazla endotermik ve ekzotermik

pikler gözlemlenebilir. DTA izleri standart izlerle kıyaslanarak incelenen katının nitel ve nicel minerolojik analizine geçilebilir. Ayrıca, pik alanlarından yola çıkılarak endotermik ve ekzotermik olaylar sırasındaki ısı alışverişleri yani entalpi değişimleri bulunabilir. Kil, zeolit, kömür, metal karbonatı, metal hidroksiti, metal okzalıtı ve alaşım gibi katı maddeler yanında diğer bazı organik ve anorganik maddelerin sıcaklıkla değişimleri DTA tekniği ile incelenmektedir (Sarıkaya, 2000).

1.5. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonlar, primer aminlerle reaksiyona girerek *N*-süstitüe iminleri oluştururlar. *N*-süstitüe iminler karasızdır. Fakat aromatik aldehit veya ketonlardan oluşan *N*-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu olduğunda, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Aromatik aldehit ve ketonlardan oluşan bu *N*-süstitüe iminlere azometin veya Schiff bazları denir. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril gurubu içeren azometinler daha da kararlıdır.

Azometin bileşikleri ilk kez 1864 yılında Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten itibaren de Schiff bazları olarak anılmıştır. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Schiff bazları oluşum mekanizması

Bu mekanizmaya göre reaksiyon sonucu 1 mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle reaksiyon susuz ortamda gerçekleştirilmelidir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Ligandın yapısında azometin bağına komşu *orto* konumunda -OH, -SH gibi gruplar varsa bunlar metallerle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler oluştururlar.

Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, aldehitin *para* konumunda elektron-alıcı bir grubun bulunmasının reaksiyon hızını arttırdığı, aminlerde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır.

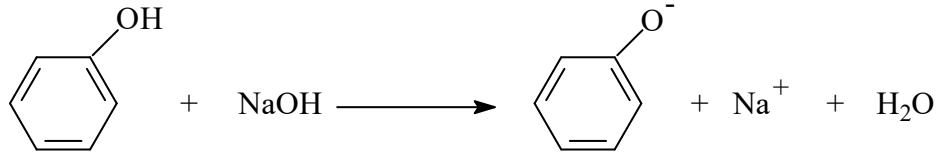
1.6. Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu

Fenoller ve aromatik amin bileşiklerinin yapılarında fonksiyonel grup olduğundan, yükseltgenlere karşı aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polimerizasyon reaksiyonu verirler. Bilindiği gibi; O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve polaritesi daha fazladır. Bu nedenle fenollerdeki O-H bağının, yükseltgenlerin etkisiyle homolitik parçalanması daha kolay olmaktadır.

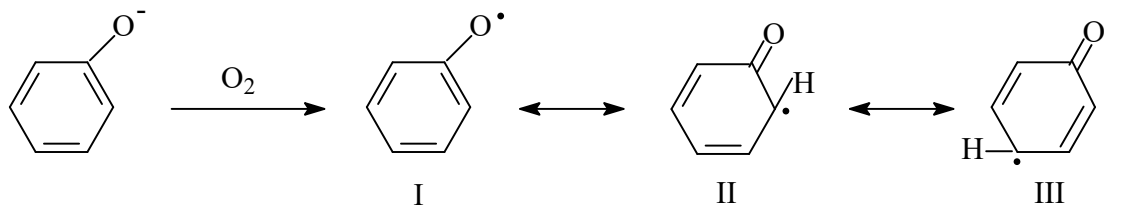
Fenoller, örneğin su gibi, polar çözücü ortamında çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşır.



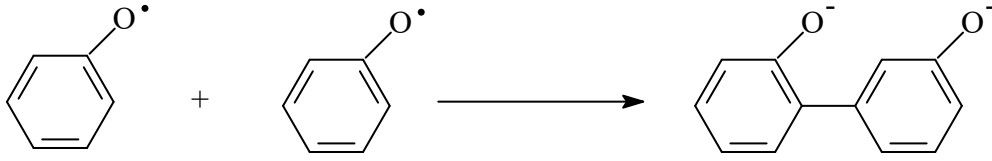
Bazık ortamda iyonlaşma daha fazla olmakta ve fenolat anyonları oluşmaktadır.



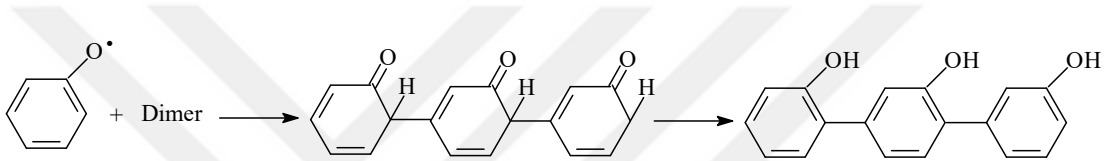
Fenolat anyonları, oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında yükseltgenlerin varlığında kolay ve hızlı bir biçimde fenoksi-radikallere dönüşmektedir.



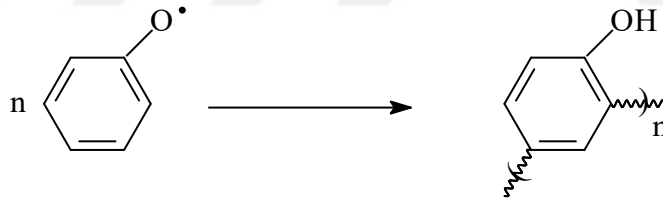
Fenoksi radikaller çok aktif ve kararsız yapıda moleküller olduklarından büyük bir hızla birbirleriyle birleşerek difenol yapısını oluştururlar.



İkinci basamakta difenolatlar ortamdaki yükseltgenlerin etkisiyle, yine fenol-fenoksi radikallere dönüşmekte ve bu yeni radikallerde birbirleriyle birleşerek trimer ve tetramer oluşturmaktadırlar.



Sonraki basamaklarda ise di-, tri-, tetra- ve polimerler meydana gelmektedir.



Günümüzde fenol, krezol, α - ve β -naftoller, hidrokino ve rezorsinol gibi bazı fenol türevleri kullanılarak oksidatif polimerizasyon yöntemiyle çeşitli polifenoller sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda; aromatik alkollerdeki OH grubu sayısı ve aromatik halka sayısının artmasıyla oksidatif polikondensasyona girme yatkınlığının yükseldiği rapor edilmiştir. Bu aktiflik sırası aşağıda bazı moleküller üzerinde gösterilmiştir.

Fenol < *p*-krezol < oksininolin < α -naftol < β -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokino

Bu moleküllerden dioksi bileşikleri, çok yüksek aktiviteye sahip olduklarından oda sıcaklığında bile H₂O₂ ve NaOCl ile yüksek hızla ve ısı vererek oksidatif polikondensasyona girerler. Diğer fenol türevlerinin polikondensasyonu için ısıya gereksinim vardır. Fenollerin yüksek reaktivitesi sebebiyle polimerleşmelerinde, aromatik hidrokarbonlardaki gibi katalizöre ihtiyaç yoktur.

Fenollerin oksidatif polikondensasyonunda yükseltgen olarak başlıca H_2O_2 , NaOCl ve oksijen kullanılır.

Bu yükseltgenlerin pratikte birçok kullanım avantajları vardır: Yaygın, ucuz ve teknolojik yönden elverişli olması bunlardan bazılarıdır.

NaOCl, bu yükseltgenler arasında oksidatif polikondensasyon reaksiyonları için en aktifi olup aktivitesi düşük olan fenollerin oksidatif polikondensasyonunda kullanılır. NaOCl kullanımında yan ürün olarak NaCl oluşur, bu tuzu saflaştırılıp başka amaçlar için kullanmak mümkündür.

Hidrojen peroksitin yükseltgen olarak avantajı, reaksiyonda suya çevrilmesi ve yan ürün oluşturmamasıdır. Diğer taraftan da H_2O_2 , bazı katalizörlerin çok küçük (%1-2) miktarları varlığında çok düşük sıcaklıklarda (20-50°C) bile fenolleri oksidatif polikondensasyona uğratmaktabilmektedir. H_2O_2 diğer yükseltgenlere göre pahalıdır.

Hava oksijeni ise oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun en uygun yükseltgeyici reaktifidir. Çünkü çok ucuz ve tükenmez bir kaynağa sahiptir. Ayrıca reaksiyon süresince suya çevrilerek hiçbir yan ürün oluşturmaması oksijenin en büyük avantajlarından birisidir.

Hava oksijeni, ılımlı bir yükseltgen olduğundan her türlü fenolün polimerizasyonunda kullanılamaz.

Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondensasyonunda aromatik ve alifatik çözücüler kullanılır. $AlCl_3$ katalizörü, nitrobenzen bileşikleri dışında polar çözücülerle etkilendiğinden bu reaksiyonlar apolar organik sıvılarda yürütülür.

Fenollerin oksidatif polimerizasyonu katalizörsüz yürüdüğünden, reaksiyon polar çözücülerde (su, dioksan, THF, asetik asit, alkol v.b.) gerçekleştirilir. Bu bakımdan, polimerlerden kolay ayrılan, ucuz ve tehlikesiz olan en önemli çözücü sudur.

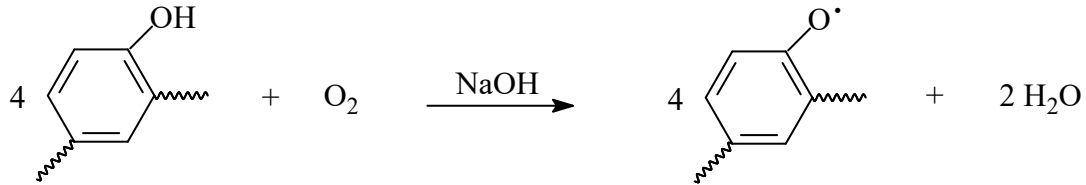
1.7. Polifenollerin Özellikleri

Polifenoller; genelde kahve bazen ise siyah renkli, katı toz halinde maddelerdir. Polifenoller, makromoleküllerini oluşturan birimlerin yapısal özellikleri ve mol kütlelerine bağlı olarak 80-220°C'de eriyen, polar çözücülerde (bazik su, etanol, dioksan, THF, DMF v.b.) çözünen maddelerdir ve mol kütleleri 450-40.000 arasında değişebilmektedir.

Polifenoller, konjuge bağ düzenine sahip olduklarından σ -bağlı polimerlerden ve reçinelerden farklı özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri; elektriksel yarı-iletkenlik, paramagnetizma, yüksek sıcaklığa, plazma ve radyasyona dayanıklılık, ısıya kararlı kılıcılık, inhibitör, elektron değiştiricilik v.b. şeklinde sıralayabiliriz.

Ayrıca polifenoller, poliarilenlerden ve fenol-formaldehit reçinelerinden farklı olarak çeşitli reaksiyonlara karşı yüksek derecede aktiflik gösterirler. Bu reaksiyonları şu şekilde sıralayabiliriz.

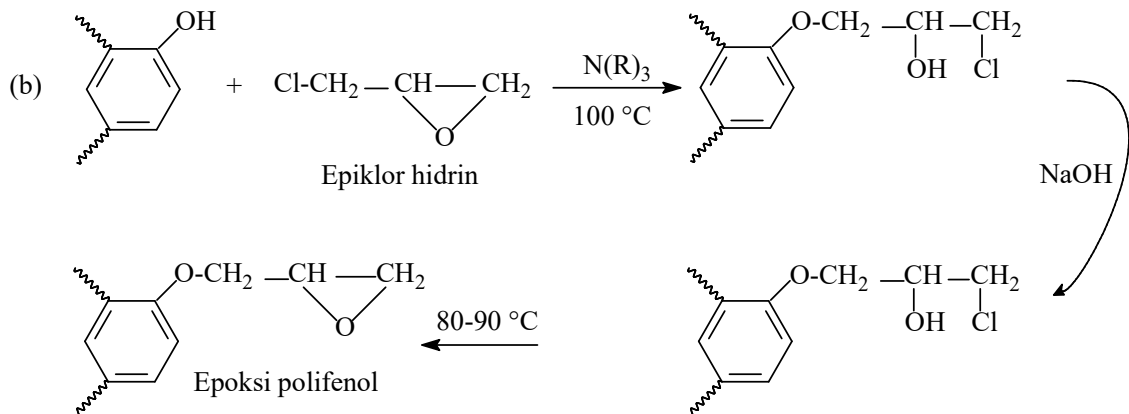
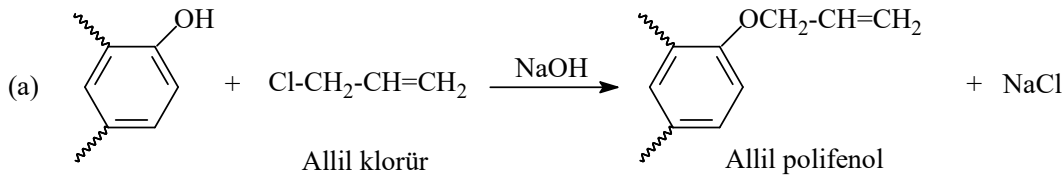
1. Bazik ortamda polifenoller hava ile yükseltgenerek makrofenoksi radikaller meydana getirirler (Mamedov, 1984; 1987).



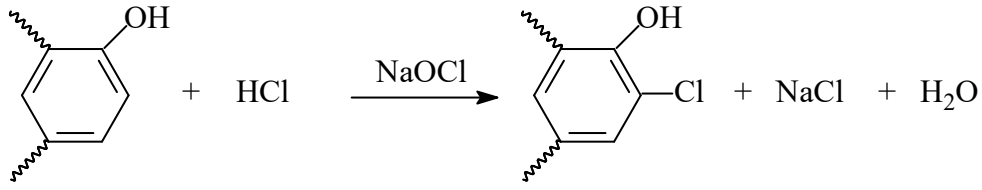
Bu radikallerin çiftleşmemiş elektronları, polimerin konjuge bağ düzeni ile etkileşerek yüksek kararlılık kazanırlar. Sonuçta oluşan polifenoksi radikaller katı halde aylarca sabit kalabilmektedir. Bunların elektriksel iletkenlikleri polifenollere oranla 10^5 kat artar (Ragimov, 1997).

2. Polifenollerin –OH grupları, fenollerden daha aktiftir. Bu sebeple alil klorür ve epoksi türevleri ile bazik ortamda kolayca tepkime verebilirler (Ragimov, 1985; 1986).

Allil polifenoller ve epoksi polifenoller, termoset polimerler olup yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip plastik malzemeler oluştururlar.

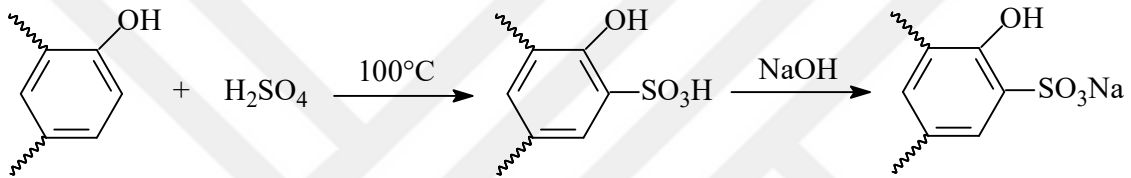


3. Polifenoller, halojenlenme reaksiyonu verebilirler (Ragimov, 1975).



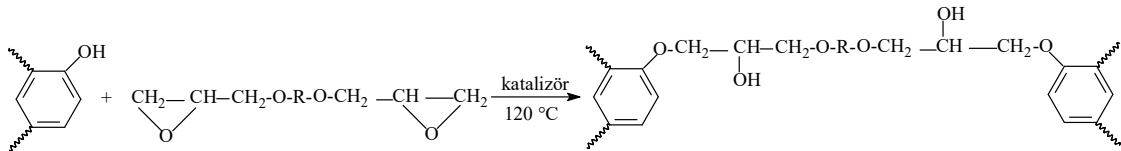
Polifenollerin halojenlenmesi sonucunda; çok değerli, alev karşı dayanıklı maddeler elde edilir.

4. Polifenollerin önemli reaksiyonlarından biride sülfolanma reaksiyonudur (Ragimov, 1985).



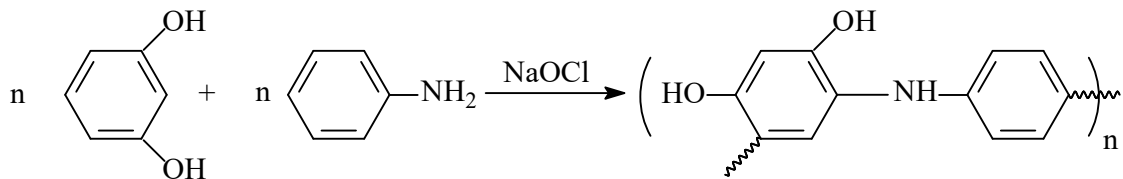
Bu reaksiyon süresince aktif deterjanlar elde edilir.

5. Polifenoller, katalizör varlığında epoksi reçinelere katılarak ağ yapılı polimerler oluştururlar (Mamedov, 1976).



Bu polimerler, yüksek ısı ve mekaniksel özelliklere sahiptir.

6. Polifenollerin anilinle kopolimerleri elde edilmiştir. Bu amaçla fenoller anilinle beraber oksidatif polimerizasyona uğratılmıştır (Ragimov, 1994).



Yapılan analizler sonucunda, anilin polimer zincirine fenolden farklı olarak -NHC₆H₅-bağı ile bağlandığı tespit edilmiştir.

7. Yapısında –OH'den farklı olarak –CHO veya –NH₂ gibi aktif fonksiyonel grup bulunduran sırasıyla aminlerle ve aldehitlerle Schiff bazı verecek şekilde kondensasyona girebilir (Turac *et al.* 2001; Mart, 2004).

1.8. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler

Polimerler; UV, IR, nükleer manyetik rezonans (NMR), jel geçirgenlik kromatografisi, kristal yapılı ise X-ışınları kırınımı, morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termal özelliklerinin belirlenmesi için ise DSC, TG ve DTA metodları ile karakterize edilebilmektedir (Young, 1981).

UV spektroskopisinin polimer yapı analizlerinde tek başına kullanımı yeterli değil ve sınırlıdır. Ancak, kesin ve karışık olmayan konjugasyon uzunluğunu bu teknikle belirlemek mümkündür. Polimerlerdeki benzen halkası π - π^* geçişlerinin ve polimerlerin degradasyonunun incelenmesinde UV önemli bir analiz yöntemidir (Knowles, 1984).

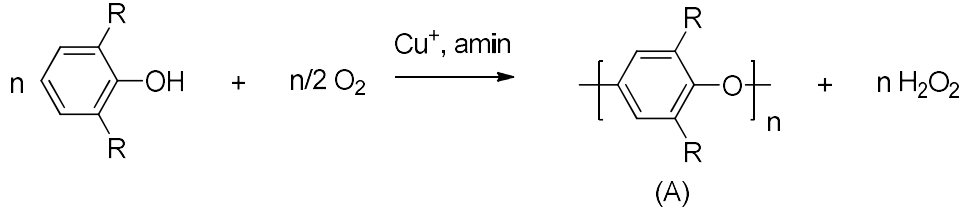
Yapı aydınlatılması sırasında polimerlerin taşıdığı fonksiyonel grupların absorpsiyon bandları IR spektroskopisinde, korelasyon tabloları ve referanslarla karşılaştırılarak tespit edilir (Maddams, 1982).

NMR spektroskopisi polimerik yapının aydınlatılmasında kullanılan en yararlı tekniklerden biridir. NMR, polimer moleküllerinin zincir yapısı, morfolojisi ve katı hal geçişlerini anlamada yardımcı olur. Polimer moleküllerinin yapılarının aydınlatılmasında NMR, çok az şüphe bırakabilecek bir metottur (Campbell, 1989).

Termal analizler polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi, modifiye materyallerin analizi, kopolimer ve blend polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, erime noktası tayininde ve kristalinite belirlenmesinde kullanılır (McCrum, 1967; Read, 1978).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Poli(fenilen oksit) ya da poli(fenilen eter) olarak bilinen poli(oksi fenilen)lerin keşfi tamamen yeni bir polimer sınıfının gelişmesine öncülük etmiştir (Polimer Ansiklopedisi). Hay vd.(1959), bazı 2,6-disüstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu sonucunda aromatik polieterlerin (A) sentezlendiğini rapor etmişlerdir (Hay ve ark. 1959).



2,6-disüstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu

Bu, yüksek mol kütleli aromatik poli(fenilen oksit)in sentezi ve polimerizasyon reaksiyonunun yeni bir tipinin temsili hakkında ilk rapordur.

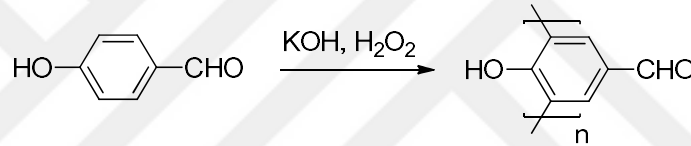
2,6-ksilenolün oksidatif olarak birbirine eklenmesiyle elde edilen polimer, ilk ticari materyal olarak 1964 sonunda resmen tanıtılmıştır ve PPO adını almıştır. Genel olarak poliarilenler olarak adlandırılan poli(oksi fenilen)lerin, aktif fonksiyonel gruplar bulunduran bir diğer türü ise polifenollerdir. Polifenoller, yapısal olarak konjuge bağ sistemine sahip makro moleküllerdir. Konjugasyon sebebiyle bu makromoleküllerin yapılarında bulunan π -elektronlarının zincir boyunca kayması sonucunda rezonans enerjileri düşer (Berlin ve ark. 1972). Dolayısıyla bu durum onlara paramagnetiklik, elektriksel yarı-iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı kararlılık v.b. özellikler kazandırır (Drago ve ark. 1980, Antony ve ark. 1998).

Bunun yanında yapılarında çeşitli reaksiyonlara yatkın $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CHO}$ v.b. değişik fonksiyonel gruplar bulunduran polifenoller, formaldehitte, epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, heksametilen tetraaminle kolayca sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer malzemelere dönüşebilirler (Parini ve ark. 1962).

Polifenoller değişik yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerden başlıcaları ve en önemli olanları şunlardır: Kuvvetli anorganik yükseltgenler varlığında polimerizasyon (Arnautov ve ark. 2000), enzimatik polimerizasyon (Kobayashi ve ark. 2003) ve ılımlı yükseltgenler dediğimiz O_2 , NaOCl , H_2O_2 v.b. ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarıdır.

Konjuge polimerler, elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Ana ve yan zincirlerinde kimyasal yönden aktif azometin grubu bulunduran polimer Schiff bazları, konjuge polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Ana zincirlerinde azometin grubu içeren polimer Schiff bazları, poliazometinler (Niu ve ark. 2004), Schiff bazı polimerler (Khuhawar ve ark. 2004) veya poli(Schiff baz)ları şeklinde de isimlendirilmektedir. Aromatik poliazometinler veya Schiff baz polimerler, metal-şelat eldesi (Marvel ve ark. 1958), yarı iletkenlik (Kenney 1960), fiber-forming (Morgan ve ark. 1983), iyi mekanik dayanıklılık (Morgan ve ark. 1987), ısıl kararlılık (Catanescu ve ark. 2001), sıvı kristal (Ribera ve ark. 2002) ve nonlinear optik özellik (Dutta ve ark. 2003) gibi birçok özelliklere sahiptirler.

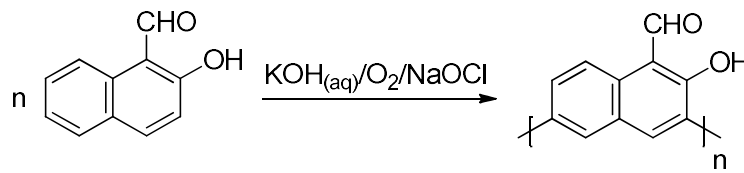
Mart vd. yaptıkları çalışmada; 4-hidroksibenzaldehitin (HBA) 85°C de bazik ortamda hidrojen peroksitle oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehiti (OHBA) sentezlemişlerdir. Ürünün karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, UV ve elementel analizle yapılmıştır.



Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi

Oligomerin M_n , M_w ve HI değerleri sırasıyla 5171, 8625 ve 1,668 olarak bulunmuştur. Hava atmosferi altında oligomerin termal kararlılığı TG ile incelenmiştir. TG analizleri sonucunda, OHBA'nın termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu gözlenmiştir. OHBA'nın %5, %50 ve %89'luk kütle kayıplarının sırasıyla 171, 845 ve 900°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. TG sonuçlarına göre, OHBA'nın 900°C'deki karbon artı miktarının %49,29 olarak bulunduğu belirtilmiştir (Mart ve ark. 2004).

Kaya ve Şenol (2003) yaptıkları çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehitin (HNA) 50-95°C arasında değişen sıcaklıklarda sulu bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyonundan oligo-2-hidroksi-1-naftaldehiti (OHNA) sentezlemişlerdir.



Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi

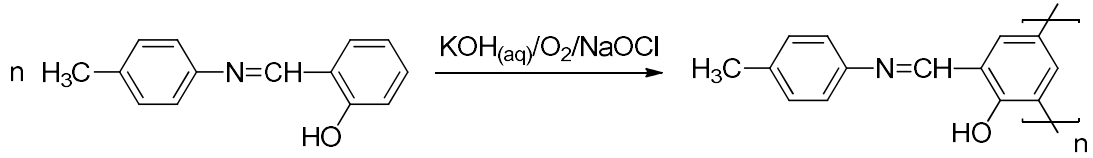
Hava oksijeni, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksidantlarla 2-hidroksi-1-naftaldehitin oksidatif polikondensasyon reaksiyon şartları ve ürünleri araştırılmıştır. Bu reaksiyonda hidrojen peroksitin, sodyum hipoklorit ve hava oksijeninden daha aktif olduğu belirtilerek, optimum reaksiyon şartları araştırılmıştır. Ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, UV ve elementel analizle yapılmıştır. Ayrıca ayrı ayrı OHNA ve Schiff bazı oligomerlerinin M_n , M_w ve HI değerleri incelenmiştir. Bu değerler sırasıyla 500, 1880 ve 3,75; 670, 2490 ve 3,71 (bileşik 1); 390, 1080 ve 2,77 (bileşik 2) ve 320, 670 ve 1,85 (bileşik 3) dir. Optimum koşullarda reaksiyon ürünlerinin verimi %77 (O₂), %78 (H₂O₂) ve %74,5 (NaOCl) olarak bulunmuştur (Kaya ve ark. 2003).

Kaya ve Koyuncu, 4-aminopiridin (4-AP) 25-60°C sıcaklıkları arasında asidik, bazik ve nötral ortamda oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-aminopiridin (4-OAP) sentezlemiştir. 4-AP'nin yaklaşık olarak % 85'inin 4-OAP'a çevrildiği tespit edilmiştir. 4-OAP'nin M_n , M_w ve HI değerleri sırasıyla 270, 850 ve 3,15 bulunmuştur (NaOCl). Schiff bazlarının ayrı ayrı değerleri ise sırasıyla 1721, 2256 ve 1,31 (O₂); 2173, 2372 ve 1,09 (NaOCl); 2749, 6432 ve 2,33 (H₂O₂) olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda oligo-2-[(piridin-4-ilimino)metil]fenol (OPMP)'nin verimi %86 (H₂O₂), %89 (NaOCl) ve %95 (O₂) bulunmuştur. TG analizleri, 4-OAP'nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca salisilaldehit ile 4-AP'nin kondensasyonu ile yeni oligomerik Schiff bazı sentezlenmiştir. Polikondensasyon reaksiyonu süresince, azometin gruplarının bir kısmının (~ %11) karboksilik gruba (-COOH) okside olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile oligomer-metal kompleksleri çalışılmıştır (Kaya ve ark. 2003).

Yan zincirlerinde imin (azometin) grupları içeren konjuge polimerler de ana zincirlerinde imin grupları içerenlerle benzer özellikler taşımakta ve poli(fenoksi-imin)ler olarak isimlendirilmektedir.

2.1. 2-Hidroksibenzaldehitten Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler

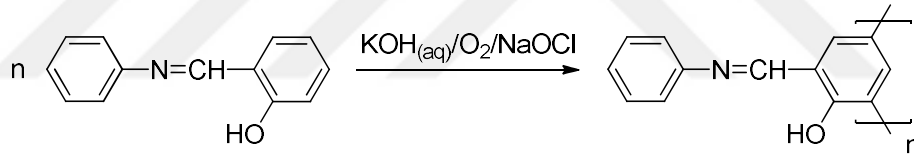
Demir (2000), yaptığı çalışmada, oksidatif polimerizasyon yöntemiyle ilk kez yan zincirlerinde azometin grubu bulunan oligo-*o*-tolilazometinfenolü sentezlemiştir. Demir bu çalışmada, *o*-tolilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu incelemiştir (Demir, 2000).



Oligo-*o*-tolilazometinfenolün sentezi

Bu reaksiyon sonunda monomerin, %15-67 oranında dimer ve trimerlere ve $M_n=6400$ g/mol ve $M_w=7660$ g/mol değerlerine sahip oligo-*o*-tolilazometinfenole(%10-26) dönüştüğü belirtilmiştir. Oligo-*o*-tolilazometinfenolün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) ile oligomer-metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapılan TG analizleri sonucunda hava ortamında 1120°C'ye kadar dayanıklı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sentezlenen tüm maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmış ve özellikle metal komplekslerinin asit ve baz tuzlarının kuvvetli antimikrobiyal etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir.

Kaya 2002'de yaptığı benzer çalışma ile *o*-fenilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu incelemiştir.



Oligo-*o*-fenilazometinfenolün sentezi

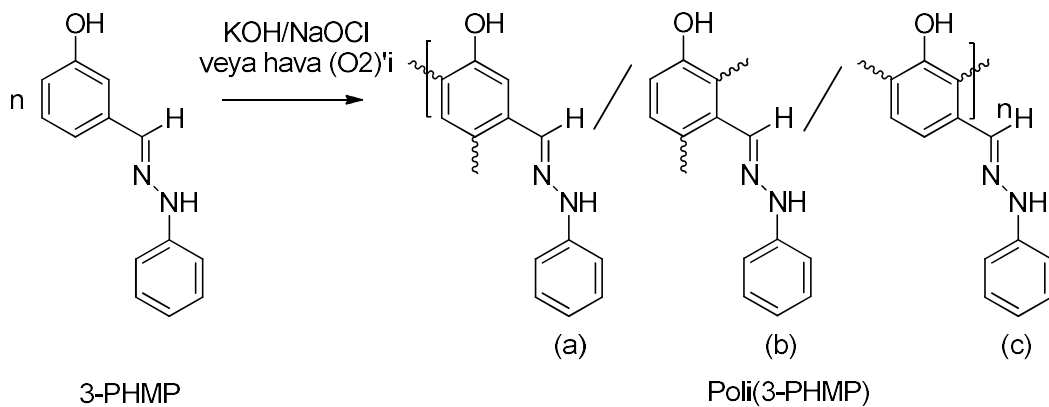
Çalışma sonucunda $M_n=1180$ ve $M_w=1930$ olan oligo-*o*-fenilazometinfenol sentezlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada oligomer Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) iyonları ile oligomer-metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin antimikrobiyal özelliklerinin olduğu ve termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları saptanmıştır(Kaya ve ark. 2002).

Kaya vd. 2004 vedaha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda, salisil aldehitin çeşitli aminlerle kondensasyonu sonucu değişik Schiff bazları elde etmiş ve H₂O₂, NaOCl ve O₂ gibi yükseltgenler kullanarak bunları polimerleştirmiştir. 4-floroanilinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile oligo-2-[(4-florofenil)iminometilen]fenolü sentezlemiştir (Kaya ve ark. 2004). 4-kloroanilinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile oligo-2-[(4-klorofenil)iminometilen] fenolü (Kaya ve ark. 2006), 4-aminobenzoik asitle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile oligo-4-[(2-hidroksibenziliden)amino] benzoik asiti (Kaya ve ark.

2006) ve aminomorfolinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile oligo-2-(morfoliniminometil)fenolü (Kaya ve ark. 2006) sentezlemiştir. Ayrıca yaptıkları tüm çalışmalarda sentezlenen maddelerin metal kompleksleri yapılmış ve termal özellikleri de araştırılmıştır.

2.2. 3-Hidroksibenzaldehitten Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler

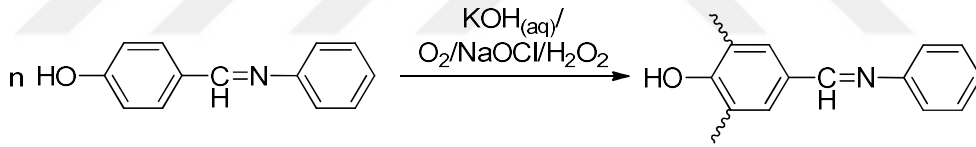
Fenoksi iminlerin oksidatif polikondensasyonu detaylı olarak incelenmiş ancak, *m*-sübtütie fenoksi iminlerin oksidatif polikondensasyonu üzerine yapılan çalışmalar yalnızca birkaç tane ile sınırlı kalmıştır. Bu bağlamda, Demir 2013 yılında yaptığı çalışmada; 3-((2-fenilhidrazono)metil)fenol(3-PHMP)'nin oksidatif polikondensasyonunu, sodyum hipoklorit, hava oksijeni ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenler kullanarak, sulu bazik ortamda farklı polimerizasyon koşullarında gerçekleştirmiştir. Polimerin, optik özellikleri ve makromoleküller yapısı; elementel analiz, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC), Fourier Transform infrared (FT-IR), nükleer manyetik rezonans (NMR), absorpsiyon spektroskopisi ve floresans spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Polimerin elektrokimyasal özelliği dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak incelenmiş ve 3-PHMP ve poli(3-PHMP)'nin CV ölçümlerine göre elektrokimyasal band boşlukları (E'_g) sırasıyla 2,64 ve 1,94 eV olarak bulunmuştur. Polimerin elektriksel iletkenliği ise dört nokta prob tekniği ile ölçülmüş ve elektriksel iletkenliğinin $\sim 3,2 \times 10^{-2}$ S/cm olduğu bulunmuştur. Termogravimetrik analiz ile poli(3-PHMP)'nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerinin in vitro olarak antimikrobiyal aktiviteleri çeşitli mikroorganizmalar üzerinde test edilmiştir (Demir ve ark. 2013).



Poli(3-((2-fenilhidrazono)metil)fenol)ün sentezi

2.3. 4-Hidroksibenzaldehitten Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler

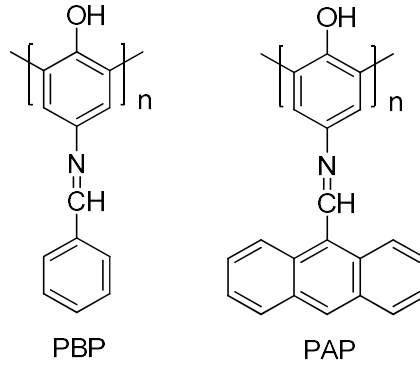
Kaya vd. 2006 yılında yaptığı çalışmada, 4-hidroksibenzaldehitin anilinle kondensasyonu sonucu elde ettiği 4-[(fenilimino)metil]fenol (4-PIMP)'ü sulu bazik ve nötral ortamda hava oksijeni, hidrojen peroksit ve NaOCl gibi yükseltgenlerle oksidatif polikondensasyona uğratarak oligo-4-[(fenilimino)metil]fenol (O-4-PIMP)'ü başarıyla sentezlemiştir. Optimum reaksiyon koşullarında oligomer verimi NaOCl ile % 73, hava oksijeni ile %65 ve H₂O₂ ile %70 olarak bulunmuştur. Ürünlerin karakterizasyonunu ¹H-¹³C-NMR, FT-IR, UV-vis ve elementel analiz gibi tekniklerle aydınlatmıştır. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile yapılan analiz sonuçlarına göre yükseltgen olarak hava oksijeni kullanıldığında; sayıca ortalama mol kütlesi 5268, kütlece ortalama mol kütlesi 10320 g.mol⁻¹ ve heterojenlik indeksi ise 1,959 olarak bulunmuş, yükseltgen olarak NaOCl kullanıldığında; sayıca ortalama mol kütlesi 8215, kütlece ortalama mol kütlesi 17789 g.mol⁻¹ ve heterojenlik indeksi ise 2.165 bulunmuş ve yükseltgen olarak hidrojen peroksit kullanıldığında ise, sayıca ortalama mol kütlesi 4800, kütlece ortalama mol kütlesi 5260 g.mol⁻¹ ve heterojenlik indeksi ise 1.096 bulunmuştur. Ayrıca 1000°C'deki karbon atık miktarı monomer ve polimeri için sırasıyla, %42,4 ve %53,4 olarak tespit edilmiştir.



Oligo-4-[(fenilimino)metil]fenolün sentezi

Aynı zamanda, polifenollerin enzimatik polimerizasyonu üzerine çalışmalar yapan araştırma gruplarının da dikkatini çekmeye başlamış ve Schiff baz süstitüentli fenollerin enzimatik polimerizasyonu ile ilgili yeni yayınlar ortaya konulmaya başlanmıştır (Kaya ve ark. 2006).

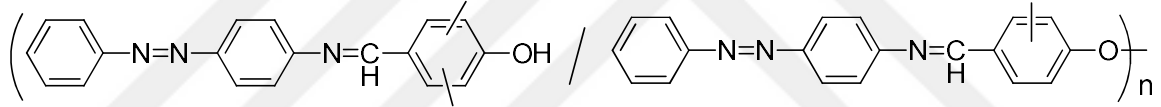
2010 yılında Cui ve diğerleri yan gruplarında imin fonksiyonel grubu bulunduran, poly(4-[benzylidene-amino]-phenol) (PBP) ve poly(4-[(anthracen-9-ylmethylene)-amino]-phenol) (PAP) polifenollerini HRP enzimi katalizörlüğünde sentezlemiş, sentezlenen polifenollerin karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir.



Poly(4-[benzylidene-amino]-phenol) (PBP) ve poly(4-[(anthracen-9-ylmethylene)-amino]-phenol) (PAP) polifenollerin yapısı

Sentezlenen bu polifenollerin, sahip oldukları özellikler sebebiyle elektro-optik alanlarda kullanım alanı bulabileceği ifade edilmiştir (Cui ve ark. 2010).

Benzer şekilde, yine enzimatik polimerizasyon yöntemiyle Turac ve diğerleri 2010 yılında, poly(4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol)ü HRP enzimi ile sentezleyerek, karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.



Poly(4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol)ün yapısı

Sentezlenen polimerin mol kütle değerleri; Mn: 7970, Mw: 8146 ve HI ise 1,02 olarak bulunmuştur. Ayrıca, UV yardımıyla, monomer ve polimerin optik band boşlukları sırasıyla 3,69 ve 3,36 eV olarak hesaplanmıştır(Turac ve ark. 2010).

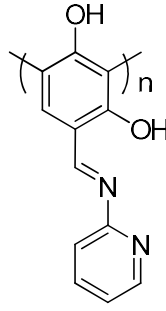
Görüldüğü gibi, yan zincirlerinde azometin grupları içeren konjuge polimerler, birçok araştırma grubunun ilgisini çekmiş ve bu konuda son yıllarda onlarca bilimsel makale yayınlanmıştır.

Bunların dışında, son yıllarda yapısında dihidroksi grubu bulunduran Schiff baz sübstitüentli polifenollerin sentezine yönelik çalışmalarda gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

2.4. Dihidroksibenzaldehytlerden Türetilmiş Poli(fenoksi-imin)ler

Kaya ve diğerleri 2008 yılında yaptığı çalışmada; poly-4-[(pyridin-2-yl-imino)methyl]benzene-1,3-diol (P-4-PIMBD)'ü oksidatif polikondensasyon yöntemiyle

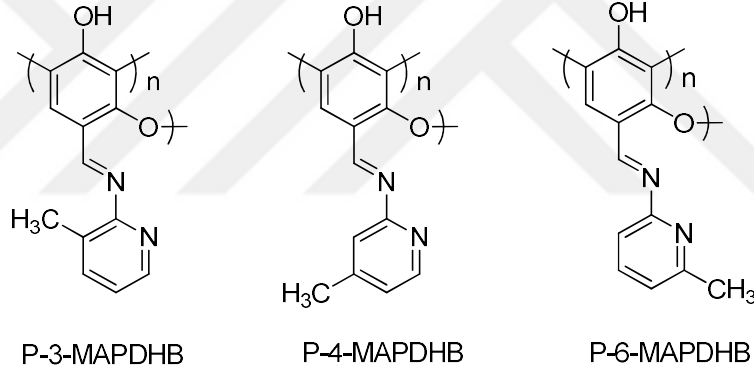
sentezlemiştir. Sentezlenen bu polimerin yüksek termal kararlılık gösterdiğini rapor etmişlerdi (Kaya ve ark. 2008).



P-4-PIMBD

Poly-4-[(pyridin-2-yl-imino)methyl]benzene-1,3-diol (P-4-PIMBD)'ün yapısal şekli

Yine 2010 yılında yapılan bir çalışmada; metil grubunun piridin halkasındaki konumlarının farklılığında yararlanarak, bir seri piridin temelli Schiff bazı sentezlemiş ve oksidatif polikondensasyon yöntemiyle NaOCl varlığında polimerleştirmiştir.

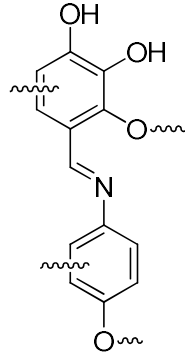


P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB'in yapısal şekilleri

Sentezlenen bu polimerlerin elektronik, opto-elektronik ve güneş pilleri gibi birçok alanda kullanılabilme potansiyeline vurgu yapılmıştır (Kaya ve ark. 2010).

2.5. Trihidroksibenzaldehitlerden türetilmiş poli(fenoksi-imin)ler

Dilek 2011 yılında yaptıkları çalışmada; 2,3,4-trihidroksi benzaldehitin *p*-aminofenol ile kondensasyonundan elde ettikleri monomeri, sulu bazik ortamda NaOCl ile polimerleştirmişlerdir. Elde ettikleri polimerik ürünü, spektroskopik yöntemlerle karakterize ederek, PHPIMB ile simgelemişlerdir. Ayrıca, termal özelliklerini de incelemişlerdir (Dilek ve ark. 2011).



PHPIMB

PHPIMB'nin yapısal şekli

Bilici 2013 yılında yaptıkları çalışmada ise 2,3,4-trihidroksi benzaldehitin *o*-aminofenol ile kondensasyonundan elde ettikleri monomeri, sulu bazik ortamda NaOCl ile polimerleştirmişlerdir. Elde ettikleri polimerik ürünü, spektroskopik yöntemlerle karakterize ederek, PHPMBT ile simgelemişlerdir (Bilici ve ark. 2013).

Yapılan literatür taramasından da görüldüğü gibi; polifenollerde yapıya ilave edilen fonksiyonel gruplar, bu polimerlere yeni özellikler kazandırmaktadır. Bu zamana kadar birçok fonksiyonel gruplu türevi sentezlenmiş olmasına rağmen, yeni özelliklerini keşfetme adına farklı fonksiyonel gruplara sahip polifenollerin sentezi, günümüzdeki güncelliğini korumaktadır.

Yukarıda, polimer sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili verilen literatür özetlerinden de anlaşılacağı gibi, yapısında trihidroksi grubu ile birlikte imin grubu bulunduran polifenollerin sayısı birkaç tane ile sınırlıdır.

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasallar

2,3,4-Trihidroksibenzaldehit, Anilin, Sodyum hipoklorit (NaOCl), Hidrojen peroksit (H₂O₂), Hidroklorik asit (HCl), Potasyum hidroksit (KOH), Gümüş nitrat (AgNO₃), Etanol (C₂H₆O), Etil asetat (C₄H₈O₂), DMF (C₃H₇NO), Aseton (C₃H₆O), Metanol (CH₄O), *n*-Hekzan (C₆H₁₄), Dietil eter, Diklormetan, Kloroform, DMSO ve THF.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Ultraviyole görünür bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri Perkin Elmer Lambda 25 cihazı kullanılarak yapıldı.

İnfrared (FT-IR) spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One (ATR örnekleme aksesuarlı) ile alındı.

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin, ¹H-NMR spektrumları Bruker ASCEND ¹H-NMR (600 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart) kullanılarak alındı.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC): Sentezlenen bileşiklerin GPC analizi Gel Permeation Chromatography- Light Scattering (GPC-LS) Malvern Viscotek GPC Dual 270 max. cihazı ile gerçekleştirildi.

Termal gravimetrik analiz (TGA), Diferansiyal termal analiz (DTA): Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen maddelerin erime sıcaklığı Thermo 9200 cihazı ile ölçüldü.

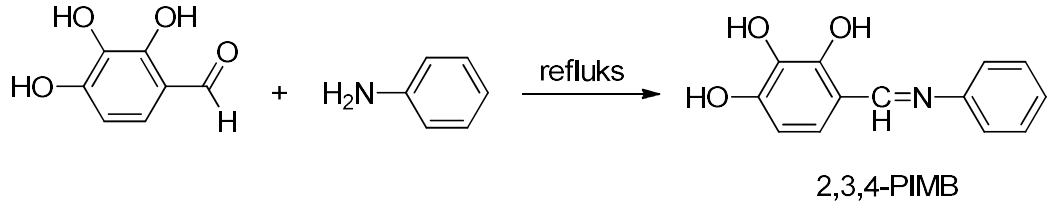
Deney düzenekleri ve cam malzemeler: Proje kapsamında alınan düzenek ve malzemeler.

3.2. Metod

3.2.1. 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol'ün (2,3,4-PIMB) sentezi

4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol (2,3,4-PIMB), daha önce tarif edilen metod kullanılarak sentezlendi (Furniss ve ark. 1989). Anilin (10 mmol) ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit (10 mmol) etanol (10 mL) içine konularak oda sıcaklığında 8 saat refluks edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra ürün etanolde yeniden kristallendirildi. Ürün saflığı TLC (ince tabaka

kromatografisi) ve erime noktası tespiti ile kontrol edildi. %96 verimle ürün elde edildi (Şekil 3.1).

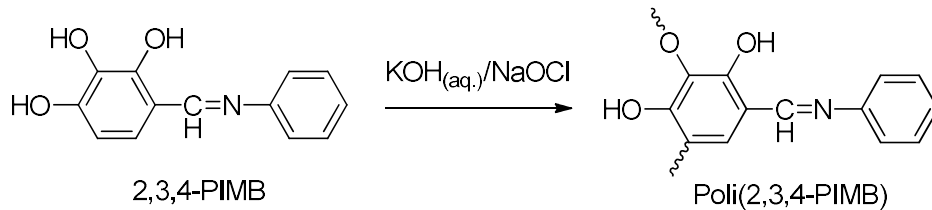


Şekil 3.1. 2,3,4-PIMB'nin sentezi

2,3,4-PIMB: Verim: 96%. R_f: 0,30 (SiO₂, *n*-hekzan/etilasetet, v/v, 3:1). Erime noktası: 207°C. FT-IR (cm⁻¹): ~3250 (O-H gerilmesi, H-bağlı), 3062 (Aromatik C-H gerilmesi) 1612 (C=N gerilmesi), 1587-1470 (Ar C=C gerilmesi), 1277 (C-O gerilmesi), 1360 (O-H eğilmesi), 1147 (C-N gerilmesi), 830 (2 komşu aromatik H), 753-682 (5 komşu aromatik H). ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 14.04-13.25 (1H, bs, CH_f=N), 10.28-9.22 (1H, bs, -OH_a), 8.78 (2H, d, -OH_b ve -OH_c), 7.44 (2H, tt, Ar-H_{h-h'}), 7.36 (2H, td, Ar-H_{g-g'}), 7.27 (1H, tt, Ar-H_i), 6.96 (1H, d, Ar-H_e), 6.43 (1H, d, Ar-H_d). UV-Vis (λ_{max}/nm): 335.

3.2.2. 4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol'ün NaOCl ile oksidatif polikondensasyonu

4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol (2,3,4-PIMB), (0,57 g, 2,5 mmol), 5 mL KOH (2,5 mmol, su) çözeltisinde çözüldü. Karışım 50 mL'lik üç boyunlu balona alındı. Üç boyunlu reaksiyon balonuna geri soğutucu, termometre ve damlatma hunisi bağlandı. NaOCl (2,5 mmol), reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra karışım 2,5 mmol HCl (%37) ile nötrleştirildi. Karışım sıcak su (3x250 mL) ile yıkanarak ortamdaki mineral tuzlar ve reaksiyona girmeyen monomer uzaklaştırıldı ve AgNO₃ testi ile kontrol edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2.Poli(2,3,4-PIMB)'nin sentezi

Poli(2,3,4-PIMB): Verim: 71%. R_f: 0 (SiO₂, *n*-hekzan/etil asetat, v/v, 3:1), R_f: 0,50 (SiO₂, metanol). Erime noktası: >250°C (dekompoze). FT-IR (cm⁻¹): 3252 (O-H gerilme, H-bağlı), 3066 (Aromatik C-H gerilmesi), 1615 (C=N gerilme), 1575-1488 (Ar C=C gerilme), 1281 (C-O gerilme), 1375 (O-H eğilme, zayıf), 1154 (C-N gerilme), 908 (izole aromatik H), 830 (2 komşu aromatik H, zayıf), 752-689 (5 komşu aromatik H). ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-

d_6 , δ , ppm): 14.30-13.03 (1H, bs, $\underline{CH}_F=N$), 10.18-9.34 (1H, bs, $-\underline{OH}_a$), 8.79 (1H, bs, $-\underline{OH}_c$), 8.09-6.16 (6H, m, Ar- \underline{H}). UV-Vis (λ_{max}/nm): 303 ve 353.

3.2.3. Ni/ Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al hetero yapısı

Bu bölümde, Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapının üretimi ve bu üretimden sağlanan temel parametrelerden bahsedilmiştir. Bahsedilen aygıt yapısında kullanılacak *p*-tipi silisyum yarı iletkeni 400 μm kalınlıkta, 5-10 Ω -cm özdirence sahip ve bir yüzeyi parlak, diğer yüzeyi de mattır. Mat tarafına omik kontak, parlak tarafına da poli(2,3,4-PIMB) polimeri kaplanmıştır. Polimer kaplanmadan önce kristalin kirliliklerden azami ölçüde arındırılması için silisyum için bilinen standart kimyasal temizlik işlem basamakları aşağıda verilmiştir.

- 1-Aseton'da ultrasonik olarak 10 dakika yıkama.
- 2-Metanol'de ultrasonik olarak 10 dakika yıkama.
- 3-Deiyonize su ile iyice yıkama.
- 4- RCA1 ($H_2O:H_2O_2:NH_3$; 6:1:1)'de 60°C'de 10 dakika kaynatılma.
- 5-Seyreltik HF ($H_2O:HF$; 10:1) ile 30 saniye yıkama.
- 6-RCA2 ($H_2O:H_2O_2:HCl$; 6:1:1)'de 60°C'de 10 dakika kaynatılma.
- 7-Deiyonize su ile iyice yıkama.
- 8-Seyreltik HF ($H_2O:HF$;10:1) ile 30 saniye yıkanma.
- 9-15-20 dakika akan deiyonize su içerisine konuldu ve sonra iyice kurutulma.

Kimyasal temizleme ve kurutma işlemleri tamamlandıktan sonra silisyum yarı iletkeninin mat tarafına omik kontak amacı ile vakumda (10^{-6} Torr) buharlaştırma yöntemi ile Al kaplandı. Daha sonra omik kontakın kalitesini artırmak için kontak yapılmış *p*-Si azot gazı altında 580°C'de 3 dakika tavlandı (ısıtılma tabii tutuldu). Bir sonraki basamakta polimer solüsyonu spin coating (dönel kaplama) sistemi ile silisyumun parlak yüzeyi üzerine kaplandı. Polimerin kuruması için yaklaşık 2 saatlik beklemeden sonra bu polimer filmin üzerine DC saçtırma (sputtering) yöntemi ile 10^{-6} Torr basınçta 7 tane noktasal kontak şeklinde Ni metali kaplandı. Kontakların yüzey alanı $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ 'dir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 2,3,4-PIMB'nin Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

2,3,4-PIMB'nin oksidatif polikondensasyonu; asidik, bazik ve organik çözücü ortamları gibi çeşitli ortamlarda araştırıldı. Asidik ve organik çözücü ortamlarında, NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni gibi yükseltgen kullanıldığında polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmediği görüldü. Bununla birlikte 2,3,4-PIMB, bazik ortamda, sodyum hipoklorit ve hava oksijeni ile polimerleşirken, aynı koşullarda H₂O₂ ile polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşmemiştir.

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

Fenol ve süstitüe fenollerin oksidatif polikondensasyonu ile ilgili yapılan daha önceki çalışmaların NMR ve FT-IR analizleri, elde edilen polifenollerin fenilen (C-C coupling), oksifenilen (C-O-C coupling) ve/veya bunların karışımı şeklinde yapısal birimler içerdiğini göstermiştir (Akkara ve ark. 1991).

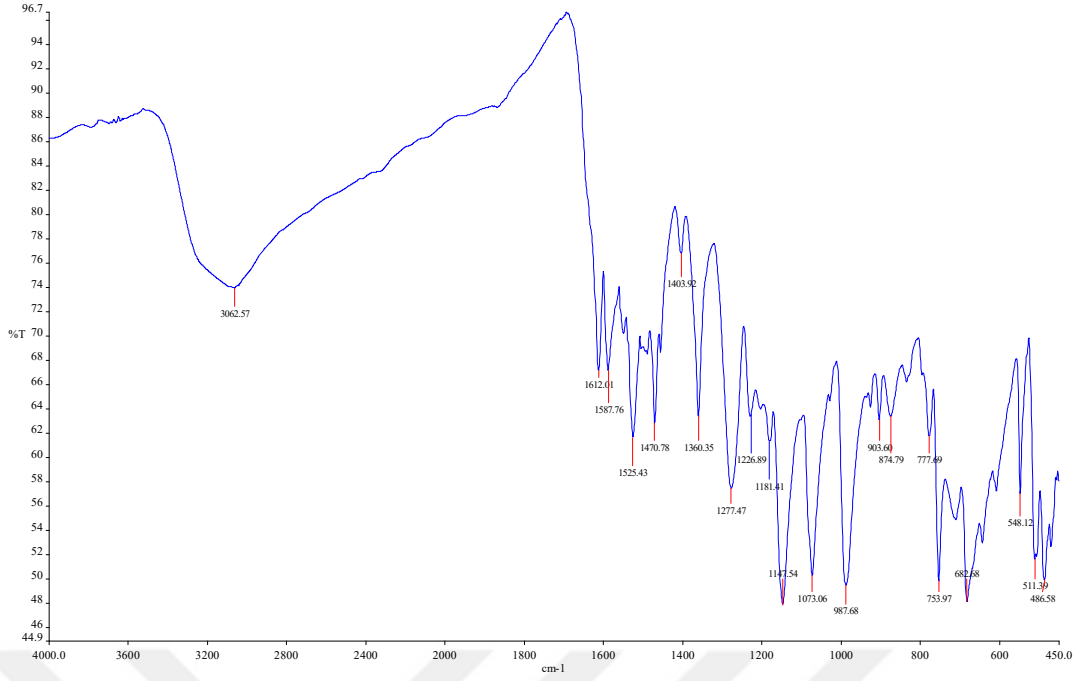
Bu çalışmada da sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve GPC gibi tekniklerle aydınlatılmıştır.

4.2.1. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü

2,3,4-PIMB monomeri koyu turuncu renkte olup, katı toz halindedir ve erime noktası 207 °C dir. Poli(2,3,4-PIMB) polimeri ise koyu kahve-siyah renkli olup, toz halinde bir katıdır. Sentez koşullarına bağlı olarak polimerlerin rengi, açık kahveden koyu kahve rengine doğru değişmektedir.

4.2.2. 2,3,4-PIMB'nin FT-IR spektrumu

2,3,4-PIMB'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1); 1612 cm⁻¹'de imin grupları (-C=N-) için karakteristik olan keskin pik gözlenmektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları 3600-3200 cm⁻¹ arasında yayvan olarak, aromatik CH gerilme titreşimleri 3062 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. 1587 ve 1470 cm⁻¹ bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlemlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik C-N gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1277 ve 1147 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır.

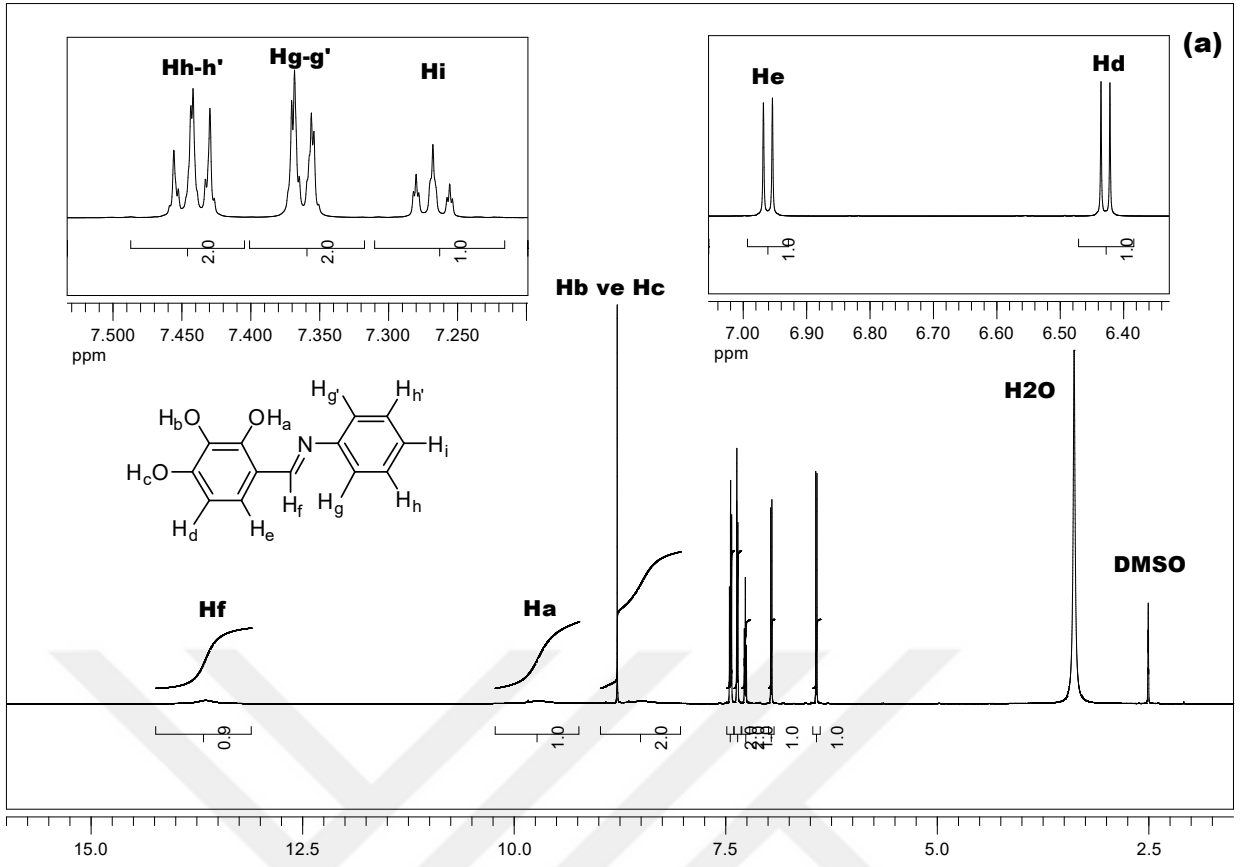


Şekil 4.1. 2,3,4-PIMB'nin FT-IR spektrumu

Aromatik benzen halkasında sübstitüsyon türlerine bağlı olarak $900-690\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunan bandların kırmızı ötesi frekansları değerlendirildiğinde ise 753 ve 682 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler 2,3,4-PIMB'nin (Şekil 4.2), benzil halkasındaki C atomlarına bağlı bulunan beş komşu H atomuna (H_g-H_g' , H_h-H_h' ve H_i) ait eğilme titreşimlerine karşılık gelirken, 830 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik ise 2,3,4-PIMB'nin fenol halkasındaki C atomlarına bağlı bulunan iki komşu hidrojen atomuna (H_d ve H_e) karşılık gelmektedir (Erdik 1998).

4.2.3. 2,3,4-PIMB'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.2'de 2,3,4-PIMB'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. 2,3,4-PIMB'nin $^1\text{H-NMR}$ analizleri FT-IR spektrumunu desteklemektedir (Şekil 4.1). DMSO'da kaydedilen spektrum değerleri şu şekildedir: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 14.04-13.25 (1H, bs, $\text{CH}_2=\text{N}$), 10.28-9.22 (1H, bs, $-\text{OH}_a$), 8.78 (2H, d, $-\text{OH}_b$ ve $-\text{OH}_c$), 7.44 (2H, tt, Ar- $H_{h-h'}$), 7.36 (2H, td, Ar- $H_{g-g'}$), 7.27 (1H, tt, Ar- H_i), 6.96 (1H, d, Ar- H_e), 6.43 (1H, d, Ar- H_d). Ayrıca 3,38 ppm de su (H_2O) moleküllerine ait pik görülmektedir (Gottlieb ve ark. 1997).

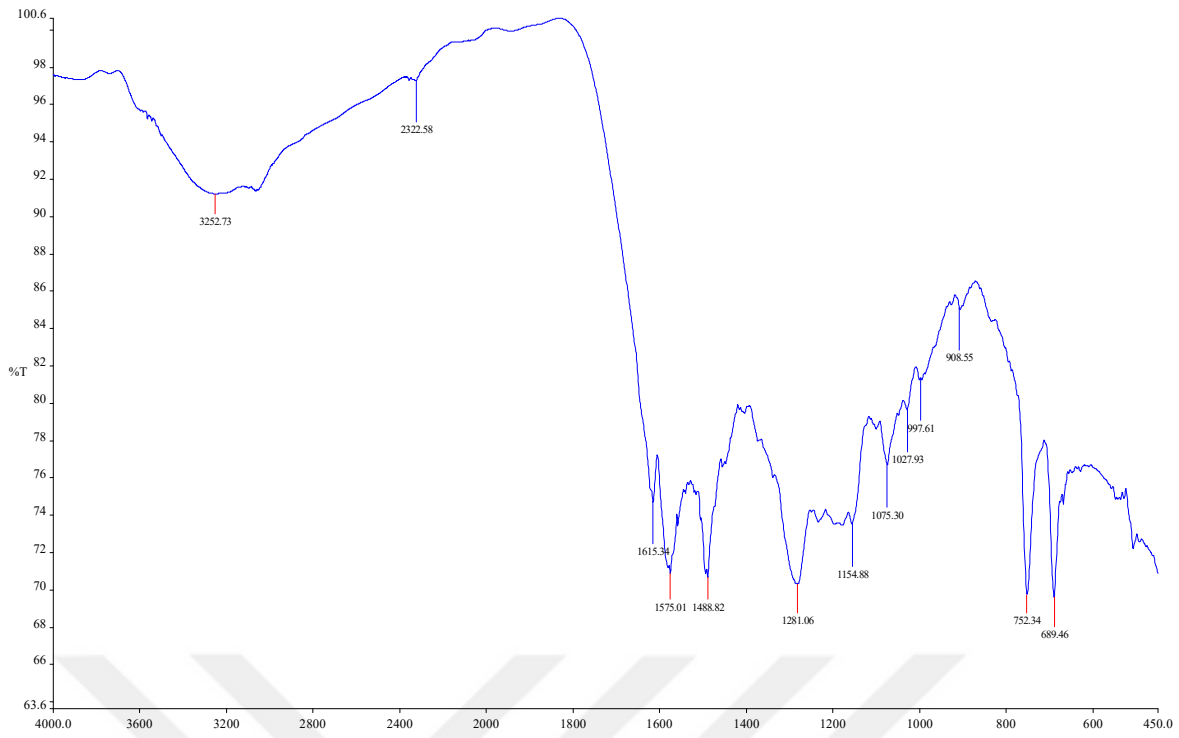


Şekil 4.2. 2,3,4-PIMB'nin ¹H-NMR spektrumu

Monomerin açık yapısının, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi olduğu 2,3,4-PIMB'nin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumundan da açıkça görülmektedir.

4.2.4. Poli(2,3,4-PIMB)'nin FT-IR spektrumu

Poli(2,3,4-PIMB)'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3); 1615 cm⁻¹'de imin grupları (C=N) için karakteristik olan keskin pik gözlenmektedir. Fenol OH gruplarının geniş bandları 3252 cm⁻¹ arasında yayvan olarak, aromatik CH gerilme titreşimleri 3066 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. 1575 ve 1488 cm⁻¹ bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlemlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik C-N titreşimleri ise 1281 ve 1154 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır.



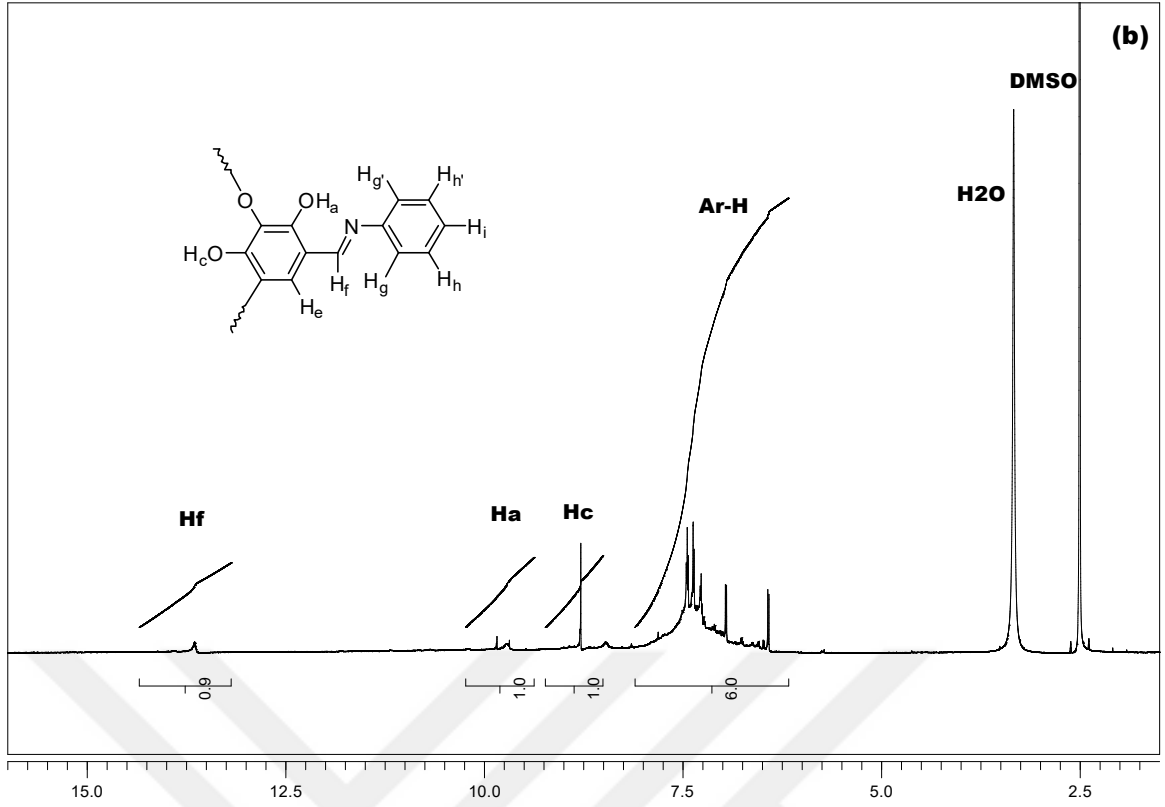
Şekil 4.3. Poli(2,3,4-PIMB)'nin FT-IR spektrumu

Aromatik benzen halkasında süstitüsyon türlerine bağı olarak 900-690 cm^{-1} bölgesinde bulunan bandların kırmızı ötesi frekansları (Erdik, 1998) poli(2,3,4-PIMB) açısından değerlendirildiğinde; benzil halkasındaki C atomlarına bağı bulunan beş komşu H atomuna ($\text{H}_g\text{-H}_{g'}$, $\text{H}_h\text{-H}_{h'}$ ve H_i) ait eğilme titreşimlerine karşılık gelen piklerin varlığını koruduğu ve fenol halkasındaki C atomlarına bağı bulunan iki komşu hidrojen atomuna (H_d ve H_e) karşılık $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikin ise şiddetinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum, polimerik yapının ağırlıklı olarak Şekil 3.2'deki gibi olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, polimerin FT-IR spektrumunda, monomerde 1277 cm^{-1} 'de görülen C-O pikinin, polimerde şiddetinin kısmen azaldığı ve 1281 cm^{-1} 'e kaydığı da görülmektedir. Bu durum literatürlerde verilen değerlerle uyumlu olarak, poli(2,3,4-PIMB)'ün yapısında oksifenilen (C-O-C) türü bağlanma içeren yinelenen birimlerin daha baskın olduğunu göstermektedir (Peng ve ark. 2009).

4.2.5. Poli(2,3,4-PIMB)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

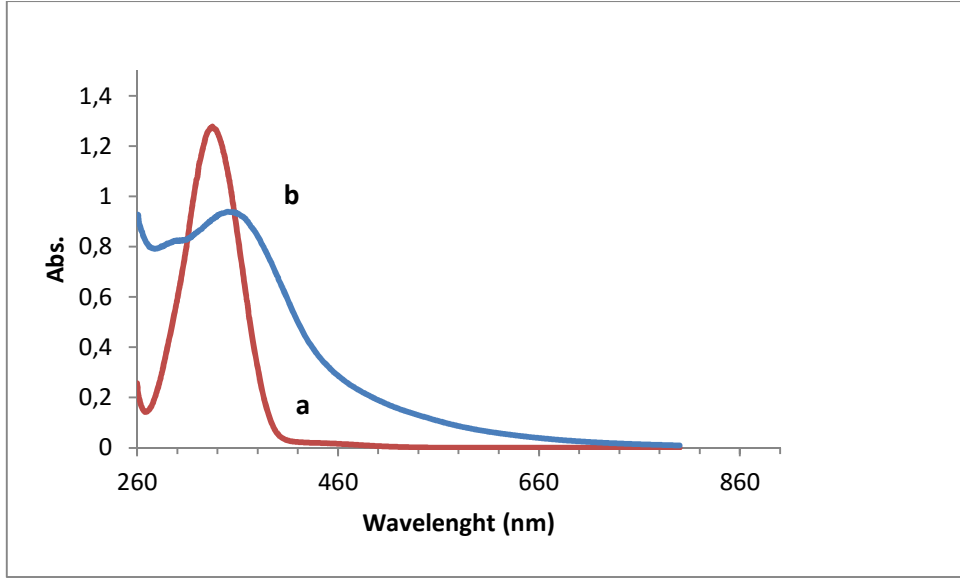
Şekil 4.4'de poli(2,3,4-PIMB)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. 2,3,4-PIMB'nin $^1\text{H-NMR}$ analizleri FT-IR spektrumunu desteklemektedir (Şekil 4.3). DMSO'da kaydedilen spektrum değerleri; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 14.30-13.03 (1H, bs, $\text{CH}=\text{N}$), 10.18-9.34 (1H, bs, $-\text{OH}_a$), 8.79 (1H, bs, $-\text{OH}_c$), 8.09-6.16 (6H, m, Ar-H) dir. Ayrıca 3,38 ppm de absorbe su (H_2O) molekülleri görülmektedir (Gottlieb ve ark. 1997).



Şekil 4.4. Poli(2,3,4-PIMB)'nin ¹H-NMR spektrumu

4.2.6. 2,3,4-PIMB ve Poli(2,3,4-PIMB)'nin UV spektrumları

2,3,4-PIMB ve poli(2,3,4-PIMB) için elektronik absorpsiyon spektrumları, oda sıcaklığında DMSO çözücüsü içinde alındı ve spektral veriler, materyal-metot kısmında sunulmuştur. Monomerin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, 335 nm'de tek band gözlemlendi (Şekil 3.5). Bu band, benzen (-C=C-) ve azometin (-C=N-) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve fenolik (-OH) ve azometin (-C=N-) gruplarının, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine yorumlanabilir. Bununla birlikte, poli(2,3,4-PIMB)'de 303 ve 353 nm'de iki band gözlemlendi. Bu bandlar da sırasıyla benzen (-C=C-) ve azometin (-C=N-) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve fenolik (-OH) ve azometin (-C=N-) gruplarının, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine yorumlanabilir (Erdik 1998). Ayrıca, poli(2,3,4-PIMB)'nin spektrumunda gözlenen 730 nm'ye kadar kayma, konjugasyonunun artmasına yorumlanabilir (Bruno ve ark. 2002, Demir ve ark. 2008).



Şekil 4.5. 2,3,4-PIMB ve Poli(2,3,4-PIMB)'nin UV spektrumları

4.2.7. Poli(2,3,4-PIMB)'nin GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) analizleri

GPC analizine göre sentezlenen polimerin, sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri sırasıyla şu şekildedir; 20600, 38100 ve 1,85. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, poli(2,3,4-PIMB) monomodal karakterde olup, tek fraksiyon olarak görülmektedir. Ortalama değerlere göre, sentezlenen polifenol oldukça yüksek mol kütlesi değerlerine sahiptir. Elde edilen bu sonuçlar, polimerik yapının oluştuğunun bir başka kanıtıdır.



Şekil 4.6. Poli(2,3,4-PIMB)'nin GPC kromatoğramı

Bu sonuçlar, diğer süstitüe poli(fenoksi-imin) ve/veya poli(fenoksi-ketimin)lerin M_n ve M_w değerleri ile kıyaslandığında; poli(2,3,4-PIMB)'nin daha uzun zincirli bir polifenol olduğu görülmektedir.

4.3.Sentezlenen Bileşiklerin Özellikleri

4.3.1.Band boşluklarının hesaplanması

4.3.1.a.Elektrokimyasal olarak hesaplanması

Şekil 4.7, monomer ve polimerin CV eğrilerini gösterir. HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşlukları (E_g'), aşağıda gösterildiği gibi, oksidasyon onset (E_{ox}) ve redüksiyon onset (E_{red}) değerleri kullanılarak tahmin edildi (Cervini ve ark. 1997).

$$E_{HOMO} = - (4,39 + E_{ox})$$

$$E_{LUMO} = - (4,39 + E_{red})$$

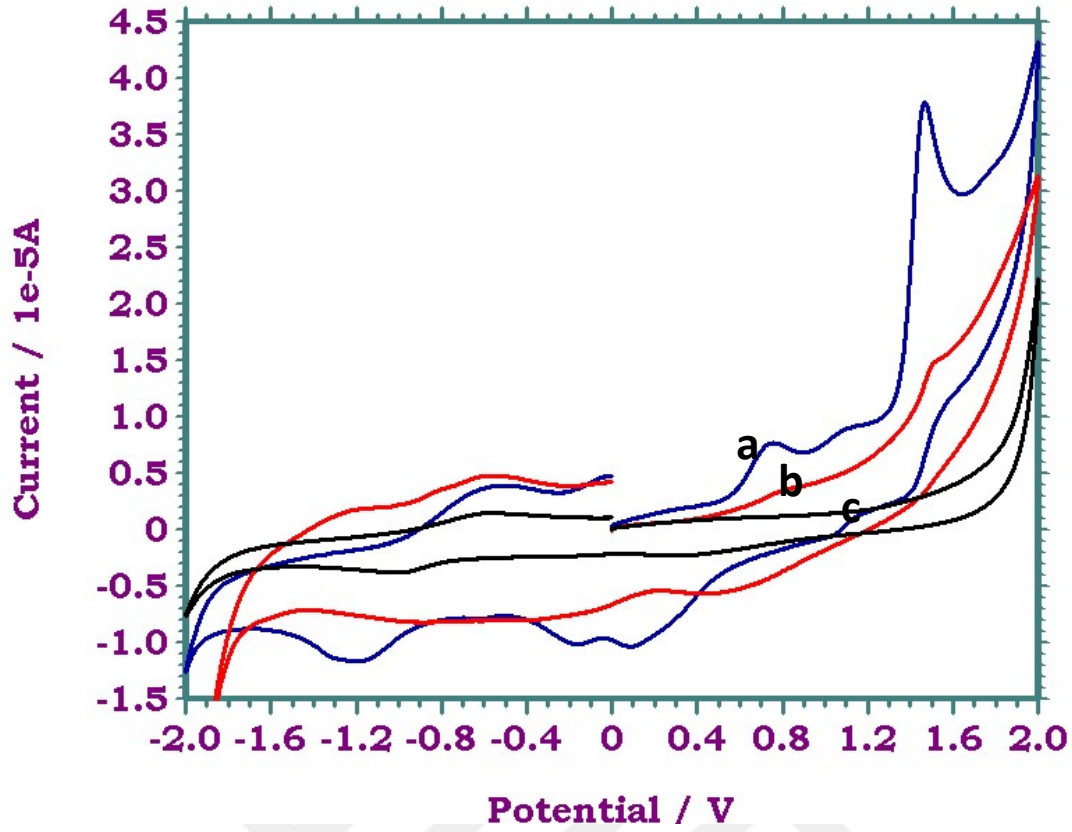
$$E_g' = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

2,3,4-PIMB ve poli(2,3,4-PIMB), oksidasyon ve redüksiyon bölgelerinin her birinde elektro- kimyasal olarak aktiftir. Monomer ve polimerin elektrokimyasal verileri Çizelge 1'de listelenmiştir.

Çizelge 4.1. Monomer ve polimer için elektrokimyasal veriler

Bileşikler	$E_{ox}(V)$	$E_{red}(V)$	$HOMO(eV)$	$LUMO(eV)$	$E_g'(eV)$
2,3,4-PIMB	1,47	-1,20	-5,86	-3,19	2,67
Poli(2,3,4-PIMB)	1,52	-0,75	-5,91	-3,64	2,27

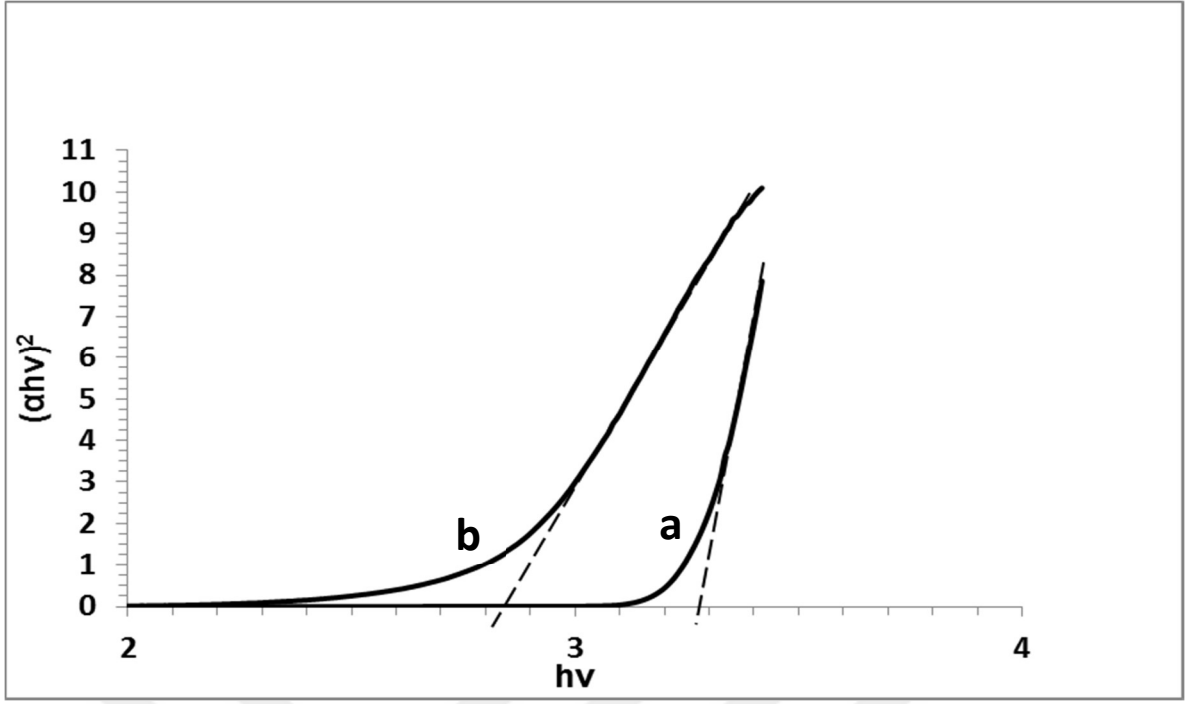
Şekil 4.7 ve Çizelge 1'de görüldüğü gibi, poli(2,3,4-PIMB)'nin yapısındaki poli konjugasyondan dolayı monomerle kıyaslandığında daha düşük band boşluğuna sahiptir. HOMO enerji seviyesini artırması ve LUMO enerji seviyesinin azalması sonucu daha düşük band boşluklarında gerçekleşir. Poli(2,3,4-PIMB) için ölçülen E_g' değeri, diğer süstitüe poli(fenoksi-imin) ve/veya poli(fenoksi-ketimin) esaslı polifenollere nazaran düşüktür. Bu polifenoller arasında en düşük band boşluğu 1,52 eV olarak bulundu (Demir, 2012). Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar literature değerleri ile uyumludur. Daha düşük band boşluklarının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişleri kolaylaştırdığı bilinmektedir. Aynı zamanda, polimerlerin monomerden daha elektro iletken olmasını sağlar.



Şekil 4.7. 2,3,4-PIMB(a), poli(2,3,4-PIMB) (b) ve destek elektrolitin (TBAFP-AN) (c) dögüsel voltamogramları {*Potential: potansiyel, Current: akım*}

4.3.1.b.Optik olarak hesaplanması

2,3,4-PIMB ve poli(2,3,4-PIMB), UV-Vis bölgesinde absorpsiyon spektrumuna sahiptir (Şekil 4.8). Şekil 4.8’de görülebileceği gibi $h\nu$, poli(2,3,4-PIMB) yaklaşık 730 nm’ye kayan geniş bir absorpsiyon bandı gösterir. Poli(2,3,4-PIMB)’nin absorpsiyon eşiği 2,3,4-PIMB’ye göre konjugasyonu arttığı için daha yüksek dalga boyuna kayar. 2,3,4-PIMB ve poli(2,3,4-PIMB) için absorpsiyon eşiklerinden (Vanderzande ve ark. 2004) hesaplanan optik band boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 3,25 ve 2,85 eV’dur. Beklenildiği gibi polimer, monomerdan daha düşük optik olarak ölçülebilen band boşluğuna sahiptir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. 2,3,4-PIMB(a) ve poli(2,3,4-PIMB)'nin Tauc eğrileri

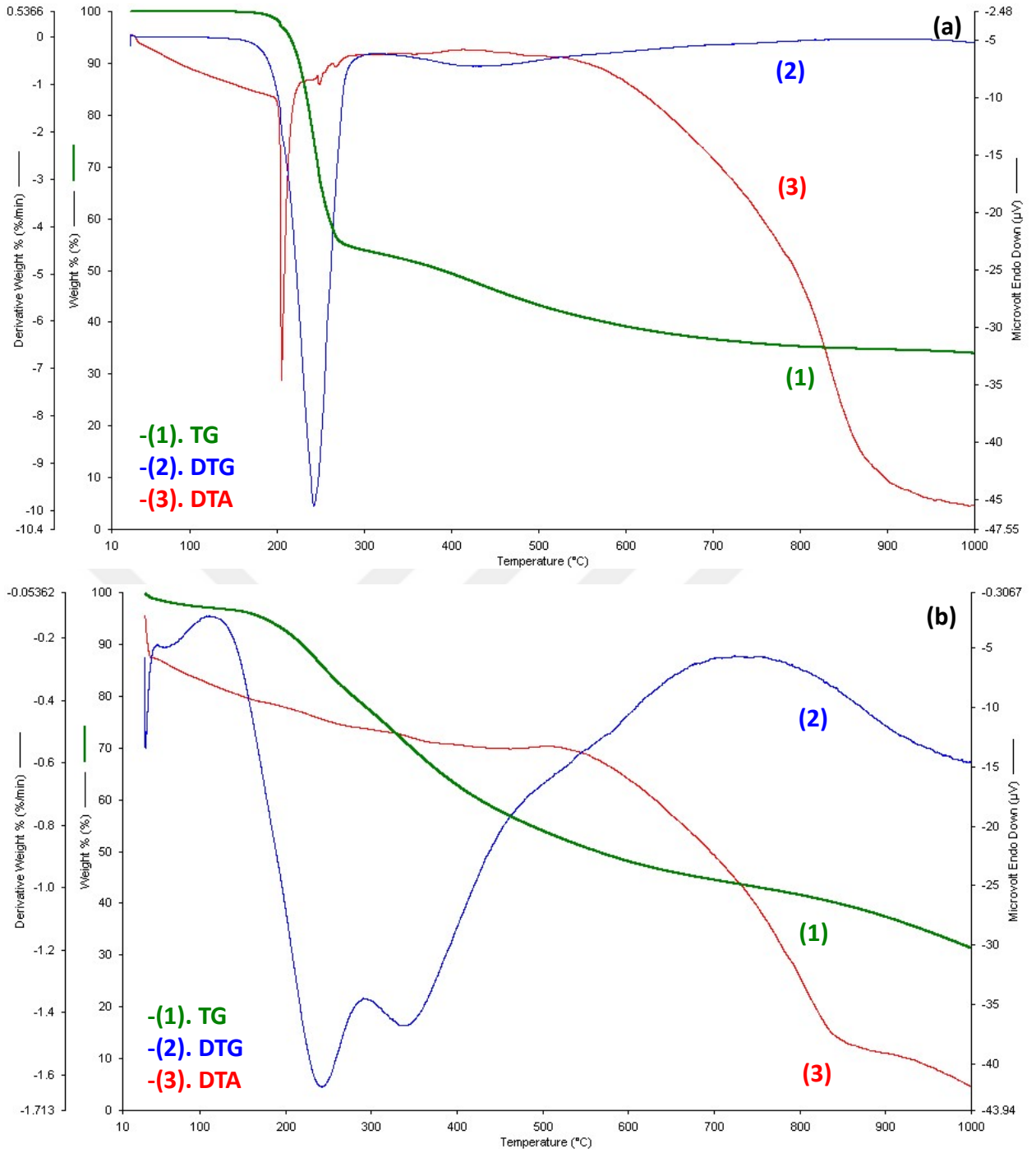
4.3.2. Termal özellikleri

Monomer ve polimerin TGA-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.9'de verilmiş olup, elde edilen veriler Çizelge 2'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Monomer ve polimerin termal bozunma değerleri

Bileşikler	T _{başlangıç} (°C)	%5 kütle kaybı (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	1000 °C' de Karbon Atık (%)
2,3,4-PIMB	153	213	393	33
Poli(2,3,4-PIMB)	148	212	561	32

Polifenoller, higroskopik özellikte oldukları için yapısında adsorbe su molekülleri içermektedir (Bruno ve ark. 2002). Adsorbe su moleküllerinin (% 3,5) termal olarak kaybı, poli(2,3,4-PIMB)'nin ilk bozunma sıcaklığının 2,3,4-PIMB'den daha düşük görünmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.9. Monomerin (a) ve polimerin(b) TGA-DTG-DTA eğrileri

{Derivative weight % : kütlece % türev, Weight % : kütlece %, Mikrovolt endo down: microvolt azalan, Temperature: sıcaklık}

Ancak, sıcaklığın artırılmasıyla, poli(2,3,4-PIMB)'nin % 50 kütle kaybı 2,3,4-PIMB'nin kinden daha düşük kalmaktadır. Poli(2,3,4-PIMB)'nin ilk bozunma sıcaklığının 2,3,4-PIMB'den daha düşük olmasına rağmen, polimerin daha yüksek % 50 bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, monomerlerin DTA eğrisin de 207°C'de bir endotermik pik gözlenmiştir (Şekil 4.9a).

4.3.3.Çözünürlük

2,3,4-PIMB'nin çözünürlük testleri çeşitli çözücüler içerisinde yapılmıştır. Çözünürlük testleri, 1 mg madde, 1 mL çözücüde çözünerek yapılmıştır. Çözünürlük test sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. 2,3,4-PIMB; DMF, DMSO ve THF gibi kuvvetli polar organik çözücüler ile birlikte der.H₂SO₄ ve KOH çözeltisinde çok iyi çözünmektedir. Dietil eter, diklor metan, etanol, metanol, etil asetat ve kloroform gibi çözücülerde ise kısmen çözünmektedir. Hekzan da ise hiç çözünmemektedir.

Poli(2,3,4-PIMB), monomeri gibi DMF ve DMSO gibi kuvvetli polar organik çözücüler ile birlikte der.H₂SO₄ ve KOH çözeltisinde çok iyi çözünmekte, ancak monomerinden farklı olarak THF de kısmen çözünmektedir. Etanol ve metanolde kısmen çözünürken, dietil eter, diklor metan, etil asetat, kloroform ve hekzan gibi çözücülerde ise hiç çözünmemektedir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi

Bileşikler	Dietil eter	CH ₂ Cl ₂	Etanol	Metanol	<i>n</i> -Hekzan	Etil asetat	DMF	DMSO	CHCl ₃	THF	KOH _(aq)	Der. H ₂ SO ₄	Sıcak su
2,3,4-PIMB	±	±	±	±	-	±	+	+	±	+	+	+	+
Poli(2,3,4-PIMB)	-	-	±	±	-	-	+	+	-	±	+	+	-

Semboller: +, çözünmekte; ±, kısmen çözünmekte; -, çözünmemekte.

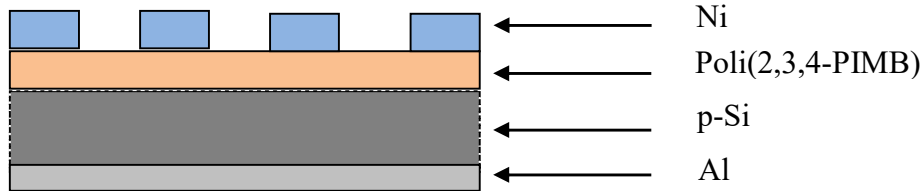
Sentezlenen polimerlerin, reaksiyon sonunda reaksiyona girmeden kalan monomerlerden ayrılmasında çözünürlük farkından yararlanılmıştır. Reaksiyona girmeyen 2,3,4-PIMB, sıcak su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Monomerlerle polimerlerin farklı çözücülerde çözünmesi de polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

4.3.4.Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/*p*-Si/Al heteroyapısının elektriksel karakterizasyonu

Bu bölümde, Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/*p*-Si/Al heteroyapısının üretimi ve bu üretimden sağlanan temel parametrelerden bahsedilmiştir. Bahsedilen aygıt yapısında kullanılacak *p*-tipi silisyum yarıiletkeni 400 µm kalınlıkta, 5-10 Ω-cm özdirence sahip ve bir yüzeyi parlak, diğer yüzeyi de mattır. Mat tarafına omik kontak, parlak tarafına da poli(2,3,4-PIMB) polimeri kaplanmıştır. Polimer kaplanmadan önce kristalin kirliliklerden azami ölçüde arındırılması için yapılan standart kimyasal temizlik işlemi Bölüm 2.2.3'de detaylı olarak anlatılmıştır.

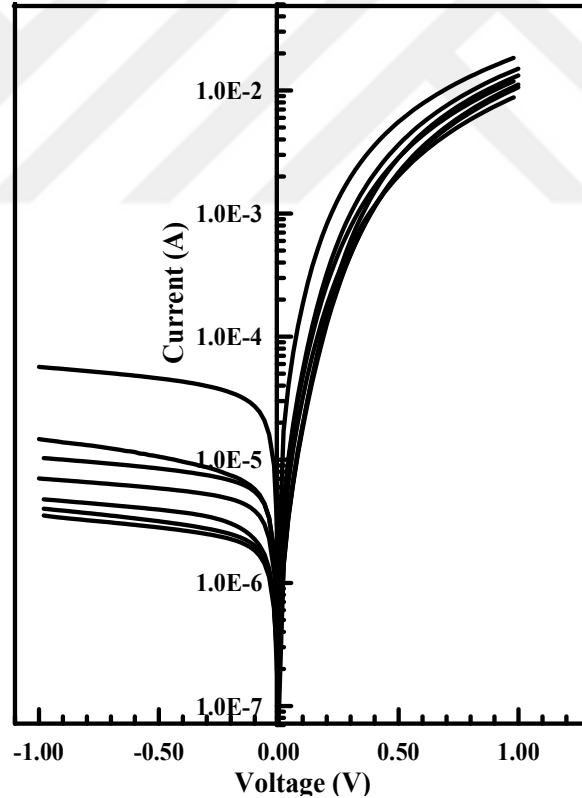
Kimyasal temizleme ve kurutma işlemleri tamamlandıktan sonra silisyum yarı iletkeninin mat tarafına omik kontak amacı ile vakumda (10⁻⁶Torr) buharlaştırma yöntemi ile Al kaplanmıştır. Daha sonra omik kontakın kalitesini artırmak için kontak yapılmış *p*-Si azot

gazı altında 580°C 'de 3 dakika tavlanmıştır (ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur). Bir sonraki basamakta, hazırlanan polimer çözeltisi spincoating (dönel kaplama) sistemi ile silisyumun parlak yüzeyi üzerine kaplanmıştır. Polimerin kuruması için yaklaşık 2 saatlik beklemeden sonra bu polimer filmin üzerine DC saçırma (sputtering) yöntemi ile 10^{-6} Torr basınçta 7 tane noktasal kontak ekinde Ni metali kaplanmıştır. Kontakların yüzey alanı $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ 'dir. Aygıt yapısının şematik gösterimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Aygıt yapısının şematik gösterimi

Elde edilen 7 tane Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapının oda sıcaklığında $I-V$ (akım-gerilim) ölçümleri KEITHLEY 487 Picoammeter/Voltage Source cihazı ile alınmıştır. Elde edilen bu 7 tane aygıtın $I-V$ grafikleri ise Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Oda sıcaklığında elde edilen 7 tane Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısının akım-gerilim karakteristikleri

Şekilde 4.11 de görüldüğü gibi hemen hemen her aygıtta doğru beslem ve ters beslem gerilimleri arasında ölçülen akım değerlerinde önemli bir büyüklük farkı vardır ve bu durum

aygıtların doğrultma kalitesinin iyi derecede olduğunu göstermektedir. Bu tür doğrultma sağlayan heteroeklem veya Schottky kontaklarda akım(I) ile gerilim (V) arasındaki değişim;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

eşitliği ile verilir. Burada I_0 doyma akım yoğunluğu olup,

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

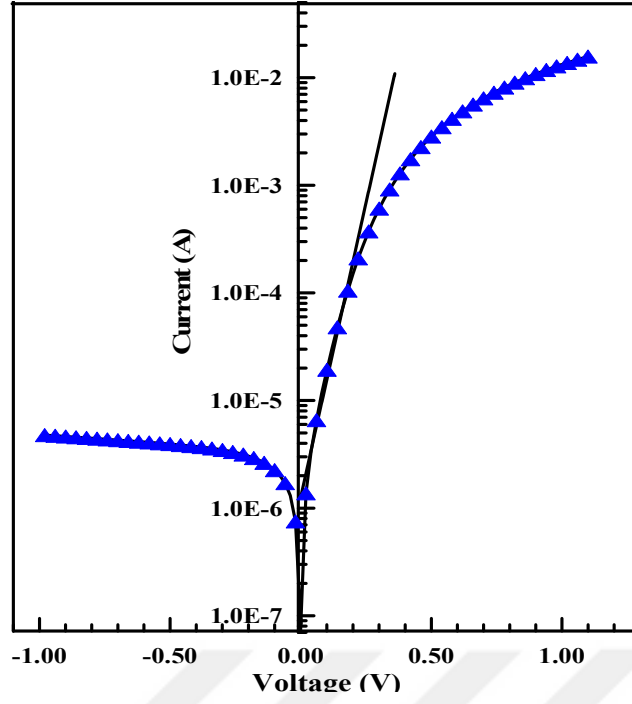
ile verilir. Bu denklemdeki, A , diyodun etkin alanı (bizim çalışmamızda yukarıda da bahsedildiği üzere $A=7,85 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 'dir), Φ_b aygıtın engel yüksekliğidir. A^* , Richardson sabiti olup p -Si için $32A/K^2 \text{cm}^2$ 'dir (1). Denklemindeki e , elektronik yük, T kelvin cinsinden sıcaklık ve n de idealite faktörü olarak bilinir ve diyodun kalitesi hakkında bilgi veren birimsiz bir değerdir. İdeal bir diyot veya heteoeklemde $n=1$ olup, yapı idealden uzaklaştıkça n değeri de büyür. Yukarıdaki denklemler yardımıyla n şu eşitlikten bulunur:

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (3)$$

Benzer şekilde (2) denkleminde Φ_b engel yüksekliği eV cinsinden şu eşitlikten bulunur:

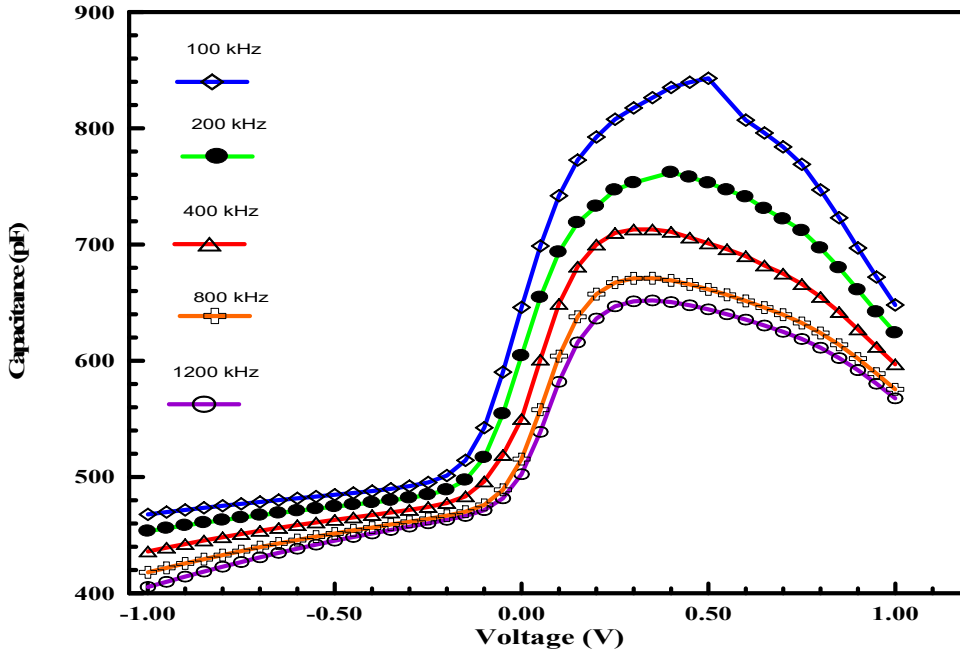
$$e\Phi_b = kT \ln\left(\frac{AA^* T^2}{I_0}\right) \quad (4)$$

Elde edilen aygıtların idealite faktörleri ile engel yüksekliği değerleri sırasıyla 1,54 ile 1,78 ve 0,62 eV ile 0,67 eV arasında değişmektedir. Aygıtlardan en düşük idealite faktörü (1,54) ve en yüksek engel yüksekliğine (0,67 eV) sahip olanı için akım-gerilim karakteristikleri ve doğru beslem tarafına uygun lineer fit yapılmış hali Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Elde edilen idealite faktörü ile engel yüksekliği değeri Si altaş üzerine yapılan bu tür polimer tabanlı aygıtlar için iyi derecede değerler olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.12. Oda sıcaklığında poli(2,3,4-PIMB)/*p*-Si doğrultucu eklemnin akım-gerilim eğrisi

C-V (Kapasite-Voltaj) ölçümleri de heteroeklem yapılarında, yapının parametrelerini hesaplamada kullanılan tekniklerden biridir. Bu ölçümler HP 4192A LF Impedance Analyzer cihazı ile yine oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/*p*-Si/Al hetero yapısının frekansa bağlı *C-V* ölçümlerine ait değişimler Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



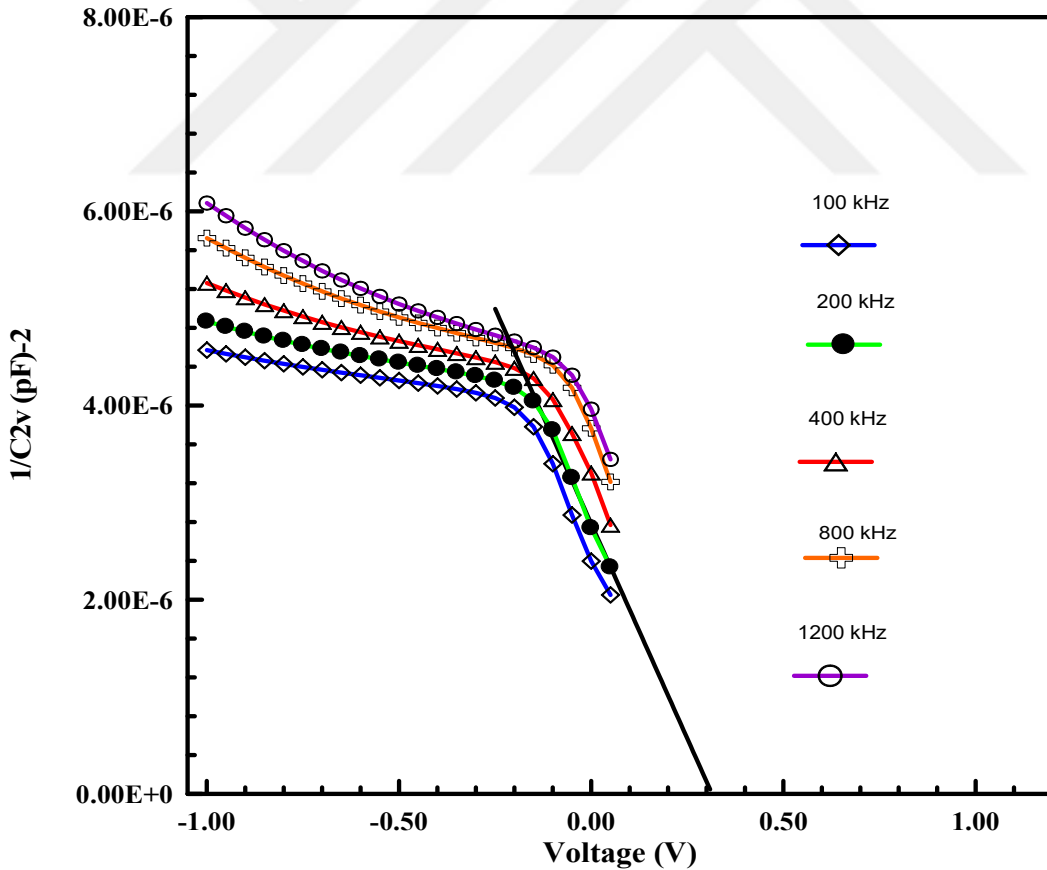
Şekil 4.13. Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/*p*-Si/Al heteroyapının frekansa bağlı *C-V* ölçümlerine ait değişimler

Ters beslem ($-V$) durumunda kapasitenin frekans ve uygulama gerilimine bağıllığı daha zayıfken, düz beslem durumunda ($+V$) belli bir gerilim değerine kadar kapasite artarken, belli

bir pik değerinden sonra azalmaktadır. Bu şekildeki pik oluşması aygıtın seri direnç etkisine atfedilmektedir (Altındal ve ark. 2011). Ayrıca düşük frekanslarda düz beslem kapasite değerleri yüksek iken, yüksek frekanslarda bu değerle azalma meylindedir. Bu durum da yüksek frekanslarda Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısının ara yüzeyindeki yüklerin yüksek frekanslara tepki vermemesi ile açıklanabilir (Turut ve ark. 2015). Kapasite ölçümlerinde ters beslem $1/C^2-V$ grafiği çizildiğinde lineer bölgeye yapılan fitin x-eksenini (V) kestiği nokta difüzyon potansiyeli olarak adlandırılır ve V_d ile gösterilir. Frekansa bağlı $1/C^2-V$ grafikleri Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Şekil 4.14'de sadece $f=200$ kHz frekans için yapılan lineer fit gösterilmiştir. Bu fitten difüzyon potansiyeli 0,31 V olarak bulunmuştur. $C-V$ ölçümlerinden engel yüksekliği;

$$\Phi_b = E_f + V_d \quad (5)$$

eşitliğinden bulunmaktadır. Buradaki E_f yarıiletkenin Fermi enerjisidir (0,37 eV olarak hesaplanmıştır). $f=200$ kHz frekansta engel yüksekliği 5 eşitliği yardımıyla $\Phi_b = 0,68 eV$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.14. Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapının frekansa bağlı ters beslem bölgesi için $1/C^2-V$ grafikleri

5. SONUÇ

İmin yan gruplu bir trisübstitüe polifenol olan poli(2,3,4-PIMB), NaOCl yükseltgeni varlığında sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, süre ve konsantrasyonun polimer verimi üzerine etkili olduğu gözlenmiştir. Polimerin yapısı; çeşitli spektral analizlerle (¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis) aydınlatılmıştır. Yapılan analizler; oksidatif polikondenzasyon sonucu oluşan polimerin, yinelenen birimlerinin birbirlerine C-O-C bağlanmalarıyla bağlandığı tespit edilmiştir. GPC analizine göre sentezlenen polimerin, sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri sırasıyla şu şekildedir; 20600, 38100 ve 1,85. Poli(2,3,4-PIMB)'nin GPC eğrisi monomodal karakterde olup, polimerin tek fraksiyonlu olduğunu göstermektedir.

Yapısında reaktif hidroksil grupları ve imin grubu bulunduran poli(2,3,4-PIMB); açık havada kararlı olup, işlenebilirlik açısından DMSO ve DMF gibi polar organik çözücülerde çözünebilme özelliğine sahiptir. Bu özelliği sayesinde reçinelerin sentezi, kopolimer sentezi ve film oluşturma gibi kullanım alanları bulabileceklerdir. Elektrokimyasal yolla gözlemlenen band boşlukları (2,27 eV), polimerin güneş pili uygulamaları için ümit verici nitelikte olduğunu göstermektedir. Poli(2,3,4-PIMB), bu özelliklerinden dolayı yarı iletken materyal ve güneş pili hücrelerin de kullanım gibi çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulabilecektir.

Sentezlenen poli(fenoksi-imin)'in, Ni/Poli(2,3,4-PIMB)/p-Si/Al heteroyapısı üretilmiş ve bu üretimden sağlanan temel parametrelerden bahsedilmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Bu veriler; poli(2,3,4-PIMB)'nin elektronik devrelerde kullanılabilmesi bakımından umut verici niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Akkara, J.A., Senecal, K.J., Kaplan, D.L. 1991. Synthesis and characterization of polymers produced by horseradish peroxidase in dioxane. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 29: 1561-1574.
- Altındal, Ş. and Uslu H. 2011. The origin of anomalous peak and negative capacitance in the forward bias capacitance-voltage characteristics of Au/PVA/n-Si structures. *Journal of Applied Physics*, 109: 074503.
- Aly, K.I. and Khalaf, A.A. 2000. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (6), 1218-1229.
- Antony, R., Tembe, G. L., Ravindranathan, M., & Ram, R. N. (1998). *Polymer supported Ru (III) complexes, synthesis and catalytic activity. Polymer*, 39(18), 4327-4333.
- A Arnautov, S., & Kobryanskii, V. M. (2000). Study of new modifications of poly (p-phenylene) synthesis via oxidative polycondensation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(7), 809-814.
- Baughman, R. H., Bredas, J. L., Chance, R. R., Elsenbaumer, R. L., & Shacklette, L. W. (1982). Structural basis for semiconducting and metallic polymer dopant systems. *Chemical Reviews*, 82(2), 209-222.
- Berlin, A.A., Ceyderik, M.A. and Davidov, B.E. 1972. *Kimya Polisoprijayennik Sistem*, Moskova.
- Bilici, A., Doğan, F., Yıldırım, M., & Kaya, İ. (2013). Facile synthesis of self-stabilized polyphenol nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 140(1), 66-74.
- Bruno, F.F., Nagarajan, R., Kumar, J., Samuelson L.A. 2002. Novel enzymatic polyethylene oxide-polyphenol system for ionic conductivity. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A39: 1061-1068.
- Campbell, D. and White, J.R. 1989. *Polymer Characterisation-Physical Techniques. Chapman and Hall Publication*, London.
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. and Simionescu, C.L. 2001. Synthesis and characterisation of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*, 37: 2213-2216.
- Cervini, R., Li, X.C., Spencer, G.W.C., Holmes, A.B., Moratti, S.C. 1997. Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84:359-360.
- Cui, Y., Han, X., Ding, Y., & Lu, Z. (2010). Enzymatic synthesis of polyphenols with longer conjugation lengths. *Polymer bulletin*, 64(7), 647-656.
- Demir, H.Ö., 2000. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Kahramanmaraş. 93s
- Demir, H.Ö., 2012. A Novel Polyphenol: Synthesis, Characterization and Investigation of its Thermal and Electrochemical Properties. *Polymer Journal*, 44: 699-705.

- Demir, H. Ö., Ağırçötüren, T., Meral, K., Özaytekin, İ., Aygan, A., Küçüktürkmen, Ç., & Özhaltaş, M. (2013). Synthesis of a Novel m-Substituted Poly (phenoxy-imine) and Investigation of its Fluorescence and Some Properties. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50(7), 709-719.
- Demir, H.Ö., Kaya, İ., Saçak, M. 2008. The Oxidative Polycondensation of 2-[(4-pyridil methylene)-imino]phenol by molecular O₂ in Alkaline Medium: Synthesis and Characterization. *Polymer Bulletin*, 60:37-48.
- Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A. and Radic, D. 1999. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Polyimines Derived From Selenophene. *Synthetic Metals*, 100:187–193.
- Dilek, D., Doğan, F., Bilici, A., & Kaya, İ. (2011). Oxidative synthesis of a novel polyphenol having pendant Schiff base group: Synthesis, characterization, non-isothermal decomposition kinetics. *Thermochimica Acta*, 518(1), 72-81.
- Drago, R. S., Gaul, J., Zombeck, A., & Straub, D. K. (1980). Preparation and catalytic oxidizing potential of polymer supported chelating amine and Schiff base complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 102(3), 1033-1038.
- Dutta, P. K., Jain, P., Sen, P., Trivedi, R., Sen, P. K., & Dutta, J. (2003). Synthesis and characterization of a novel polyazomethine ether for NLO application. *European polymer journal*, 39(5), 1007-1011.
- El-Shekeil, A.G., Al-Yusufy, F.A. and Saknidy, S. 1997. Synthesis and Characterization of Some Soluble Conducting Polyazomethine Polymers. *Polymer International*, 42: 39.
- Erdik, E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler.,1998. Gazi Kitabevi, Baskı No:2, Ankara, 531s
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R.1989. *Vogel's Textbook Practical Organic Chemistry*, Wiley: New York, vol Chapter 6,
- Gottlieb, H. E., V. Kotlyar, et al. 1997. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *Journal of Organic Chemistry* 62(21): 7512-7515.
- Hay, A. S., Blanchard, H. S., Endres, G. F., & Eustance, J. W. (1959). Polymerization by oxidative coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 81(23), 6335-6336.
- Kaya, İ., Öksüzgölmez, S., & Güzel, H. (2008). Synthesis, characterization, thermal degradation and electrical conductivity of poly-4-[(pyridin-2-yl-imino) methyl] benzene-1, 3-diol and polymer-metal complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 22(2).
- Kaya, İ., Yıldırım, M., & Avcı, A. (2010). Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: the effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties. *Synthetic Metals*, 160(9), 911-920.
- Kaya, İ., & Bilici, A. (2006). Synthesis, characterization, and thermal degradation of oligo-2-(morpholinoiminomethyl) phenol and its Pb (II) complex compound. *Journal of applied polymer science*, 102(4), 3795-3804.

- Kaya, İ., & Bilici, A. (2006). Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene) amino] benzoic acid. *Synthetic metals*, 156(9), 736-744.
- Kaya, I., & Gül, M. (2004). Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European polymer journal*, 40(9), 2025-2032.
- Kaya, I., & Koyuncu, S. (2003). The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer-metal complexes. *Polymer*, 44(24), 7299-7309.
- Kaya, İ., & Koyuncu, S. (2006). Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene] phenol and its oligomer-metal complexes. *Materials Letters*, 60(15), 1922-1926.
- Kaya, İ., & Şenol, D. (2003). Synthesis and characterization of oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and its Schiff base oligomers. *Journal of applied polymer science*, 90(2), 442-450.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R. and Mart, H. 2001. The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42: 4859-4865.
- Kaya, I., Vilayetoğlu, A. R., & Topak, H. (2002). Synthesis of oligo-ortho-azomethinephenol and its oligomer-metal complexes: Characterization and application as anti-microbial agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(9), 2004-2013.
- Kaya, İ., Karayiğitler, H., & Özdemir, E. (2006). The Oxidative Polycondensation of 4-[(Phenylimino) Methyl] Phenol Using NaOCl, Air Oxygen, and H₂O₂ at Alkaline and Neutral Medium: Synthesis and Characterization. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 11(4), 271-286.
- Kenney, C. N. (1960). Co-ordination polymers-a review. *Chemistry & Industry*, (28), 880-884.
- Kuhawar, M. Y., Mughal, M. A., & Channar, A. H. (2004). Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers. *European polymer journal*, 40(4), 805-809.
- Knowles, A. and Burgess, C. 1984. Practical Absorbtion Spectrometry. *Chapman and Hall Publication*. New York.
- Kobayashi, S., & Higashimura, H. (2003). Oxidative polymerization of phenols revisited. *Progress in polymer science*, 28(6), 1015-1048.
- Kovacic, P. and Kyriakis, A. 1962. Polymerisation of Benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, No. 11: 467-469.
- Maddams, W.F. 1982. Infrared and Raman Spectroscopy in Analysis of Polymer Systems. *Applied Science*, London.
- Mamedov, A.G., Mirgeydarzade, S.M. and Ragimov, A.V.1976. *Method of Preparation of Epoxy-Polyoxyphenylenes*. Patent Russia, 515762, Bull. N 20: pages 2,
- Mamedov, B.A., Ragimov, A.V. and Guseinov, S.A. 1984. *Regularities of oxidation of oligooxyarylenes in alkaline medium*. Zh. Vysokomolek. soed, A, v.25, N.4: p.776-780.

- Mamedov, B.A., Ragimov, A.V. and Liogonkiy, B.I. 1987. *Regularities of formation and properties of phenoxyl polyradicals*. Zh. Kinetika i Kataliz, v.28, N.4: p.796-800.
- Mamedov, B.A., Vidadi, Yu.A., Alieva, D.N. and Ragimov, A.V. 1997. *Paramagnetism and Electrical Conductivity Centre Relation in Semiconductor Oligoresorcinol*. *Polymer International*, 43 (2): 126-128.
- Mart, H. (2006). Oxidative polycondensation reaction. *Designed monomers and polymers*, 9(6): 551-588.
- Mart, H., Saçak, M., Yürük, H., Şahmetlioğlu, E. and Vilayetoğlu, A.R. 2004. Synthesis and Properties of Novel Schiff Base Oligomers Based on Oligo-4-Hydroxybenzaldehyde. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42: 1120–1125.
- Mart, H., Saçak, M., Yürük, H., Şahmetlioğlu, E., & Vilayetoğlu, A. R. (2004). Synthesis and properties of novel Schiff base oligomers based on oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(5), 1120-1125.
- Marvel, C. S., & Tarköy, N. (1958). Heat stability studies on chelates from schiff bases of salicylaldehyde derivatives. II. *Journal of the American Chemical Society*, 80(4), 832-835.
- McCrum, N.G., Read, B.E. and Williams, G. 1967. *Aneleptic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, London and New York.
- Morgan, P. W., Kwolek, S. L., & Pletcher, T. C. (1987). Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macromolecules*, 20(4), 729-739.
- Morgan, P. W., Kwolek, S. L., & Pletcher, T. C. (1987). Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macromolecules*, 20(4), 729-739.
- Niu, H. J., Huang, Y. D., Bai, X. D., & Li, X. (2004). Novel poly-Schiff bases containing 4, 4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters*, 58(24), 2979-2983.
- Parini, V. P., & kazakova, Z. S. (1962). MN 0K0R0K0VA und AA BERLIN. *Vysokomolekul. Soedin*, 4, 510.
- Peng, Y., Liu, H., Zhang, X., Li, Y., Liu, S., 2009. CNT Templated Regioselective Enzymatic Polymerization of Phenol in Water and Modification of Surface of MWNT Thereby. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (6): 1627-1635.
- Polimer Ansiklopedisi, Cilt 10: 92-93.
- Ragimov, A.V., Babaeva, Sh.B., and Mamedov, B. 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium Hypochlorite. *Zh. Vysokomolek. Soed. B.*, Vol. 36, No.1: 148-151.
- Ragimov, A.V., Ismailova, Ch.O. and Liogonkiy, B.I. 1985c. Propylchlorohydrin ethers of oligo-naphthols and regularities of their synthesis. *Zh. Vysokomolek. Soed., A*, v.27, N.2: p.289-294.

- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Gasanova, S.G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4): 343-346.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Ismailova, Ch.O. 1986. Investigation of Reaction Products of Oligooxyarylenes With Epichlorohydrin. *Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal*, N.5: p.86.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A., Ismailova, Ch.O. 1985. Kinetic Parameters of Phenols Reaction With Epichlorohydrin. *Zh. Kinetika i Kataliz*, v.26, N.1: p.75-78.
- Ragimov, A.V., Radzohabov, D.T. and Rybalka, K.V. 1985. *Method of Preparation of Salts of Oligo-naphthol Derivative sulfoacids*. Patent Russia 1181294: pages 4.
- Ragimov, I.I. and Ragimov, A.V. 1975. Coll., *Modern state and production of epoxy resins*, Donetsk, NPO "Plastik": p.30-32.
- Read, B.E. and Dean, G.D. 1978. *The Determination of Dynamic Properties of Polymer and Composites*, A Hilger, Bristol.
- Ribera, D., Mantecon, A., & Serra, A. (2002). Synthesis and crosslinking of a series of dimeric liquid-crystalline diglycidylester compounds containing imine groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(23), 4344-4356.
- Saçak, M. 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sarıkaya, Y. 2000. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 361 s.
- Suh, S.C. and Shim, S.C. 2000. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*, 114(1): 91-95.
- Turac, E., & Sahmetlioglu, E. (2010). Oxidative polymerization of 4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase. *Synthetic Metals*, 160(1), 169-172.
- Turut, A., Karabulut A., Ejderha, K. and Bıyıklı, N. 2015. *Capacitance-conductance Characteristics of Au/Ti/Al₂O₃/n-GaAs Structures With Very Thin Al₂O₃ Interfacial Layer*. *Mater. Res. Express* 2, 046301
- Vanderzande, D., Colladet, K., Nicolas, M., Goris, L., Lutsen, L., 2004. Modelling the short-circuit current of polymer bulk heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 451: 7-11.
- Young, R.J. 1981. *Introduction to Polymers*. *Chapman and Hall Publication*. New York.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Suat ÖZKAYA
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.05.1975 Sorgun
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (354) 3686448
Faks : 0 (354) 3686731
e-posta : suatozkaya@hotmail.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	İnönü Üniv./Fen Edebiyat Kimya	1999
Lise	Ankara Gazi Teknik Lisesi	1993

İş Denevimi

Yıl	Y er	Görev
2000-Halen devam ediyor	Milli Eğitim bakanlığı	Öğretmen

Yayınlar

1. Demir Hacı Ökkes, Özkaya Suat (2015). Poli[4-((fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol]ün sentezi ve karakterizasyonu. A-MA001, Sayfa 623. 27. Ulusal Kimya Kongresi, ÇANAKKALE
2. Demir Hacı Ökkes, Özkaya Suat (2016). Synthesis of Poly(4-((phenylimino)methyl) benzene-1,2,3-triol) and Its Application for Improving the Heterojunction Device Characteristics. (Dergiye sunuldu).