

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İLETKEN POLİMER AŞILANMIŞ POLİFOSFAZENLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

ELİF BÜŞRA ÇELEBİ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NEBAHAT DEMİRHAN**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İLETKEN POLİMER AŞILANMIŞ POLİFOSFAZENLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Elif Büşra ÇELEBİ tarafından hazırlanan tez çalışması 11.05.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT
Gebze Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ
Gebze Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Fikriye TUNCEL ELMALI
Yıldız Teknik Üniversitesi





Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından CM1302, Smart Inorganic Polymers (SIPs) başlıklı COST aksiyonu kapsamında 113Z314 no'lu proje ve TÜBİTAK BİDEB 2211/C öncelikli alanlar doktora burs programı ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince beni her konuda destekleyen, motivasyonumu yüksek tutarak yol gösteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN'a

Bana akademik kariyerin kapılarını açan, bu tez çalışmasının gerçekleşmesi için tüm laboratuvar imkanlarını sağlayan, kimya alanındaki bilgi ve deneyiminden yararlandığım, kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na

Laboratuvarda birlikte çalıştığımız ve desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan canım anneme ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince maddi destekte bulunan TÜBİTAK'a (Proje No:113Z314), COST aksiyonuna (CM1302) ve TÜBİTAK BİDEB 2211/C öncelikli alanlar doktora burs programına teşekkür ederim.

Mayıs, 2018

Elif Büşra ÇELEBİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ.....	6
2.1 Konjuge İletken Polimerler.....	6
2.1.1 Konjuge Polimerlerin Ana Aileleri.....	6
2.1.2 Konjuge Polimerlerin Elektronik Yapısı	8
2.1.3 İletken Polimerlerin Katkılanması	11
2.1.4 Konjuge Polimerlerin Elektriksel İletkenlikleri.....	14
2.2 Polipirol	15
2.2.1 Elektrokimyasal Sentez.....	16
2.2.2 Kimyasal Sentez	17
2.2.3 Yapı ve Kararlılık	20
2.3 Polianilin.....	21
2.3.1. Elektrokimyasal Sentez.....	21
2.3.2. Kimyasal Sentez	22
2.3.3. Yapı ve Kararlılık	22
2.4 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	24
2.4.1 Elektrokimyasal Sentez.....	24
2.4.2 Kimyasal Sentez	25

2.4.3 Yapı ve Kararlılık	27
2.5 Polifosfazenler	29
2.5.1 Polifosfazenlerin Tarihsel Geçmişi.....	30
2.5.2 Lineer Poliorganofosfazenlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	32
2.5.3 Polifosfazen Türleri	37
2.5.4 Fosfazen-Organik Hibrit Polimerler	38
2.5.5 Polifosfazenlerin Kullanım Alanları	41
BÖLÜM 3	
DENEYSEL ÇALIŞMA	45
3.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler.....	45
3.2 Kullanılan Cihazlar	46
3.3 Genel İşlemler.....	47
4.3.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) Saflaştırılması.....	47
3.3.2 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Hazırlanması.....	47
3.3.3 Polipirol Hazırlanması	48
3.3.4 İyon Değişirme Kapasitesinin Ölçülmesi	48
3.3.5 Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi.....	48
3.3.6 Spin Kaplama Yöntemi ile İnce Film Hazırlanması	49
3.3.7 İletkenlik Ölçümü	49
3.4 Sentez Çalışmaları	50
3.4.1 Poli(diklorofosfazen) (1) Sentezi.....	50
3.4.2 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) Sentezi	51
3.4.3 Etil 4-hidroksibenzensülfonat (3) Sentezi.....	51
3.4.4 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (4) Sentezi.....	52
3.4.5 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (5) Sentezi.....	53
3.4.6 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (6a-d) Sentezi	54
3.4.7 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) Sentezi	55
3.4.8 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (8) Sentezi.....	56
3.4.9 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (9a-d) Sentezi.....	56
3.4.10 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) Sentezi	57
3.4.11 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11) Sentezi.....	58
3.4.12 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (12a-d) Sentezi ..	59
3.4.13 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (13) Sentezi.....	60
3.4.14 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (14a-d) Sentezi.....	61
3.4.15 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (15) Sentezi.....	62
3.4.16 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (16) Sentezi.....	63
3.4.17 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-polipirol (17a-d) Sentezi.....	63
3.4.18 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (18) Sentezi.....	64
3.4.19 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (19) Sentezi.....	65
3.4.20 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (20a-d) Sentezi 66	

3.4.21 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (21) Sentezi.....	67
3.4.22 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (22) Sentezi.....	68
3.4.23 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (23a-d) Sentezi	69
3.4.24 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (24) Sentezi.....	70
3.4.25 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (25a-d) Sentezi.....	71
3.5 Yapı Aydınlatma Çalışmaları	72
3.5.1 Poli(diklorofosfazen) (1) Yapı Analizi	72
3.5.2 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) Yapı Analizi	72
3.5.3 Etil 4-hidroksibenzensülfonat (3) Yapı Analizi.....	75
3.5.4 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzen dietilfosfonat]fosfazen (4) Yapı Analizi.....	77
3.5.5 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzen fosfonik asit]fosfazen (5) Yapı Analizi.....	78
3.5.6 Poli[4-oksibenzen fosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (6a-d) Yapı Analizi	80
3.5.7 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) Yapı Analizi ..	87
3.5.8 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (8) Yapı Analizi.....	89
3.5.9 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (9a-d) Yapı Analizi	90
3.5.10 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) Yapı Analizi	98
3.5.11 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11) Yapı Analizi.....	99
3.5.12 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (12a-d) Yapı Analizi.....	101
3.5.13 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (13) Yapı Analizi.....	108
3.5.14 Poli[4-oksibenzen sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (14a-d) Yapı Analizi	109
3.5.15 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(dietilfosfonato)fenoksi]fosfazen (15) Yapı Analizi.....	116
3.5.16 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(fosfonik asit)fenoksi]fosfazen (16) Yapı Analizi.....	118
3.5.17 Poli[4-oksibenzen fosfonik asit]fosfazen-g-polipirol (17a-d) Yapı Analizi	119
3.5.18 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (18) Yapı Analizi	127
3.5.19 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (19) Yapı Analizi.....	129
3.5.20 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (20a-d) Yapı Analizi.....	130
3.5.21 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (21) Yapı Analizi	138
3.5.22 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (22) Yapı Analizi.....	139
3.5.23 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (23a-d) Yapı Analizi.....	141
3.5.24 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzen sülfonik asit]fosfazen (24) Yapı Analizi.....	147

3.5.25 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (25a-d) Yapı Analizi	149
BÖLÜM 4	
SONUÇ ve ÖNERİLER	157
KAYNAKLAR	163
ÖZGEÇMİŞ	182



SİMGE LİSTESİ

ϵ	Dielektrik sabiti
ϵ_0	Vakum dielektrik sabiti
I	Akım şiddeti
ρ	Yüzey direnci
R	Direnç
σ	DC iletkenlik
σ_{ac}	AC iletkenlik
S	Siemens
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_d	Bozunma sıcaklığı
$\tan\delta$	Kayıp faktörü
V	Potansiyel fark
ω	Açısal frekans

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
APS	Amonyumpersülfat
CV	Döngüsel Voltametri
DC	Doğru Akım
DCE	Dikloroetan
DCM	Diklorometan
DHB	2,5-dihidroksibenzoik Asit
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ECM	Elektrokromik Ayna
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IEC	İyon Değiştirme Kapasitesi
MALDI	Matriks Destekli Lazer İyonizasyonu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
OTFT	Organik İnce Film Transistör
PANI	Polianilin
PDCF	Polidiklorofosfazen
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PF	Polifosfazen
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
SC	Güneş Hücresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Genel konjuge iletken polimer yapıları	7
Şekil 2.2 Artan konjugasyon ile bant boşluğunun şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.3 Trans poliasetilenin dejenere formları ve bağıl enerji grafiği	10
Şekil 2.4 Polianalinin rezonans yapıları ve bağıl enerji grafiği	10
Şekil 2.5 Trans poliasetilendeki yük taşıyıcılar	12
Şekil 2.6 Nötr, polaron ve bipolaron formunda politiyofen yapıları	12
Şekil 2.7 Nötr, polaron ve bipolaron formunda polianilin yapıları	13
Şekil 2.8 Maddelerin elektriksel iletkenlik değerlerine göre sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.9 Pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması	16
Şekil 2.10 PPy kimyasal polimerizasyon mekanizması.....	18
Şekil 2.11 Pirol'ün oksidatif polimerizasyonu sırasındaki muhtemel kenetlenme türleri	19
Şekil 2.12 Anilin siyahının farklı yükseltgenme basamakları	22
Şekil 2.13 PANI'nin protonlanmış iletken emeraldin baz formu	23
Şekil 2.14 PEDOT yapısı.....	24
Şekil 2.15 PEDOT polimerizasyon mekanizması.....	26
Şekil 2.16 EDOT'un dimer ve trimerleşme reaksiyonu ürünleri.....	27
Şekil 2.17 EDOT'un oksidatif polimerizasyonu sırasındaki kenetlenme türleri	28
Şekil 2.18 Polifosfazenlerin genel molekül yapısı.....	30
Şekil 2.19 Halkalı fosfazen bileşikleri a) trimer ve b) tetramer yapısı	30
Şekil 2.20 Çapraz bağlı polihalojenofosfazen oluşumu.....	31
Şekil 2.21 Trimerin halka açılma polimerizasyon mekanizması	32
Şekil 2.22 Polidiklorofosfazenin makromoleküler süstitüsüyonu	33
Şekil 2.23 PCl_5 ile NH_3 kondenzasyonu	35
Şekil 2.24 $OCl_2PN=PCl_3$ 'ün kondenzasyonu ile PDCF oluşumu.....	35
Şekil 2.25 $Me_3SiN=PCl_3$ sentezi ve polimerizasyon mekanizması	36
Şekil 2.26 Süstitüe fosforaniminlerin kondenzasyon polimerizasyonu.....	37
Şekil 2.27 Çeşitli fosfazen polimer türleri	38
Şekil 2.28 Aktif uç gruplar içeren polifosfazen polimerleri	39
Şekil 2.29 Organik-Polifosfazen blok kopolimer sentezi	39
Şekil 2.30 Polifosfazen aşırı kopolimerler	40
Şekil 3.1 Poli(diklorofosfazen) sentezi	50
Şekil 3.2 4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezi	51
Şekil 3.3 Etil 4-hidroksibenzenülfonat sentezi.....	51
Şekil 3.4 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen sentezi	52
Şekil 3.5 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen sentezi.....	53
Şekil 3.6 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi	54
Şekil 3.7 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen sentezi	55

Şekil 3.8 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi.	56
Şekil 3.9 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi	56
Şekil 3.10 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen sentezi	57
Şekil 3.11 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi	58
Şekil 3.12 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi	59
Şekil 3.13 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen sentezi.....	60
Şekil 3.14 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi	61
Şekil 3.15 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen sentezi.	62
Şekil 3.16 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen sentezi ..	63
Şekil 3.17 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi.....	63
Şekil 3.18 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen sentezi.....	64
Şekil 3.19 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi	65
Şekil 3.20 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi	66
Şekil 3.21 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen sentezi	67
Şekil 3.22 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi	68
Şekil 3.23 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi	69
Şekil 3.24 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen sentezi ..	70
Şekil 3.25 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi	71
Şekil 3.26 1 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.27 2 bileşiğinin kütle spektrumu	73
Şekil 3.28 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	74
Şekil 3.29 2 bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu	74
Şekil 3.30 3 bileşiğinin kütle spektrumu	75
Şekil 3.31 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	76
Şekil 3.32 3 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	76
Şekil 3.33 4 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	77
Şekil 3.34 4 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.35 5 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	79
Şekil 3.36 5 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	79
Şekil 3.37 6a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları	80
Şekil 3.38 6d polimerinin ¹ H NMR spektrumu	81
Şekil 3.39 6d polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	81
Şekil 3.40 6a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları	82
Şekil 3.41 6a-d polimerlerinin CV grafikleri.....	83
Şekil 3.42 6d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	84
Şekil 3.43 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği	84
Şekil 3.44 6a-d polimerlerinin TGA termogramları	85
Şekil 3.45 6a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	86
Şekil 3.46 a)6a, b)6b, c)6c, d)6d polimerlerinin SEM ve 6a polimerinin e)200nm, f)50nm TEM mikro fotoğrafları.....	87
Şekil 3.47 7 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	88
Şekil 3.48 7 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	88
Şekil 3.49 8 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	89
Şekil 3.50 8 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	90
Şekil 3.51 9a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları	91
Şekil 3.52 9d polimerinin ¹ H NMR spektrumu	92
Şekil 3.53 9d polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	92
Şekil 3.54 9a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları	94

Şekil 3.55 9a-d polimerlerinin CV grafikleri.....	94
Şekil 3.56 9d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	95
Şekil 3.57 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	95
Şekil 3.58 9a-d polimerlerinin TGA termogramları.....	96
Şekil 3.59 9a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	96
Şekil 3.60 a)9a, b)9b, c)9c, d) 9d polimerlerinin SEM ve 9a polimerinin e)500nm, f)200nm TEM mikro fotoğrafları.....	97
Şekil 3.61 10 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	98
Şekil 3.62 10 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	99
Şekil 3.63 11 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.64 11 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.65 12a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	101
Şekil 3.66 12d polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	102
Şekil 3.67 12d polimerinin ¹³ C NMR spektrumu.....	102
Şekil 3.68 12a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	104
Şekil 3.69 12a-d aşı polimerlerinin CV grafikleri.....	104
Şekil 3.70 12d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	105
Şekil 3.71 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	105
Şekil 3.72 12a-d polimerlerinin TGA termogramları.....	106
Şekil 3.73 12a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	107
Şekil 3.74 a)12a, b)12b, c)12c, d)12d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları.....	107
Şekil 3.75 13 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	108
Şekil 3.76 13 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	109
Şekil 3.77 14a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	110
Şekil 3.78 14d polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	110
Şekil 3.79 14d polimerinin ¹³ C NMR spektrumu.....	111
Şekil 3.80 14a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	112
Şekil 3.81 14a-d aşı polimerlerinin CV grafikleri.....	113
Şekil 3.82 14d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	114
Şekil 3.83 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	114
Şekil 3.84 14a-d polimerlerinin TGA termogramları.....	115
Şekil 3.85 14a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	115
Şekil 3.86 a)14a, b)14b, c)14c, d)14d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları.....	116
Şekil 3.87 15 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	117
Şekil 3.88 15 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	117
Şekil 3.89 16 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	118
Şekil 3.90 16 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu.....	119
Şekil 3.91 17a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	120
Şekil 3.92 17d polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	121
Şekil 3.93 17d polimerinin ¹³ C NMR spektrumu.....	121
Şekil 3.94 17a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	122
Şekil 3.95 17a-d polimerlerinin CV grafikleri.....	123
Şekil 3.96 17d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	124
Şekil 3.97 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	124
Şekil 3.98 17a-d polimerlerinin TGA termogramları.....	125
Şekil 3.99 17a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	126
Şekil 3.100 a)17a, b)17b, c)17c, d)17d polimerlerinin SEM ve 17a polimerinin e)200nm, f)100nm TEM mikro fotoğrafları.....	127
Şekil 3.101 18 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	128
Şekil 3.102 18 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	128

Şekil 3.103 19 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	129
Şekil 3.104 19 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	130
Şekil 3.105 20a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları	131
Şekil 3.106 20d polimerinin ¹ H NMR spektrumu	132
Şekil 3.107 20d polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	132
Şekil 3.108 20a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları	133
Şekil 3.109 20a-d aşılı polimerlerinin CV grafikleri	134
Şekil 3.110 20d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	135
Şekil 3.111 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	135
Şekil 3.112 20a-d polimerlerinin TGA termogramları	136
Şekil 3.113 20a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	136
Şekil 3.114 a)20a, b)20b, c)20c, d)20d polimerlerinin SEM ve 20a polimerinin e)200nm, f)100nm TEM mikro fotoğrafları	137
Şekil 3.115 21 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	138
Şekil 3.116 21 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	139
Şekil 3.117 22 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	140
Şekil 3.118 22 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	140
Şekil 3.119 23a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları	141
Şekil 3.120 23d polimerinin ¹ H NMR spektrumu	142
Şekil 3.121 23d polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	142
Şekil 3.122 23a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları	143
Şekil 3.123 23a-d polimerlerinin CV grafikleri.....	144
Şekil 3.124 23d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	145
Şekil 3.125 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	145
Şekil 3.126 23a-d polimerlerinin TGA termogramları	146
Şekil 3.127 23a-d polimerlerinin XRD difraktogramları.....	146
Şekil 3.128 a)23a, b)23b, c)23c, d)23d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları	147
Şekil 3.129 24 polimerinin ¹ H NMR spektrumu	148
Şekil 3.130 24 polimerinin ¹³ C NMR spektrumu	148
Şekil 3.131 24 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	149
Şekil 3.132 25a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları	150
Şekil 3.133 25d polimerinin ¹ H NMR spektrumu	151
Şekil 3.134 25d polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.....	151
Şekil 3.135 25a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları	152
Şekil 3.136 25a-d polimerlerinin CV grafikleri.....	153
Şekil 3.137 25d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği.....	154
Şekil 3.138 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği.....	154
Şekil 3.139 25a-d polimerlerinin TGA termogramları	155
Şekil 3.140 25a-d aşılı polimerlerinin XRD difraktogramları	155
Şekil 3.141 a)25a, b)25b, c)25c, d)25d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları	156
Şekil 4.1 Polibis(pirolil)fosfazen ve elektropolimerizasyonu sonucu elde edilmesi muhtemel iletken polimer.	159
Şekil 4.2 Değişen asit süstitüe gruba göre PEDOT ve PPy aşılanmış polimerlerin TGA termogramları.....	160
Şekil 4.3 Değişen asit süstitüe gruba göre PEDOT ve PPy aşılanmış polimerlerin DC iletkenlik grafikleri.....	161
Şekil 4.4 PEDOT ve PPy aşılanmış polimerlerin UV-Vis spektrumları	162

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Konjuge polimerlerin iletkenlik sınırları	9
Çizelge 3.1 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.....	45
Çizelge 3.1 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler (devamı)	46
Çizelge 3.2 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar	46
Çizelge 3.2 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar (devamı).....	47
Çizelge 3.3 6a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	54
Çizelge 3.4 9a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	57
Çizelge 3.5 12a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	60
Çizelge 3.6 14a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	61
Çizelge 3.7 17a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	64
Çizelge 3.8 20a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	66
Çizelge 3.9 23a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	69
Çizelge 3.10 25a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları	71
Çizelge 3.11 6a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	82
Çizelge 3.12 9a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	93
Çizelge 3.13 12a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	103
Çizelge 3.14 14a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	111
Çizelge 3.15 17a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	122
Çizelge 3.16 20a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	133
Çizelge 3.17 23a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	143
Çizelge 3.18 25a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri.....	152

İLETKEN POLİMER AŞILANMIŞ POLİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Elif Büşra ÇELEBİ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

Maddeler elektriksel iletkenlik özelliklerine göre sınıflandırıldığında iletken, yalıtkan ve yarı iletken olmak üzere üç ana grupta incelenebilir. Gelişen teknoloji ve artan enerji ihtiyacı elektriksel iletkenlik bakımından iletken veya yarı iletken yeni malzemelerin geliştirilmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Örneğin; bir güneş pilinde veya OLED’de elektrot malzemesi ışığı geçirirken aynı zamanda elektriksel olarak iletken olmalıdır. İletken polimerlerin iletkenlikleri, yarı iletken ile metalik iletkenlik arasında değişmektedir. Yarı iletken polimerler transistör, sensör, elektrokromik ayna, radar kamuflaj, elektrostatik ambalaj malzemesi gibi birçok teknolojik uygulama alanı açısından oldukça önemlidir.

Günümüz teknolojisinde yarı iletken malzemeler genellikle silikon esaslı olup yüksek saflıkta silikon’un temiz odalarda özel üretim yöntemleri ile işlenmesi sonucu hazırlanır ve maliyetleri yüksektir. İnorganik silikona alternatif olarak geliştirilen iletken polimerlerin üretim prosesleri ise kısmen daha kolaydır. Teknolojik uygulamaya sahip iletken polimerlerin en başlıcaları; poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) olarak sıralanabilir. PEDOT, PPy ve PANI nispeten ucuz, havada kararlı, elektriksel iletkenliklerinin geniş bir aralıkta ayarlanabilir olması ve kolay sentezlenebilmeleri bakımından hem bilimsel çevrelerce oldukça çok çalışılmış hem de teknolojik uygulamada yerini alabilmesi için birçok çalışma büyük bir hızla devam etmektedir. Elektriksel iletken bu polimerlerin ileri teknoloji uygulamalarında karşılaşılan temel sorun ise, çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı çözücülerden, termoset oldukları için de sıcaklıkla işlenebilmeleri mümkün olmadığı için yüksek maliyetli sistemlere ihtiyaç duyulmasıdır. Bu açıdan bakıldığında PEDOT, PPy ve PANI

gibi iletken polimerlerin yeterli mekanik özelliklere sahip, kolay işlenebilir türevlerinin geliştirilmesi teknolojik uygulama problemlerinin giderilmesi açısından çok önemlidir.

Bu tez kapsamında termal ve oksidatif olarak kararlı olduğu bilinen, fiziksel ve kimyasal özellikleri sübtitüe edilen gruba göre kolaylıkla ayarlanabilen, inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturan sülfonik ve fosfonik asit sübtitüe polifosfazenler üzerine tiyofen ve pirol grupları sübtitüe edilerek iletken polimer monomeri taşıyan yeni polifosfazenler sentezlendi. Bu yeni polimerlerin sulu çözeltileri üzerine 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve pirol monomerleri değişik oranlarda ilave edilerek kimyasal oksidasyon yöntemi ile polimerizasyonları gerçekleştirildi. Böylelikle PEDOT ve PPy aşılınmış, kendi kendini katkılaman yeni iletken polifosfazen türevleri hazırlandı. Elde edilen polimerler saflaştırıldıktan sonra yapıları spektroskopik teknikler ile aydınlatıldı, termal, elektrokimyasal, yüzey ve iletkenlik özellikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Graft Polimer, PEDOT, Polipirol, Polifosfazen, İletken polimer



**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING
POLYMER GRAFTED POLYPHOSPHAZENES**

Elif Büşra ÇELEBİ

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN

Co-Adviser: Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

Substances can be classified in three main groups according to their electrical conductivity; conductor, insulator and semiconductor. Evolving technology and increasing energy demand forces industry to develop new materials that have metallic or semiconducting properties for application. For example, in a solar cell or in an OLED electrode material must be electrically conductive while providing sufficient light transparency. Electrical conductivity of polymers can find applications to process such as transistors, sensors, electrochromic mirrors, radar camouflage, electrostatic packaging materials.

Today's silicon-based semiconductor technology requires high-purity silicon, special production methods in clean rooms to process successful devices. Therefore, the processing of silicon-based devices is not easy and cheap. As an alternative to this technology the materials developed based on conducting polymers is relatively easy. PEDOT, PPy and PANI are the most attractive and studied types of the conducting polymers due to the stability, high electrical conductivity and easy preparation procedures. Regarding both the scientific community and industry a lot of work take place in the technological applications and continues at a great pace. The main problems encountered in high-tech applications of PEDOT, PPy and PANI are insolubility or infusibility and low mechanical properties. Several attempts have been considered to increase solubility and thus make them process-able. In this respect, development of new types of PEDOT, PPy and PANI polymers that can provide sufficient mechanical properties, solubility, electrical conductivity are very important to overcome the problems

encountered during the processing and thus technological applications.

Polyphosphazenes are an important class of inorganic polymers that are known to be thermally and oxidatively stable and the physical and chemical properties of the polymers can be fine-tuned according to the substituted group. The scope of this thesis is to constitute the superior properties of polyphosphazenes with 3,4-ethylenedioxythiophen (EDOT) and pyrrole. The thiophene, pyrrole and acid (sulfonic and phosphonic acid) group bearing novel polyphosphazenes are synthesized and then polymerised via chemical oxidation to yield PEDOT and PPy grafted polyphosphazenes. After purification of the obtained polymers, structures of these novel polymers characterised by spectroscopic techniques. Thermal, electrochemical, surface and conductivity properties of the new polymers are investigated.

Keywords: Graft polymer, PEDOT, Polypyrrole, Polyphosphazene, Conductive polymer



1.1 Literatür Özeti

İlk polimerik iletkenlik 1963 yılında Weiss ve arkadaşlarının polipirol (PPy) üzerinde yaptığı araştırmalarda ortaya konulmuştur [1]. Bununla birlikte 1977 yılında Shirakawa ve grubunun halojen buharına tutulan poliasetilenin (PA) iletken özellik gösterdiğini tesadüfen keşfetmesine kadar genellikle organik polimerler elektriksel izolatörler olarak düşünülmüş ve uygulamaları da daha çok bu özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır [2]. Polimerlerin iletken özellik gösterdiğinin keşfi oldukça büyük ilgi uyandırmış ve 2000 NOBEL Kimya Ödülü iletken polimerler üzerinde yaptıkları çalışmalardan dolayı A.J. Heeger, A. MacDiarmid ve H. Shirakawa tarafından paylaşılmıştır [3]. Polianilin (PANI), Polipirol (PPy) ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) diğer iletken polimerlere göre daha kararlı olduklarından en çok çalışılan iletken polimerlerdir. Bu polimerlerde iletkenlik basit bir anlatımla; konjugasyon ile sisteme delokalize olmuş elektronların polimer zinciri boyunca hareket edebilmeleri ile, sisteme elektron ilavesi (n-doping) veya sistemdeki elektronların uzaklaştırılması (p-doping) ile sistemin yapısına, dopant türüne ve miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenlik veya yarı iletkenlik özellik göstermeleri şeklinde açıklanabilir [4].

Elektriksel iletken polimerlerin keşfedilmesiyle birlikte gelişen teknoloji bu polimerlerin metallik veya yarı iletkenler yerine kullanılabilme, korozyona dayanıklı olmaları, metallerde olmayan optik özellikleri gibi birçok avantajları birlikte getirmiş ve elektronik uygulamalarında iletken polimerler üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça hız kazanmıştır [5]. İletken polimerlerin ileri teknolojik uygulamalarında karşılaşılan en büyük problemlerden biri çözünürlüklerinin az olması ve genellikle termoset özellikte olduklarından ısı işleme tabi tutularak işlenmelerinin termoplastik polimerlere göre çok

daha zor olmasıdır [6]. PANI, PEDOT ve PPy polimerlerinin uzun alkil zinciri süstitüe türevleri çözünür veya çözücülerde dağılabilir olmalarına rağmen, süstitüe edilen alkil grupları iletkenlikte azalmaya, kararlılığın azalmasına ve sentez problemlerine neden olmaktadır [7-9]. PANI üzerine etilenglikol süstitüsyonu yüksek iletkenlik ve polar çözücülerde çözünürlük sağlamakla birlikte yüksek iletkenlik için organik sülfonik asit türevlerinin dopant olarak ilave edilmesi ve mekanik özelliklerin geliştirilebilmesi için başka polimerler ile blend edilmesi gerekmektedir [10]. Nitekim, PT türevi olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) ile polistirensülfonik asit'in (PEDOT:PSS) kompozitlerinin suda dağıtılarak (dispers) elde edilen filmlerinin güneş pili, elektrokromik pencereler gibi bir çok teknolojik uygulamada kullanılabilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır [11].

İletken polimerlerin kolay uygulanabilir olması bakımından hem mekanik özelliklerini geliştirmek hem de çözünebilir hale getirilirken iletkenlik özelliklerinin korunabilmesi için bu polimerlerin başka organik polimerler ile kopolimerleştirilmesi veya yeterli mekanik özelliklere sahip olduğu bilinen polimerler üzerine aşılması, çözüme yönelik bir yaklaşım olarak düşünülebilir [12], [13]. PPy aşılansmış polistiren (PS) kopolimerleri elektrokimyasal yöntemle sentezlenerek iletkenliği 0.4-50 S/cm olarak tespit edilmiş ve iletkenliğin PPy graft edilen monomer birimi oranına bağılı olarak değıştiğı gösterilmiştir [12]. PPy veya poli(3-alkilpirol) aşılansmış polimetilmetakrilat (PMMA) kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiştir ve iletkenliklerinin 10^{-3} S/cm seviyesinde olduğu görülmüştür [14]. PMMA üzerindeki pirol ve tiyofen gruplarının elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilen PT ve PPy aşılansmış PMMA türevleri konusunda yapılan çalışmalarda elde edilen polimerlerin p-toluensülfonik asit (PTSA) veya tetrabütülamonyumtetrafuloroborat (TBAFB) ile dop edilmiş kompozitlerinin 10^{-1} S/cm civarında iletkenlik gösterdiği tespit edilmiştir [13], [15], [16]. Bu çalışmalarda PT ve PPy, PMMA veya PS üzerine sentetik anlamda başarılı bir şekilde aşılansmasına rağmen monomer dönüşüm oranı ve iletkenlik düşük olmakla birlikte sisteme bir dopant ilavesi gereklidir. PANI aşılansmış polistirensülfonik asit (PSSA) polimerlerinin içsel olarak elektriksel iletkenlik gösterdiği, fakat yeterli mekanik özellikte olmadığından perfluorosülfonik asit (PFSA) membran ile desteklenmiş kompozit polimerlerin organik elektronik uygulamalarında deşik enjeksiyon/ekstraksiyon tabakaları olarak kullanılabilceğı gösterilmiştir [17]. OLED, elektrokromik aygıtlar, sensörler ve güneş pilleri gibi teknolojik aygıtların yapımında kullanılabilcecek, kolay işlenebilen, yüksek iletkenlik, termal ve oksidatif kararlılık ve ışık spektrumunun geniş bir bandında yüksek

ışık geçirebilme özelliğine sahip polimerlerin araştırma ve geliştirme çalışmaları büyük bir ilgi ve hızla devam etmektedir [18].

Polifosfazenler inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturur [19]. Ana zincirlerinde birbirini takip eden P ve N atomları bulunduran polifosfazenler üzerindeki fosfor atomları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından termosetlerden elastomere, suda çözünen polimerlerden hidrofobik polimerlere kadar değişen, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [20]. Bunun yanında fenol ve etilenglikol türevi polifosfazenler yüksek termal kararlılık, oksidatif koşullara dayanıklılık, organik çözücülerde çözünebilirlik ve kolay film oluşturabilme özelliğine sahip mükemmel polimerler olarak sınıflandırılabilir [21]. Polifosfazenler'in elektriksel iletkenlikleri üzerine yapılan literatüre girmiş bir çalışma yoktur. Bununla birlikte etilenglikol türevi polifosfazenlerin (MEEP) lityum iyon bataryalarda polimer elektrolit, yakıt hücrelerinde katalizör bağlayıcı ve gaz difüzyon tabakası, güneş pillerinde elektrolit olarak kullanımı konusunda birçok çalışma büyük ilgi uyandırmıştır [20], [22], [23]. Sülfonik ve fosfonik asit süstitüe poliariloksifosfazenlerin yakıt hücrelerinde polimer elektrolit membran olarak kullanımı alanında yapılan çalışmalar, mevcut PFSA (Nafion, Aciplex, Dow membran vb.) göre çok düşük yakıt geçirgenliği, yüksek termal kararlılığı ve iyi proton iletkenlik özelliklerinden dolayı alternatif membranlar olarak geliştirilmesi ve yüksek sıcaklıkta çalışabilen polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde (PEMFC) kullanılabilir olması bakımından büyük bir ilgi ve hızla devam etmektedir [24-26].

1.2 Tezin Amacı

Elektriksel iletken polimerlerin ileri teknolojik ve katma değeri yüksek cihazların yapımında kullanımı konusunda araştırma geliştirme faaliyetleri büyük bir hızla devam etmektedir. Bu tip iletken malzemeler metalik iletken veya yarı iletken inorganik malzemelere göre birçok önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu tez kapsamında, elektriksel olarak iletken olduğu bilinen fakat yeterli mekanik ve çözünebilirlik özellikleri gösteremediklerinden dolayı, güneş pili (Solar Cell, SC), organik ışık yayan diyot (Organic Light Emitting Diode, OLED), elektro kromik ayna (ECM), organik ince film transistör (Organic Thin Film Transistor, OTFT) ve süper kapasitör gibi birçok ileri teknoloji alanında kullanılmalarında problemlerle karşılaşılan PEDOT ve polipirol polimerlerinin polifosfazen zinciri üzerine aşılmasyla; çözünebilir, çözünebilir film

oluşturabilen ve elektriksel iletkenliğe sahip yeni polimerlerin sentezi, yüzey, termal, elektrokimyasal ve iletkenlik özelliklerinin incelenmesi amaçlandı.

Teze konu olan iletken polimerler ile asidik grup süstitüe polifosfazenler konusunda ilk çalışmalar bu tez ile literatüre kazandırıldı. Polifosfazenlerin sentez yöntemleri organik polimerlerin sentez yöntemlerinden farklılık gösterdiği için iletken polimer aşılınmış polifosfazen türevlerinin sentezlenebilmesi için yeni sentetik stratejilerin de geliştirildiği bu tezden elde edilen sonuçlar, bu alanda yapılacak bilimsel araştırmalara ışık tutacaktır. Tez kapsamında elde edilen yeni iletken polimerler, çözünür olduklarından katma değeri yüksek cihazlar yapımında kullanılabilereği düşünülmektedir. Bu cihazların tasarımı ve yapımı ise ayrı bir araştırma konusudur. Dolayısıyla bu tezden elde edilen polimerlerin kullanıldığı yeni bilimsel çalışmaların ortaya çıkacağı düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında sentezlenen polimerler; yüksek termal kararlılığa sahip, yüzey özellikleri seçilen gruba göre ayarlanabilen, çözültiden ince filmleri hazırlanabilen ve organik polimerlere göre iyi mekanik özellikler gösterdiği bilinen polifosfazenlerin üstün özelliklerinin PEDOT ve PPy iletken polimerlerinin çözünürlük, iletkenlik, yüzey ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılması temeline dayanmaktadır. Sentezlenen polimerlerin PEDOT ve PPy aşılınmış türevlerinin termal, yüzey, elektrokimyasal ve elektriksel iletkenlik özellikleri de tez kapsamında araştırıldı.

1.3 Hipotez

OLED, ECM, OTFT, SC gibi birçok ileri teknolojik ve katma değeri yüksek cihazın yapımında kullanılan iletken polimerlerin çözünür ve ısı ile işlenebilir olmaması, teknolojik olarak kullanımını kısıtlamakta ve bu tür cihazların maliyetini artırmaktadır. İletken polimerlerin, bu tür teknolojik cihazlar başta olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılabilmesi için çözünür veya termal olarak işlenebilir hale getirilmesi gereklidir. Literatürde bu amaç için genellikle iletken polimerler yalıtkan bir polimer ile harmanlanarak kullanılmaktadır. Ancak bu işlemde yüksek iletken polimer oranında, faz ayrımı sorunları ortaya çıkmakta ve uygulama açısından yeterli özellikte malzemeler elde edilememektedir. Bu durumda sorunun çözümü için, iletken polimerlerin başka polimerler üzerine aşılınması iyi bir çözüm olabilir. Literatürde iletken polimer aşılınmış organik polimerler için yalnızca birkaç çalışma bulunmakta ve hazırlanan malzemeler zorlu sentez yöntemleri ile elde edilmektedir. Dolayısıyla iletken polimer aşılınmış yeni

kopolimerlerin kolaylıkla sentezlenebilmesi ve amaca uygun iletken malzemelerin hazırlanabilmesi için seçilen ana polimerin sağlaması gereken çeşitli özellikler vardır. Bunlardan bazıları; i) iyi çözünürlük, ii) iletken polimerin kolay aşılabilmesine izin vermesi, iii) yeterli miktarda dopant grubu sağlayabilmesi, iv) termal ve oksidatif koşullara dayanıklı olması, v) görünür bölgede ışık geçirebilmesi ve vi) fiziksel özelliklerinin iletken polimere göre ince-ayar (fine-tune) edilebilmesi olarak sayılabilir. Polifosfazenler, bu özelliklerin hepsini karşılamanın yanında sentez yöntemi olarak da organik polimerlerden ayrılır. Organik polimerlerde genellikle istenen monomer sentezlendikten sonra seçilen polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edilir. Diğer yandan polifosfazenler, genel olarak heksaklorosiklofosfazenin halka açılma polimerizasyonu sonucu elde edilen polidiklorofosfazen (PDCF) polimeri üzerindeki klor atomlarının istenen özelliği taşıyan fonksiyonel grup ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yoluyla sentezlenir. İletken polimerler ise, genellikle kuvvetli oksidatif şartlar altında sentezlenir ve bu reaksiyonlar sırasında ana polimer omurgası reaksiyona girmemeli veya bozunmamalıdır. Dolayısıyla, polifosfazenler üzerine iletken polimer aşılama veya polifosfazen omurgası üzerinde iletken polimer aşılı kolları inşa etmek sentetik açıdan organik polimerlere göre hem daha kolay hem de yan reaksiyonların oluşumunu önlemek açısından daha avantajlıdır. Böylelikle, iletken polimerlerin ileri teknolojik cihazların kullanımındaki engellerden biri ortadan kaldırılabilir.

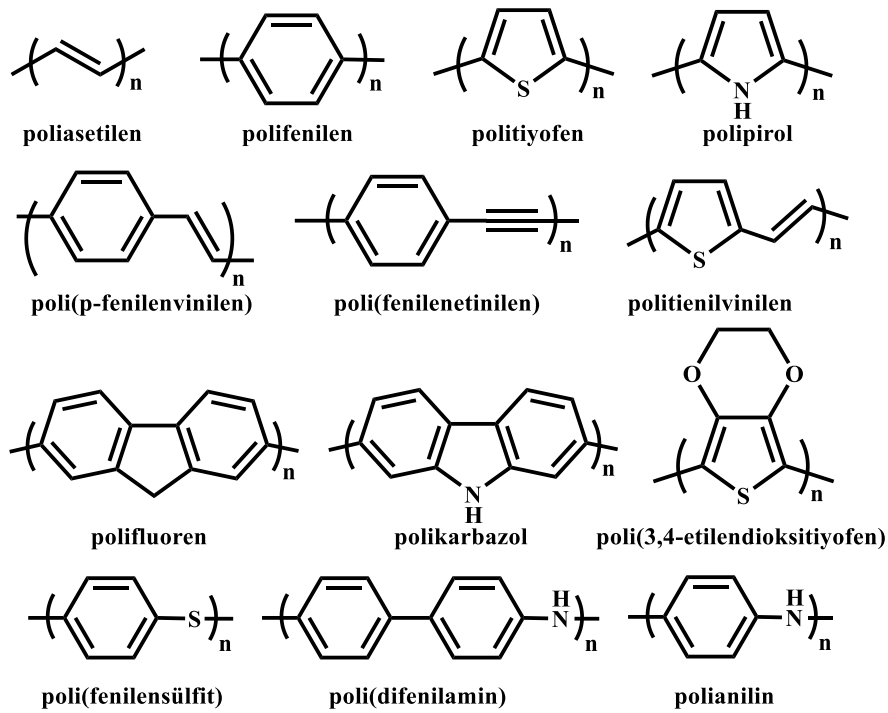
2.1 Konjuge İletken Polimerler

2.1.1 Konjuge Polimerlerin Ana Aileleri

Genellikle metallerin elektronik, manyetik, elektriksel ve optik özelliklerine sahip polimerik malzemeler, iletken polimerler olarak adlandırılır. 1977'de MacDiarmid ve arkadaşları tarafından keşfedilen poliasetilen, Br_2 , I_2 veya AsF_5 ile katılanması yoluyla metal iletkenliği kazanabildiğinden, iletken polimerler birçok araştırmacı için öncelikli bir araştırma alanı olmuştur. Bu araştırmalarda, poli(p-fenilen) (PPP) [27], politiyofen (PT) [28], polipirol (PPy) [29], polianilin (PANI) [30], [31] gibi birçok aromatik konjuge polimerler incelenmiştir. İletken polimer alanında yapılan çalışmalar, bu polimerlerin endüstriyel gelişimini desteklemiş ve kimya, fizik ve malzeme bilimi konularında temel bir düzeyde bilgi birikiminin oluşmasını sağlamıştır. Diğer yandan kimyasal yapısı gereği, iyon veya proton taşıyan yani elektrolit özellikli polimerler de iletken polimer olarak düşünülür. Ancak bu polimerler elektrik akımı iletimini iyon veya proton taşınımı sonucu sağladıkları için genellikle bu konu kapsamında değerlendirilmez. İletken polimerlerden kasıt zincir üzerinde elektron akışını, yani elektrik akımını elektron taşınımı yoluyla sağlayan, konjuge polimerlerdir.

Günümüzde, Bayer tarafından ticari olarak üretilen poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) [32-35] gibi yukarıda verilen ana konjuge polimer yapılarından türetilen birçok konjuge iletken polimer sentezlenmiştir (Şekil 2.1). PEDOT yüksek iletkenlik (300 S/cm), film haline getirilebilme, şeffaflık ve oksitlenmiş durumda yüksek kararlılık gibi birtakım eşsiz özellikler gösterir [33-36]. PEDOT, nötr durumda koyu mavi olmasına karşın oksitlenmiş halinde açık gökyüzü mavisi rengindedir ve bu nedenle elektrokromik

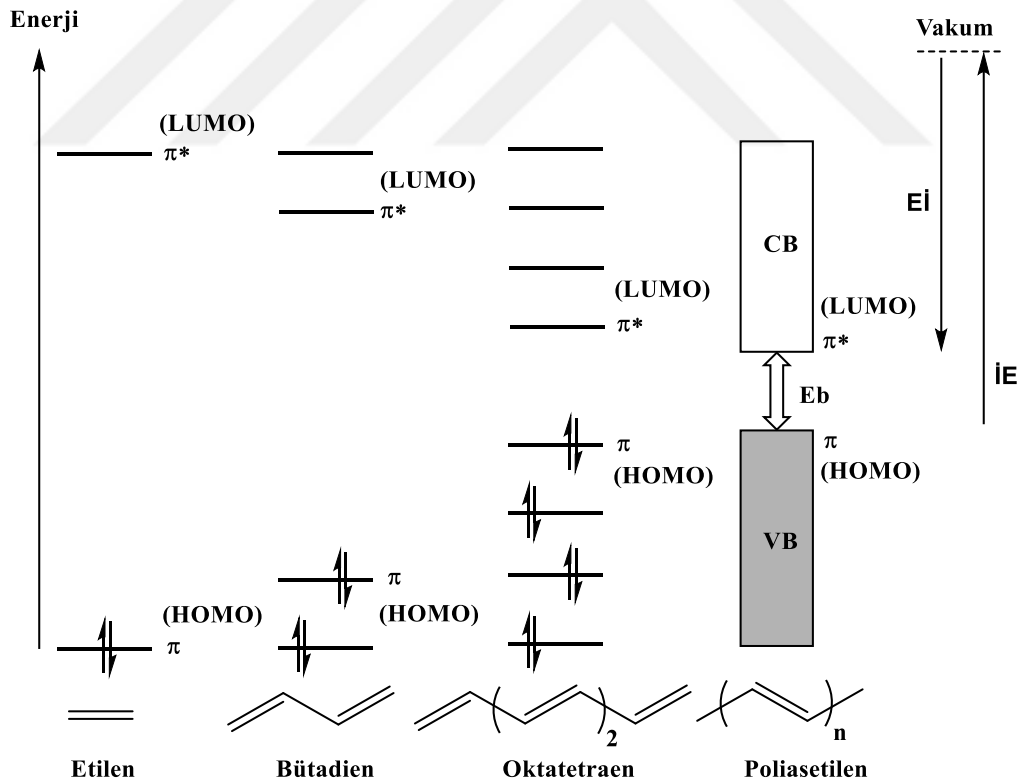
cihazlar için mükemmel bir materyaldir. Konjuge polimerler alanındaki bir diğer gelişme, Friend ve arkadaşları tarafından, 1990'da katkılanmamış durumdaki poli(p-fenilenvinilen)'in (PPV) elektrolüminesans özelliğinin keşfedilmesidir [37]. Bu polimerden hazırlanan elektrolüminesans diyotlar, yeşil renkte bir emisyon yapmaktaydı. Bu gelişme 1991'de, poli(9,9'-di-n-hekzilfluoren)'den ilk mavi ışık yayan PLED'in üretimini sağladı [38]. Poliasetilen sentezi, toluen veya n-hekzadekan içerisinde çözünen bir Ziegler-Natta katalizörü üzerinden asetilen buharı geçirerek yapılır [39]. Ancak reaksiyon ortamı oksijen ve nemden iyi bir şekilde korunmalıdır. Çünkü, elde edilen polimer havada hızla bozunur. Bununla birlikte, iyot-katkılı poliasetilenin molekül ağırlığı ve zincir büyüklüğü havaya açık ortam koşullarında bir günden az bir sürede başlangıç değerinin yarısına kadar düşer [40]. Poliasetilenin kararsızlığının aksine, polipirol ve polianilin hava ortamında kararlı filmler vermek üzere elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilir [29], [41], [42]. Diğer yandan, polianilin ve polipirol yine kararlı ve toz formunda $FeCl_3$ ve $(NH_4)_2S_2O_8$ gibi yükseltgeyiciler kullanılarak kimyasal oksidasyon yöntemi ile sulu çözelti içerisinde sentezlenebilir [43-45]. Dolayısıyla hem polianilin hem de polipirol, poliasetilene göre nispeten yüksek iletkenliğe sahiptir ve havada karalıdır. Son yıllarda iletken polimerler konusundaki araştırmalar, poliasetilen yerine daha gelişmiş bir kararlılık sunan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi yakın zamanda sentezlenmiş elektroaktif polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 2.1 Genel konjuge iletken polimer yapıları

2.1.2 Konjuge Polimerlerin Elektronik Yapısı

Konjuge polimerlerin çoğu, elektronların polimer iskeleti boyunca delokalizasyona girmesine izin veren düzenli şekilde sıralanmış ardışık tekli ve çiftli bağlardan oluşur. Elektronik delokalizasyona yol açan π orbitallerinin sıralanması sistemin geometrisinden etkilenir. Bu π bağlı polimer sistemi düzlemsel bir yapıda olduğunda maksimum konjugasyon, düzlemsellikten sapma olması durumunda ise, konjugasyonun azalmasına neden olur. Bu sistemlerin elektronik yapısı, moleküler orbitallerin farklı seviyelerine, özellikle HOMO ve LUMO değerlerine bağlıdır. HOMO, en yüksek enerjili dolu molekül orbitali ve LUMO, en düşük enerjili boş moleküler orbital enerji seviyelerini temsil eder. Bu enerji farkı, basit moleküllerde π - π^* geçişine ve konjuge polimerlerde bant aralığına (E_b) karşılık gelir. Konjuge bir polimerin HOMO ve LUMO seviyeleri, konjugasyon derecesine yani monomer ünitelerinin sayısına bağlıdır. Tekrarlayan birim sayısı yeterince yüksek olduğunda, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, değerlik bandı (VB) ve iletim bandı (CB) olmak üzere iki gruba ayrılabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Artan konjugasyon ile bant boşluğunun şematik gösterimi

Tüm HOMO grubu birlikte değerlik bandını (VB) ve tüm LUMO iletim bandı (CB) oluşturmak üzere birleşir, bu iki seviye arasındaki enerji farkı bant aralığı veya yasak bant olarak adlandırılır. Konjuge polimerlerin opto-elektronik özelliklerini belirleyen E_b (enerji boşluğu) değeri ile karakterize edilir. Bu, katı haldeki (film) polimerin UV-vis spektrumundaki maksimum dalga boyundaki absorpsiyonundan tespit edilebilir. Bu enerji boşluğu aynı zamanda iyonlaşma enerjisi (I_E ; HOMO'dan bir elektron koparmak için gereken enerji) ve elektron ilgisi (E_I : LUMO'ya bir elektron yerleştirmek için gereken enerji) arasındaki fark olarak da tanımlanabilir. Bu modele göre, bir malzemenin elektronik yapısı ve dolayısıyla izolatörler ile yarıiletkenler arasında bir ayırım yapmak mümkündür. Buna göre;

a) içsel yarı iletkenlerin 0.2 eV ile 3.0 eV arasında değişen yasak bir bandı vardır. Yük taşıyıcıları termal ($T = 0^\circ\text{C}$), optik veya elektriksel uyarıya maruz bırakılmadığında, değerlik bandı tamamıyla doldurulur ve iletkenlik bandı boştur.

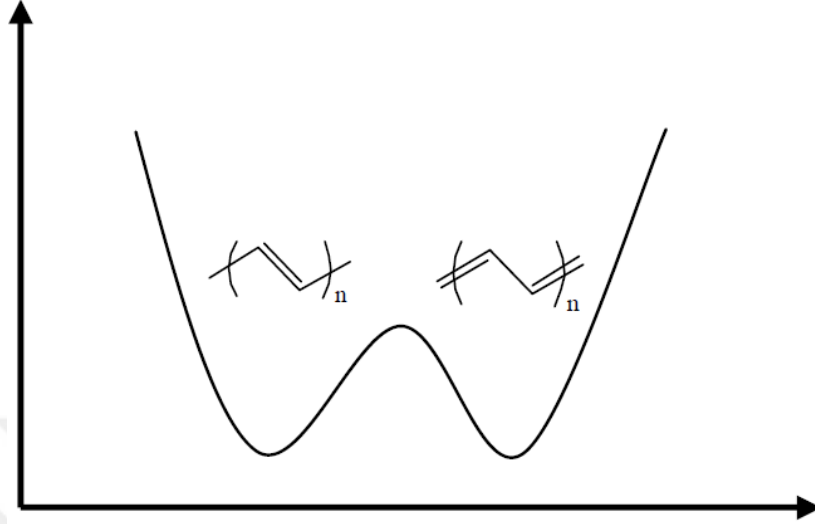
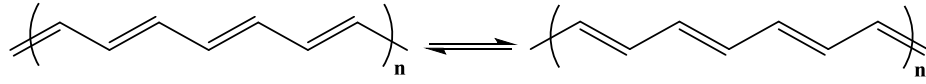
b) Yalıtkanlar yarı iletkenlerinkine benzer bant yapılarına sahiptir, ancak bir elektronun değerlik bandından iletim bandına geçişini sağlamak için bant aralığı çok yüksektir (4 eV'den yüksek).

Konjuge polimerler yalıtkanlar ve yarıiletkenler arasındaki sınırda bulunmaktadır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Konjuge polimerlerin iletkenlik sınırları

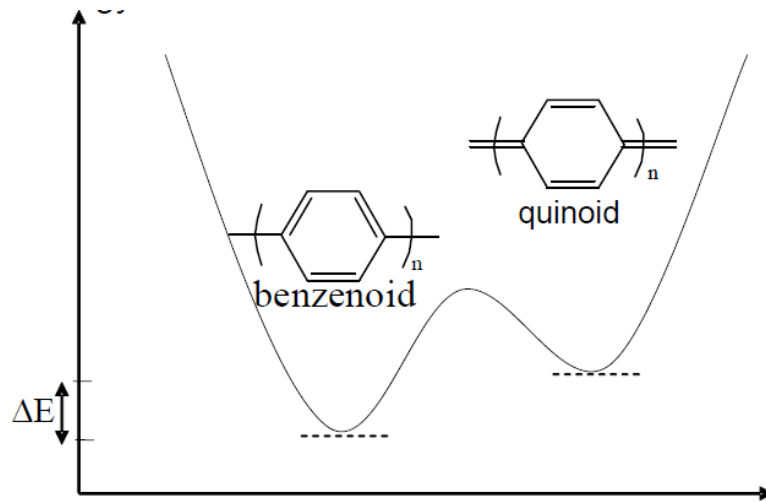
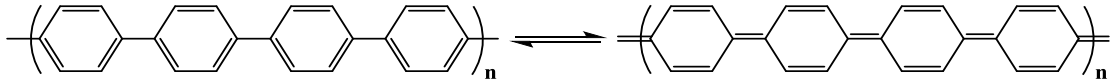
Konjuge Polimer	Bant Boşluğu (eV)
<i>trans</i> -poliasetilen (PA)	1.4-1.5 [46], [47]
Politiyofen (PT)	2.0-2.1 [48], [49]
Poli(<i>p</i> -fenilen) (PPP)	2.7 [50]
Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen) (PPV)	2.5 [51]
Polipirol (PPy)	3.2 [52]
Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	1.6 [53], [54]

Nötr iletken polimerlerin konjuge yapısı, doğal olarak iki elektronik aşırı duruma sahip olmalarını sağlar. Bunlardan ilki; termodinamik kararlılık açısından eşdeğer ve dejenere edilmiş temel yapısı olan bir sistemdir. Dejenere rezonans durumuna sahip tek iletken polimer *trans*-polisetilendir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Trans poliasetilenin dejenere formları ve bağıl enerji grafiği

Diğer durum ise; enerji farkı olan, iki rezonans formundan ortaya çıkar ve dejenere olmayan temel yapıları olan bir sistemdir. Konjüğe polimerlerin çoğunluğu iki rezonans formu sunar; benzenoid ve kinoid formları. Bu iki form, enerji bakımından eşdeğer değildir ve kinoid yapısı daha yüksek enerjiye sahiptir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Polianalinin rezonans yapıları ve bağıl enerji grafiği

2.1.3 İletken Polimerlerin Katkılanması

Polimerlerin optik özelliklerini metallerin iletkenlik özellikleri ile birleştirebilmek için, katkılama (doping) olarak bilinen bir işlemle yarı iletken bir polimer yapısı yüklü hale getirilebilir. Bu işlem, donör (n tipi doping) veya akseptör (p tipi doping) safsızlıkların polimer içerisine girmesi ile gerçekleşen yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarından oluşur. Bununla birlikte, iletken polimerlerin aksine, inorganik yarı iletkenlerin (Si, Ge, Ga, As vb.) her zaman geri döndürülebilir ve kolay kontrol edilebilen bir katkılama prosesine izin vermediğini belirtmek, iletken polimerlerin bu anlamda daha avantajlı malzemeler olması açısından önemlidir. Örneğin; p tipi (veya n tipi) bir kimyasal doping durumunda, nötr konjuge polimer, bir oksidant (veya indirgeyici ajan) etkisi ile bir poli katyon (veya poli anyon) haline dönüştürülür. Aynı zamanda, aşağıdaki örneklerde gösterildiği gibi, sistem yük dengesini sağlamak için bir karşıt iyon ile kompleks tuz oluşturur.

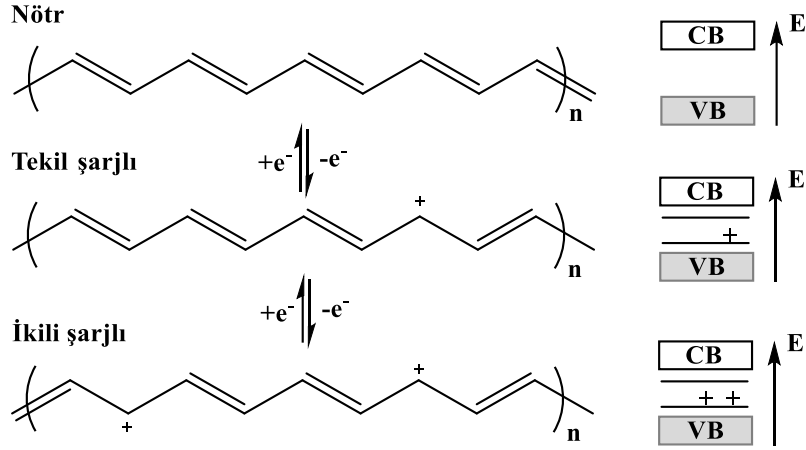
Katkılama işlemi sırasında konjuge polimer üzerindeki tekli ve çiftli bağların ardışık sıralaması yerel olarak değişerek şarj taşıyıcıların zincir üzerinde konumlanması sağlanır. Böylelikle yasaklanmış bantta veya diğer bir deyişle HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğu bölgesinde, boş orbitaller (elektron boşlukları, radikal katyonlar, deşikler) veya yarı dolu yeni lokal orbitaller oluşur. Bu şekilde oluşan yeni durum, polimerik zincirin temel durumunun dejenere olup olmadığına göre iki kategoride sınıflandırılabilir.

p-tipi katkılama: $(\pi\text{-polimer})_n + 3/2ny (I_2) \rightarrow [(\pi\text{-polimer})^{+y} (I_3^-)_y]_n$

n-tipi katkılama: $(\pi\text{-polimer})_n + [Na^+(C_{10}H_8)^{\cdot-}]_y \rightarrow [(Na^+)_y(\pi\text{-polimer})^{\cdot-}]_n + y (C_{10}H_8)^0$

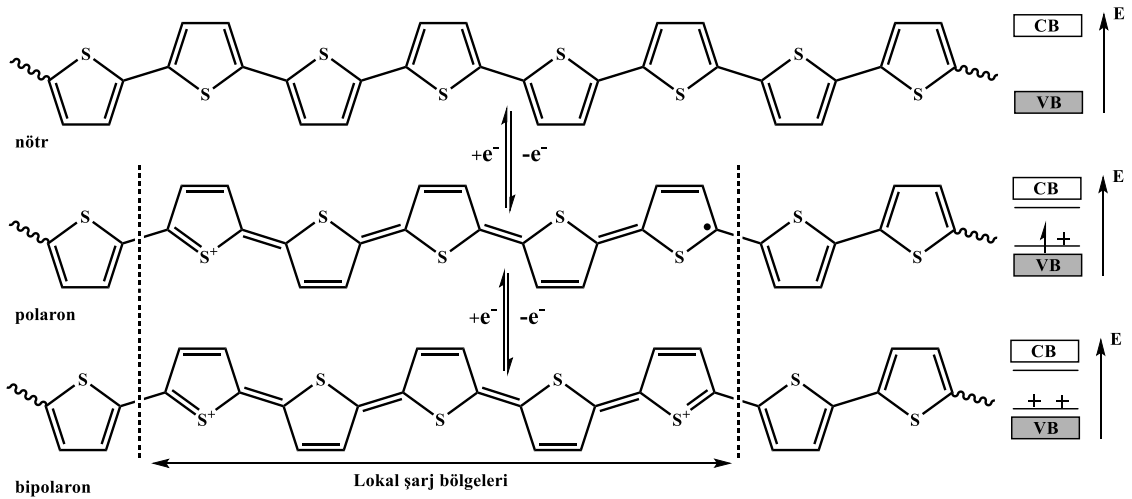
Soliton, kimya açısından, pozitif, negatif veya nötr radikal benzeri bir alan ve iki "yarı-sonsuz" konjuge zinciri ayıran basit konjuge poliasetilen sisteminde konformasyonel "çarpıklığa" karşılık gelir. Soliton, konjuge polimer zinciri içinde hareket halindedir ve poliasetilendeki yük taşıyıcıların solitonlar olduğu düşünülmektedir (Şekil 2.5).

trans-poliasetilenin dejenere olmuş temel durumları enerji olarak birbirinden farklı olmadığı için, katkılama sırasında oluşan yükler kolayca ayrılır. Bir soliton olarak adlandırılan yük taşıyıcı, dejenerasyon sonucu nispeten karardır ve polimer zinciri üzerinde böyle bir kusur oluşturarak şarj taşımak için gereken enerji nispeten azdır. Hesaplamalar, solitonların 15 karbon atomu üzerinde delokalize olduğunu göstermektedir [56].



Şekil 2.5 Trans poliasetilendeki yük taşıyıcılar

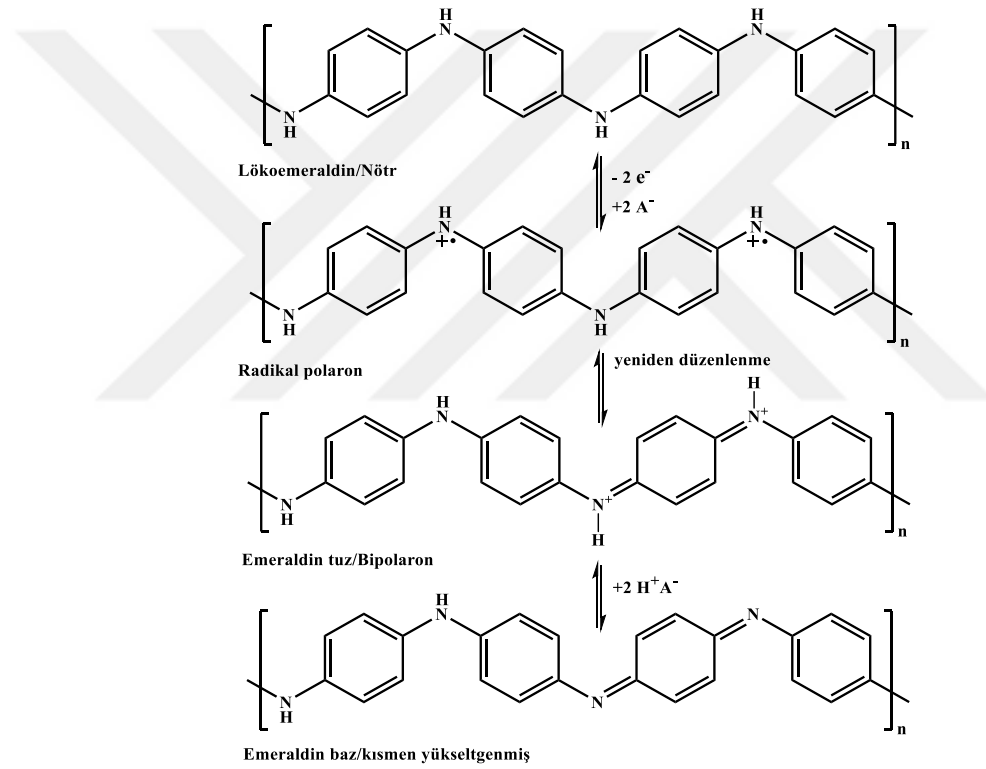
Diğer durum ise, polaronlar ve bipolaronlardır. İletken bir polimerin yükseltgenme veya indirgenmesi ile oluşan radikal iyonlara (pozitif veya negatif) polaron denir. Konjuge yapı üzerinde oluşturulan bu kusura eşlik eden yük, yalnızca polimer zinciri boyunca değil, aynı zamanda, zıplama (hopping) mekanizması ile komşu polimer zincirine de taşınabilir. Dolayısıyla bu radikal iyonlar, bağımsız bir tür olarak tanımlanır. Polaron türü yük taşıyıcıların, genellikle politiyofen gibi halkalı monomer birimlerinden oluşan konjuge polimerlerde mevcut olması beklenir (Şekil 2.6). Diğer yandan, böyle bir konjuge polimerden ikinci bir elektronun çıkarılması (veya katılmasının), bipolaron adı verilen, eşleşmemiş elektronsuz bir dikatyonik (veya anyonik) tür oluşumuna neden olduğu düşünülür.



Şekil 2.6 Nötr, polaron ve bipolaron formunda politiyofen yapıları

Bipolaronlar, radikal doğalarından dolayı iki polaronun dimerizasyonu ile de oluşabilir. Etkileşimleri en aza indirmek için bir bipolaron içindeki iki iyonun birbirinden izole

olması gerekir. Bu konuda yapılan son çalışmalar, bipolaron türü bir şarj taşıyıcısı stabilize etmek için en az beş halkaya ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir [56], [57]. Konjuge polimerin yükseltgenmesi veya indirgenmesinin kimyasal veya elektrokimyasal yollarla sağlanması ile nötr, polaronik ve bipolaronik türlerin birbirlerine dönüşümü mümkündür. PANI ve PPy gibi bazik atomlara sahip konjuge polimerlerin kimyasal katkılanma mekanizması daha karmaşıktır [58], [59]. Örneğin, PANI'nin lökoemeraldin formu, radikal katyon (polaron) oluşumunu sağlayacak şekilde yükseltgen katkılanırken, emeraldin baz formu, asit veya baz ile protonlanarak emeraldin tuz (bipolaron) formunu verebilir. Ayrıca emeraldin tuzunda dahili yükün yeniden dağıtılması da polaron formunu verir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Nötr, polaron ve bipolaron formunda polianilin yapıları

Sonuç olarak, bu polimerler içinde yük taşıyıcılar (Soliton, Polaron, Bipolaron) elektron yani elektrik akımı taşınımını sağlar. Yüksek katkılama oranı ile, polaronik ve/veya bipolaronik durumların çeşitliliği oluşur ve böylece yükler polimerik zincir boyunca oluşan kusurlu bölgeler sayesinde serbestçe hareket edebilir.

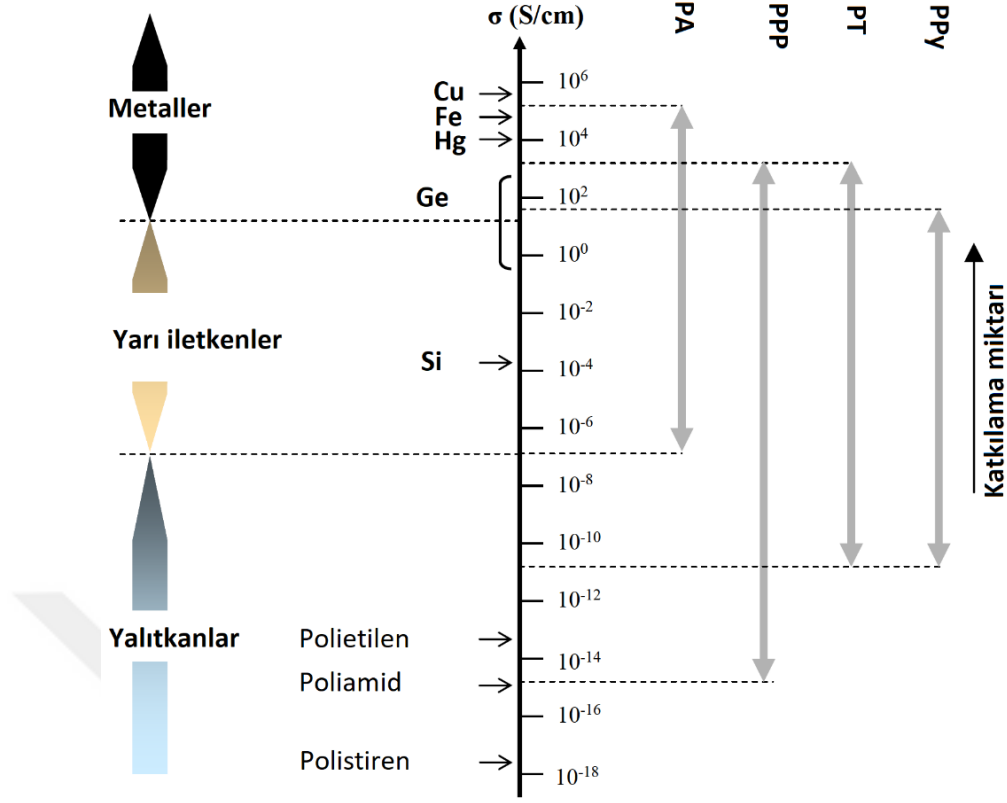
2.1.4 Konjuge Polimerlerin Elektriksel İletkenlikleri

Konjuge polimerlerin iletkenliği tipik olarak metallerin iletkenliğinden yaklaşık on kat düşük olmasına rağmen, bu malzemelerin iletken ve yalıtkan formları arasında kolaylıkla geçiş sağlanabilmesi birçok benzersiz uygulama alanlarının ortaya çıkmasına yol açmıştır. Elektriksel iletkenlik (σ), öz direncin (ρ) matematiksel olarak tersidir. Herhangi bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddeden yapılmış cismin bilinen hacimdeki direncinin (R) ölçülmesiyle belirlenir. Örneğin; L uzunluğunda ve A kesit alanlı bir cismin iletkenliği;

$$\sigma = 1 / \rho = L / (R \cdot A) \quad (2.1)$$

eşitliğinden hesaplanabilir.

Tipik olarak, konjuge polimerlerin elektriksel iletkenliği S/cm (Siemens/cm) cinsinden verilir. Film halinde ve pelletlerde, σ değerini ölçmek için hem iki hem de dört nokta prop teknikleri kullanılır [60]. Bazı konjuge polimerler, 10^5 S/cm gibi yüksek iletkenlik değerine ulaşabilir. Konjuge polimerler için elde edilen bu değerler; izlenen sentetik yöntemle, üretim tekniğine ve ölçüm yöntemine bağlı olarak değişir. Konjuge polimerler tipik olarak kısmen kristal haldedir [61-63]. Ancak amorf konjuge polimerler de mevcuttur [64-66]. Dolayısıyla, konjuge polimerlerin kristalin yapılarındaki bozulma (disorder) elektriksel iletkenliklerinde önemli bir rol oynar ve iletkenlik metal-izolatör geçişinden kaynaklanır [67]. Diğer yandan, bilinen konjuge polimerler içerisinde en yüksek iletkenliğe sahip olan polianilin'in iletkenliği sıcaklığa bağlıdır [68]. Dolayısıyla elektriksel iletkenlik, polimer omurgasında delokalize yüklerin yanısıra, elektronların bozulma kaynaklı lokalizasyonu ile sınırlandırılır. Bazı iletken polimerlerin nötr ve çeşitli katkılama ajanlarıyla elde edilen iletkenlikleri Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Maddelerin elektriksel iletkenlik değerlerine göre sınıflandırılması

Yukarıdaki bilgilerden anlaşılacağı üzere; iletken polimerlerin nispeten pahalı, işleme süreçleri zor olan inorganik yarı-iletken malzemelere alternatif bir kaynak olduğu açıktır. Ayrıca konjuge iletken polimerlerin ilginç opto-elektronik özelliklerinden dolayı; elektrolüminesans cihazlar, şarj edilebilir piller, sensörler, elektrokromik pencereler, fotovoltaiik cihazlar, fotodiyotlar gibi birçok yüksek teknoloji ürünü cihazın yapımı için mükemmel malzemelerdir. İletken polimerler arasında; polianilin, polipirol ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) nispeten yüksek iletkenliğe ve havada makul derecede kararlılığa sahiptir. Dolayısıyla, son yıllarda araştırmalar, bu üç iletken polimer üzerinde daha fazla yoğunlaşmıştır.

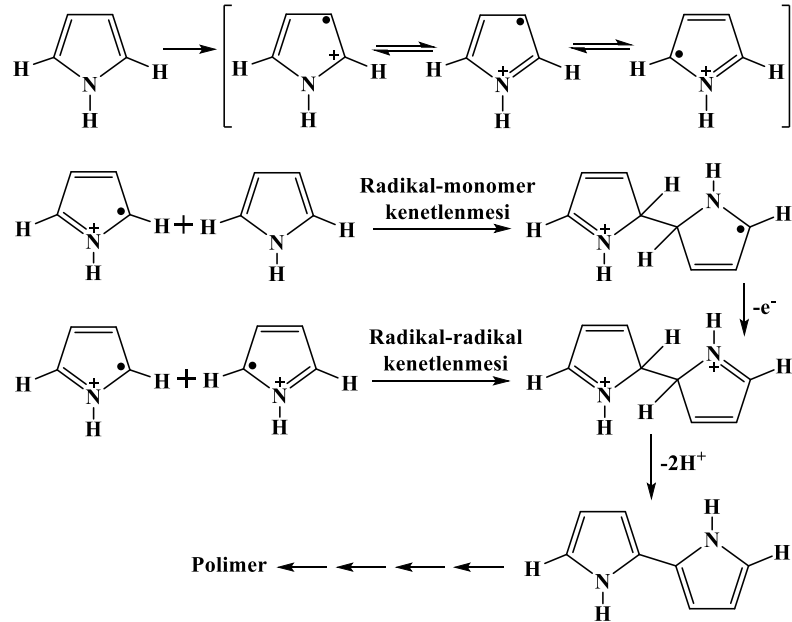
2.2 Polipirol

İletken polimerler arasında polipirol (PPy), yüksek elektrik iletkenliği ve havada kararlı oluşu nedeniyle ilgi çekmektedir. İlk polipirol 1916'da hidrojen peroksit varlığında pirolün kimyasal oksidasyonu ile hazırlanarak literatüre girmiştir [69]. Organik çözücüler içinde çözünmeyen bu ürün "pirol siyahı" olarak adlandırılmış ve amorf, siyah bir toz halinde elde edilmiştir. Polipirolün (PPy) diğer konjuge polimerlere göre avantajlarından biri, pirol monomerinin düşük oksidasyon potansiyelidir.

Ayrıca pirol, anilin ve bazı diğer iletken polimerlerde olduğu gibi bozduğunda toksik maddeler açığa çıkarmaz [70]. PPy, şarj edilebilir piller ve süperkapasitörler için elektrot ve katı elektrolit, elektromanyetik kalkanlar, sensörler, korozyona karşı koruyucu malzemeler, aktüatörler, elektrokromik cihazlar veya membranlar gibi birçok elektronik cihazın yapımında kullanılır. Polipirol, hem elektrokimyasal hem de kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilir.

2.2.1 Elektrokimyasal Sentez

PPy'nin ilk elektrokimyasal sentezi Dall'Olio tarafından 1968 yılında platin elektrotlar üzerinde iletkenliği 7.5 S/cm olan ince PPy filmler hazırlanması ile gerçekleştirilmiştir [71]. Kanazawa ve Diaz başta olmak üzere daha sonraki araştırmalarda 100 S/cm iletkenlik değerine sahip olan PPy ince filmlerinin elektrokimyasal olarak üretilmesi sağlanmıştır [29], [72], [73]. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması üç farklı rezonans hibriti bulunan bir pirol radikal katyonunun oluşumu ile başlar [74], [75]. Bu radikal katyon rezonans hallerinden herhangi biri daha sonra ikinci bir pirol monomeri veya radikal katyon ile dimer oluşturur. Bu dimerik ara ürün yükseltgenerek daha sonra diğer monomerik, oligomerik veya polimerik türlerle reaksiyona girerek polimerizasyon gerçekleşir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması

Reaksiyonun başlangıcında, polimerizasyon ancak monomerin yükseltgenmesi için yeterince yüksek bir oksidasyon potansiyeli ile mümkündür. Diğer yandan, sonraki

basamaklarda oligomerik radikal katyonları arasında kenetlenme olasılığı daha yüksektir. Çünkü; dimer, trimer ve oligomerler, monomere göre yük dağılımını daha kolay sağlayabilir ve daha kolay yükseltgenbilir [74], [75]. Sonuç olarak, PPy her zaman nötr halinden ziyade yükseltgenmiş formda elde edilir. Diğer pirol türevleri ve tiyofenler için de benzer bir mekanizma önerilmiştir [76], [77].

Elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy filmlerinin özellikleri; monomer konsantrasyonu, karşıt iyonun [78] ve elektrotların [79] türü, akım yoğunluğu ve çözücü gibi faktörlere bağlıdır [80-82].

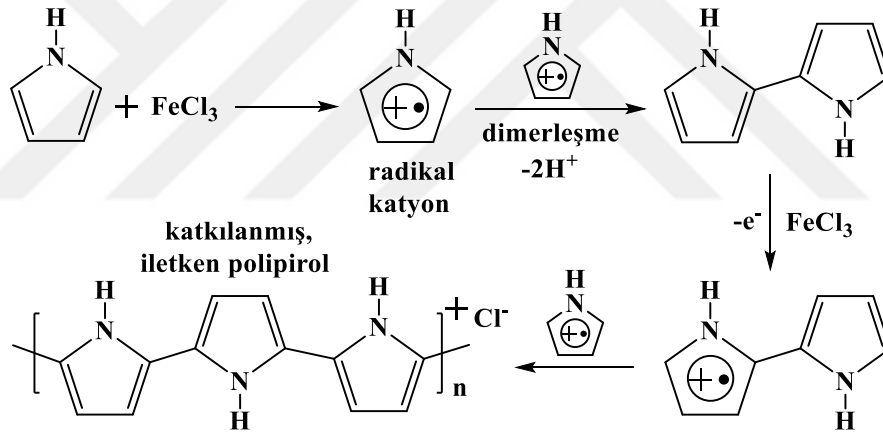
2.2.2 Kimyasal Sentez

Konjuge polimerlerin elektrokimyasal sentezi nötr pH'da, geniş bir karşıt iyon yelpazesi ve reaksiyonun oksitlenme potansiyeli üzerinde iyi bir kontrolle gerçekleştirilse de bu teknik, kullanılan elektrodun geometrik alanı ile sınırlıdır. Daha büyük miktarlarda konjuge polimer sentezlemek için kimyasal sentez gereklidir. Bu tür sentezlerin ilki, pirolün asidik ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenmesi ile gerçekleştirilmiştir [69]. Ne yazık ki, o zamanlarda bu tür polimerlerin iletkenlik özelliği bilinmediği için iletkenlik ölçümleri yapılmamıştır. 1970'lerde Cristofini ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaların ardından sadece 1980'lerin başında PPy'nin kimyasal sentezi yeniden incelenmeye başlanmıştır [83]. Son yirmi yılda optimize edilen sentez koşulları sayesinde 10^2 S/cm düzeyinde iletkenlik gösteren PPy tozlarının kimyasal olarak hazırlanması mümkün hale gelmiştir. PPy'nin kimyasal olarak sentezlenebileceği en önemli iki yöntem, çözülden [84] veya kimyasal buhar birikimi (CVD) metodudur [85-88]. CVD yönteminde, pirol ve yükseltgen reaktifi içeren çözelti veya reaktifin kendisi katı olarak reaktör içine konarak pirol buharının polimerleşmesi sağlanır.

Bununla birlikte, polipirolün çözelti içerisindeki kimyasal polimerizasyonu çok daha yaygındır. Pirolün kimyasal polimerizasyonu için geniş yelpazede yükseltgenler araştırılmış ve Fe^{3+} ile Cu^{2+} tuzlarının özellikle etkili olduğu bulunmuştur [44], [45], [83], [89-92]. Daha az yaygın olmakla birlikte, amonyum peroksidisülfat (APS) $(NH_4)_2S_2O_8$ gibi yükseltgenlerin kullanımı da mümkündür [93], [94]. Bununla birlikte, persülfat yukarıda belirtilen metal tuzlarından daha kuvvetli bir yükseltgen olduğundan [95], PPy omurgasının aşırı oksidasyonunun yanı sıra daha hızlı polimerizasyon oranları sağlamış fakat iletkenlikte azalma olduğu görülmüştür [96], [97]. Ancak, persülfat kullanılan

kimyasal polimerizasyonun kinetiği ve mekanizması çok ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Diğer yandan Fe^{2+} , Fe^{3+} veya Cu^{2+} geçiş metali tuzları ile H_2O_2 sistemi kullanılarak da polipirol sentezi gerçekleştirilmiştir. Buradaki avantaj, yalnızca az miktarda geçiş metalinin gerekli olmasıdır [98], [99].

Genies ve arkadaşları, $FeCl_3$ kullanarak suda gerçekleştirilen pirol polimerizasyon mekanizmasının elektrokimyasal polimerizasyon için önerilenle benzer şekilde olduğunu göstermiştir [77]. Bu mekanizma Bjorklund tarafından, UV-Vis spektroskopisi kullanılarak kimyasal oksidasyon ile sentezlenen PPy kolloidlerinin oluşumunu izlerken gözlemlenmiş [96] ve daha sonra Wei tarafından teyit edilmiştir [100]. Elektropolimerizasyonda olduğu gibi kimyasal polimerizasyon, pirol monomerinin radikal katyonuna yükseltgenmesi ile başlar ve bunu takiben bipirol ara maddesi ve daha sonra diğer monomer, dimer, oligomerik veya polimerik radikal katyonları ile reaksiyona girerek polipirol oluşur (Şekil 2.10).

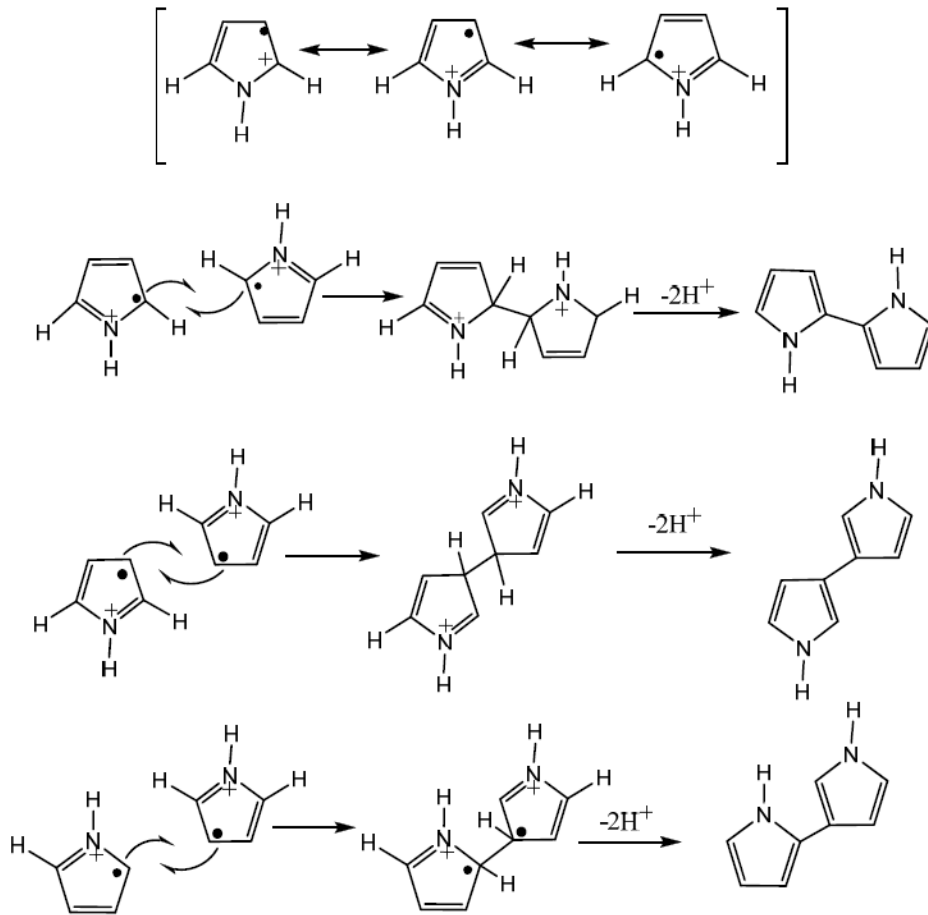


Şekil 2.10 PPy kimyasal polimerizasyon mekanizması

Stokiyometrik $FeCl_3$ /pirol oranı 2.33/1 iken teorik olarak nihai polimerin %33'lük bir katkılanma seviyesine ulaşacağı düşünülmektedir [70]. $FeCl_3$ sadece bir elektron alabildiğinden, bir mol nötr ve katkılanmamış PPy üretmek için iki mol gerekir, artan 0.33 mol Fe^{3+} tuzu, polimerin katkılanması için kullanılır.

Oksidatif polimerizasyon ile ilgili problemlerin başında, muhtemel yan reaksiyonların bolluğu bulunmaktadır. Basit ve sübstitüe edilmemiş bu tür heterohalkaların oksidasyonu; az çözünen, zayıf işlenebilen malzemelerin eldesi ile sonuçlanır. Bu nedenle heterohalka üstüne sübstitüsyon yapmak tipik olarak bu polimerlerin çözünebilirlik ve yapısal özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Çoğu zaman, polimerizasyonu gerçekleştirmek

için gereken kuvvetli oksidatif şartlar aşırı oksidasyona ve bozunmaya neden olur. Heterohalkada heteroatoma komşu olan karbon atomu elektronca zengin olduğu için, bağlanmanın bu atomda gerçekleşme olasılığı yüksek iken, rezonans hibritlerin hemen hemen eşit katkısı nedeniyle diğer karbonlarda da bağlanma gerçekleşerek düzensiz polimer omurgaları oluşabilir (Şekil 2.11). Dolayısıyla, kenetlenme yani zincir büyümesi genel olarak heterohalkanın 2. ve 5. konumlarından (α , α -kenetlenmesi) gerçekleşir. Bununla birlikte az bir miktar α , β veya β , β -kenetlenmeleri de heterohalkanın 3. ve 4. konumlarından olur. Bu kenetlenme türlerinin karışık olarak gerçekleşmesi konjuge zincir üzerinde daha büyük burkulma açlarına, dolayısıyla konjügasyonun azalmasına neden olur ve elektriksel iletkenlik düşer. Ayrıca, bir halka üzerinde ikiden fazla kenetlenme de oluşabilir ve böylece çapraz bağlı polimerler elde edilir. Polimerizasyon sırasında β konumlarına bağlanma, heterohalkanın 3. ve 4. pozisyonlarını önceden kapatarak önlenebilir. Bu pozisyonlara 3,4-etilendioksitiyofende olduğu gibi simetrik sübstitüsyon yapılarak bölgesel düzensizlik (regioirregularity) önlenebilir.



Şekil 2.11 Piro'l'ün oksidatif polimerizasyonu sırasındaki muhtemel kenetlenme türleri

2.2.3 Yapı ve Kararlılık

Gardini tarafından yapılan araştırmada, polipirolün asidik KMnO_4 ile muamele edilmesi sonucunda temel bozunma ürünü olarak α , α' pirol dikarboksilik asit olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, PPy'nin esas olarak α , α' bağlı pirol kenetlenmelerinden olduğu ileri sürülmüştür [101]. Bununla birlikte, PPy ve benzeri polimerlerin XPS çalışmalarında C1s çekirdek çizgi spektrumu incelendiğinde pirol halkalarının üçte birinin aslında α , β -bağlı olduğu görülmüştür [102]. Monomer olarak 3,4-dimetilpirol kullanıldığında α , β -kenetlenmelerinin engellendiği ve daha düzenli bir C1s piki elde edildiği görülmüştür. PPy'nin XPS çalışmalarından elde edilen çekirdek çizgi spektrumunda N1s piki analiz edildiğinde, yüksek katkılanma seviyelerinde bir N^+ türü de dahil olmak üzere çeşitli azot türlerinin mevcut olduğu bulunmuştur [102], [103]. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, Şekil 2.10'da PPy için gösterilen yapının aslında polimerin ideal yapısı olduğunu söylemek daha doğru olacaktır. PPy'nin yapısının saptanması için diğer mikroanalitik veriler de kullanılabilir. Çünkü, PPy için C ve H değerleri çoğu zaman beklenenin üzerindedir [44], [101], [104]. Diaz ve arkadaşları, PPy omurgası boyunca karbonil karşit iyon parçalarının varlığını önermiştir [105].

Daha önce de belirtildiği gibi, katkılı ve iletken PPy havada nispeten karardır. Bir konjuge polimerdeki oksidatif bozunmayı izlemek için en basit ve hassas yol, düzenli olarak iletkenliğini ölçmektir. Örneğin; poliasetilenin iletkenliği $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada 1 saat içinde yarı yarıya azalırken, aynı iletkenlik bozulması *p*-toluensülfonat katkılı PPy için yaklaşık bir haftadır [106]. Ayrıca, poliasetilenin esasında kararsız olduğu ve hava olmadan bile iletkenliğin zamanla azaldığı gözlenmiştir. Öte yandan PPy, su ve oksijenin yokluğunda iletkenliğini korur ve bu nedenle kararlı olarak kabul edilebilir. Samuelson ve Druy, *p*-toluensülfonat katkılı PPy üzerinde hızlandırılmış yaşlandırma testleri gerçekleştirmiştir. Elde edilen kinetik veriler, havaya açık çevre koşullarında iletkenliğin üç yılda bir yarıya ineceğini göstermiştir [107]. Bu tahmini değer, Lascelles tarafından yapılan uzun süreli çevre ve sıcaklık yaşlandırma testleriyle nispeten iyi bir uyum sergilemektedir [108]. Yapılan çalışmalar hem daha yüksek iletkenlik hem de daha iyi kararlılık sağladığı için, aromatik sülfonat anyonların en uygun katkılama ajanı olduğunu göstermiştir [109]. Aromatik sülfonat anyonlarının sağladığı bu etkinliğin aslında, dopantın aromatik ve dolayısıyla düzlemsel özelliklerinden kaynaklandığı, polimer omurgasında anizotropi ve düzenliliğin artmasının elektriksel iletkenliği kolaylaştırdığı bulunmuştur [110].

2.3 Polianilin

PPy'de olduğu gibi polianilin (PANI); kolay sentezi, iyi iletkenlik ve iletkenlik kararlılığına sahip olması ve ilginç redoks özellikleri sergilemesi nedeniyle en çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. Polianilin, katkılama işlemi ile özel uygulamalara uyarlanabilen önemli bir konjuge polimer örneğidir. İletkenlik özellikleri 1980'lerin başında yeniden keşfedildiğinden, polianilin; hafif pil elektrotları [111], elektromanyetik kalkan [112], [113] ve korozyon önleyici kaplamalar gibi birçok uygulama için kullanılmaktadır [114], [115]. Bununla birlikte, PPy sadece iletken formunda konsantre asit içinde çözünür ve dolayısıyla zayıf işlenebilirlik dezavantajına sahiptir.

2.3.1. Elektrokimyasal Sentez

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile ilgili ilk araştırmalar, PANI'nin asidik ortamda uygulanan bir potansiyel altında sentezlenebileceğini göstermiştir [116-118]. Ancak bu deneyler, elektroda zayıf yapışma ve elektroliz hücrelerinde toz halindeki kalıntılarla sonuçlanmıştır. Daha sonra yapılan iyileştirmelerle, serbest duran filmler halinde elektrottan kolaylıkla çıkarılabilen PANI filmleriyle sonuçlanmıştır [119-121]. Tipik elektrokimyasal sentezler, polimerizasyon ortamı olarak seyreltilmiş HCl veya H₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PANI'nin ilginç bir özelliği, kimyasal çevresine bağlı olarak iletken halden yalıtkan hale kolaylıkla geçirilebilmesidir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen PANI filmleri, uygulanan potansiyel değiştirilerek bu durumlar arasında dolaştırılabilir. Hazırlama koşullarına ve PANI'nin nihai oksidasyon durumuna bağlı olarak iletkenlik değerlerinin 10⁻⁸-10² S/cm aralığında değişebildiği gözlenmiştir [120], [121].

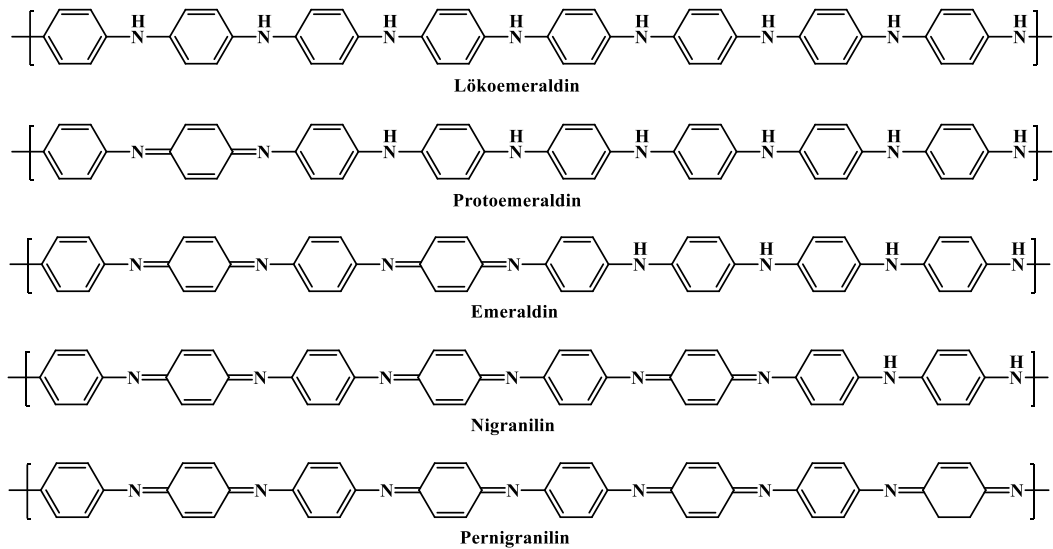
Anilinin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizmasına ilişkin ilk araştırmalar Yasui tarafından 1935 yılında gerçekleştirilmiştir [122] ve polimerizasyonun bir *p*-aminodifenilamin ara tür üzerinden ilerlediği önerilmiştir. Diğer yandan Mohilner ve arkadaşları, polimerizasyonun başlangıç ve hız belirleme basamağının, anilin monomerindeki azot atomunun protonlanması ve bunu takiben bir anilin radikal katyon türünü oluşturmak üzere yükseltgendiğini önermiştir [123]. Breitenbach ve Heckner, bu radikal katyon türünün bir nitrenyum katyonu [(C₆H₅NH⁺)[•]] olduğunu ve başka bir anilin monomeriyle reaksiyona girerek dimerik *p*-aminodifenilamin oluşturduğunu öne sürmüştür [124-127]. Genies ve arkadaşları da, hız belirleme basamağının aslında bu dimerin oluşum basamağı olduğunu söylemiştir [124].

2.3.2. Kimyasal Sentez

İletken PANI üretmek üzere anilinin polimerizasyonunu gerçekleştirmek için çok çeşitli kimyasal yükselgeyiciler kullanılmıştır. Potasyum dikromat [128], potasyum iyodat [129], hidrojen peroksit [130], potasyum veya bakır perklorat [131] ve en yaygın olarak amonyum persülfat gibi birçok yükseltgen bunlardan bazılarıdır [132-134]. Eğer oksidant konsantrasyonu çok yüksek ise, aşırı oksidasyon ve bozunma olabilir [128], [135]. Örneğin amonyum persülfat durumunda; Armes ve Miller, başlangıç anında ~1.25'lik bir persülfat/anilin molar oranının altında ortaya çıkan PANI'nin iletkenliği ve oksidasyon derecesinin sabit olduğunu açıkça göstermiştir. Bununla birlikte, daha yüksek oksidant/monomer molar oranlarında, PANI'nin aşırı oksidasyonunda bir artış ve eş zamanlı olarak iletkenlikte azalma gözlenmiştir [136].

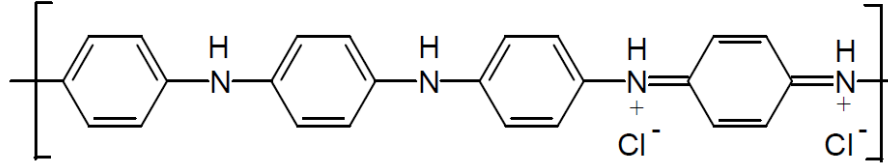
2.3.3. Yapı ve Kararlılık

Green and Woodhead'in yaklaşık yüzyıl önce sentezlediği 'anilin siyahı'nın, aromatik halka üzerindeki para konumundan baş-kuyruk kenetlenmesine sahip sekiz anilin biriminden oluşan oktamer olduğu öne sürülmüştür [137], [138]. Bu ana türe, *lökoemeraldin* adı verilmiş ve oktamerdeki azot atomlarının olası oksidasyon durumlarını kapsayan dört yeni yapı önerilmiştir (Şekil 2.12). Lökoemeraldin tamamen indirgenmiş formdur ve ana zincirdeki azot atomları sekonder amindir. Bu aminlerin 2,4,6 veya 8'inin imin gruplarına yükseltgenmesi sırasıyla; *protoemeraldin*, *emeraldin*, *nigranilin* ve *pernigranilin* formlarının oluşumu ile sonuçlanır.



Şekil 2.12 Anilin siyahının farklı yükseltgenme basamakları

PANI'nin hem tamamen okside olmuş (pernigranilin) hem de tamamen indirgenmiş (lökoeemeraldin) formları elektriksel iletken değildir. Etkili iletimin gerçekleşmesi için, polimer omurgası protonlanmış olmasının yanı sıra yarı oksitlenmiş emeraldin formunda olmalıdır (Şekil 2.13). Polimer emeraldin (emeraldin baz) formundayken, oksitlenmiş imin azotları, iletken emeraldin tuzu elde etmek için asitler tarafından kolaylıkla protonlanabilir.



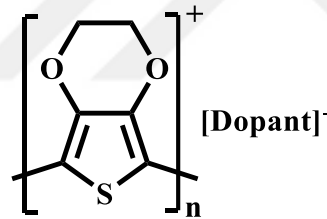
Şekil 2.13 PANI'nin protonlanmış iletken emeraldin baz formu

1.2 M HCl içinde amonyum persülfat kullanılarak sentezlenen PANI, doğrudan iletken emeraldin tuz formunu vermek üzere dopant anyonu klorür olan koyu yeşil bir çökelek olarak elde edilmiştir. Katkılı iletken PANI'nin XPS çalışmaları, polimerde üç azot türünün varlığını doğrulamıştır [139-141]. N1s çekirdek çizgi spektrumu incelendiğinde, 398, 399 ve 401 eV merkezli üç pikin sırasıyla imin, amin ve protonlanmış imin azot türlerine ait olduğunu göstermektedir.

PANI'nin iletim mekanizması üzerinde su buharının rolü olduğu öne sürülmüştür. MacDiarmid ve arkadaşları oda sıcaklığında klorür katkılı PANI'nin iletkenliğinin su buharı varlığında iki kat artabileceğini göstermiştir [142]. Neoh ve arkadaşları, klorür katkılı PANI'nin 100 °C'nin üzerine ısıtıldığında iletkenlikteki gözle görülür azalmanın yalnızca adsorbe edilen suyun kaybına bağlı olmadığını ortaya koymuştur [143]. PANI'nin termal kararlılığı Kulkarni ve arkadaşları tarafından araştırılmış ve iletken olmayan emeraldin baz formunun oldukça yüksek termal kararlılığa sahip olduğu ve 420 °C'nin üstüne ısıtıldığında belirgin bir ağırlık kaybı sergilediği görülmüştür [144]. Nitekim PANI'nin katkılı iletken formunun termal kararlılığı biraz daha düşüktür ve karışık iyonun türüne bağlı olarak 200 °C'nin üzerinde önemli bir ağırlık kaybı göstermiştir. PPy'ye benzer şekilde sıcaklıkla iletkenlik üzerindeki azalma etkisi, karışık iyonun türüne bağlıdır ve kararlılık $CH_3SO_3^- > H_2O_4^- > Cl^-$ sırasında azalmaktadır. Ne yazık ki, bozduğunda toksik benzidin türü ürünler ortaya çıktığı için birçok endüstriyel ve akademik grup, polianilin kimyası üzerindeki araştırmalarını sınırlandırmıştır [145].

2.4 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), nispeten yeni bir iletken polimerdir. Bayer araştırma laboratuvarlarındaki bilim adamları tarafından 1980'lerin sonlarında AGFA ile birlikte geliştirilen PEDOT, Şekil 2.14'te gösterilen yapıya sahiptir [34], [145]. Bu polimer ilk başta, politiyofen ve ilgili iletken polimerlerin çözünmezliğine önemli ölçüde katkıda bulunduğu düşünülen istenmeyen α , α' - ve α , β - kenetlenmelerini engelleyerek, çözünür iletken bir polimer elde etmek üzere geliştirilmiştir. Ancak, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) monomerinin geleneksel kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonu da çözünmeyen bir iletken polimer vermektedir. Bununla birlikte, yaklaşık 3.2 eV'lik bir bant aralığına sahip ve siyah renkte olan PPy'nin aksine, PEDOT'un bant aralığı yaklaşık 1.4-1.5 eV'dir [146], [147]. PEDOT filmleri; katkılama, oksidasyon ve film kalınlığının derecesine bağlı olarak gökyüzü mavisi tonuyla neredeyse şeffaf görünümünden, yoğun mavi-siyaha kadar değişim göstermektedir [11]. Sonuç olarak PEDOT üzerine yapılan araştırmaların çoğu, düşük renkli anti-statik kaplamalarda ve elektrokromik cihazlarda kullanımına odaklanmıştır [34], [145], [148-152].



Şekil 2.14 PEDOT yapısı

2.4.1 Elektrokimyasal Sentez

EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyonu ilk olarak, Jonas ve arkadaşları tarafından 1992'de incelenmiştir. Bu çalışmada EDOT, su veya sulu asetonitril içerisinde elektropolimerize edilerek 200 S/cm'ye kadar iletkenlik gösteren şeffaf olmayan filmler elde edilmiştir [34], [36], [148]. Özellikle daha yüksek iletkenlik, sudan ziyade asetonitril içinde elde edilmiştir. Inganäs ve arkadaşları elektrokimyasal yöntemle, 210 S/cm gibi yüksek iletkenlikte perklorat katkılı PEDOT üreten benzer çalışmalar yapmıştır [147]. EDOT'u polimerleştirmede karşılaşılan zorluklardan biri, suda düşük çözünürlüğü dolayısıyla asetonitril kullanmaktır. Bununla birlikte, bu konu Sakmeche ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. EDOT'un sulu sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltilerinde elektropolimerize olabileceğini, oluşan EDOT misel çözeltisinin EDOT'un

çözünürlüğüne yardımcı olurken oksitlenme potansiyelini düşürdüğünü de iddia etmiştir. Ayrıca, bu şekilde elektrokimyasal olarak hazırlanan PEDOT filmlerinin aslında asetonitril içindeki benzer filmlerden daha pürüzsüz olduğu iddia edilmiştir. Bununla birlikte, bunu destekleyen hiçbir SEM kanıtına rastlanmamıştır. Wernet ve arkadaşları, EDOT'un, termoplastik davranış sergileyen mükemmel mekanik özelliklere sahip PEDOT filmleri üretmek üzere polielektrolit çözeltilerinden elektrokimyasal olarak polimerize olabileceğini göstermiştir [153]. Özellikle sülfatlanmış poli(β -hidroksieter) ve sülfatlanmış poli(bütadien) gibi polianyonlar katkı maddeleri olarak kullanıldığında, 390 S/cm'ye kadar yüksek iletkenlik elde edildiğini göstermiştir. Ancak benzer termoplastik davranış, perklorat veya tosilat anyonları gibi küçük moleküllü katkı maddeleri kullanılarak elde edilememiştir.

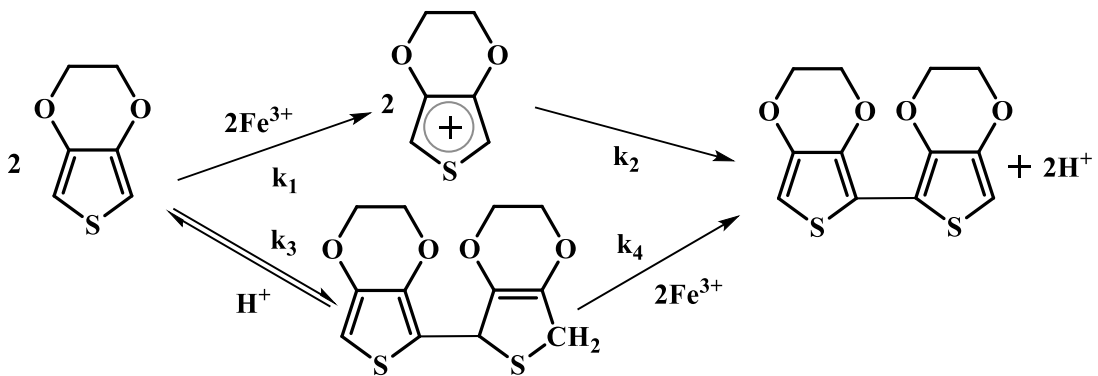
2.4.2 Kimyasal Sentez

EDOT'un kimyasal polimerizasyonu, pirolü polimerize etmek için kullanılan yükseltgenler ve benzer yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu alanda yapılan ilk çalışmalar asetonitril içinde gerçekleştirilmiş ve yükseltgeyici olarak çeşitli demir tuzları kullanılmıştır [34], [147], [148], [152]. Bu polimerizasyonlardan, tipik iletkenlikleri 5-10 S/cm olan ve bilinen çözücüler içinde çözünmeyen koyu mavi tozlar elde edilmiştir. Corradi ve Armes, EDOT'un sınırlı çözünürlüğüne rağmen, $FeCl_3$ 'ü kullanarak polimerize olabileceğini göstermiştir [154]. Oda sıcaklığında teorik ~ 2.33 oksidant/monomer molar oranı kullanılmasının nispeten düşük PEDOT verimine ve yaklaşık 4 S/cm iletkenlik değerine neden olduğu bulunmuştur. Verim, tepkime sıcaklığını artırarak önemli ölçüde artırılabilir. Ancak bu, muhtemelen aşırı oksitlenmeye bağlı olarak iletkenlikte azalmaya neden olmuştur. PEDOT'un kimyasal sentezinde Seryum tuzlarının kullanımı da araştırılmış, ancak sentezlenen PEDOT'un ağırlıkça %20'ye kadar tanımlanamayan yanmaz Seryum kalıntısı ile kontamine olduğu tespit edilmiştir. Daha yakın zamanlarda Kudoh ve arkadaşları, anodik bir yüzey aktif madde kullanarak bir emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirmiş ve EDOT'un suda düşük çözünürlüğünün üstesinden gelenebileceğini göstermiştir [155]. Sodyum alkilnaftalinsülfonat ile stabilize edilmiş bir EDOT emülsiyonuna Fe(III) tuzları ilave edilerek, PEDOT, yüzey aktifsiz olarak gerçekleştirilen kontrol tepkimelerinde verilen sürelerden daha kısa sürede ve daha yüksek verimle elde edilebilmiştir. Dahası, sürfaktan varlığında sentezlenen PEDOT,

yüzey aktif madde yokluğunda hazırlanana göre iki kat daha yüksek (100 S/cm) iletkenlik göstermiştir.

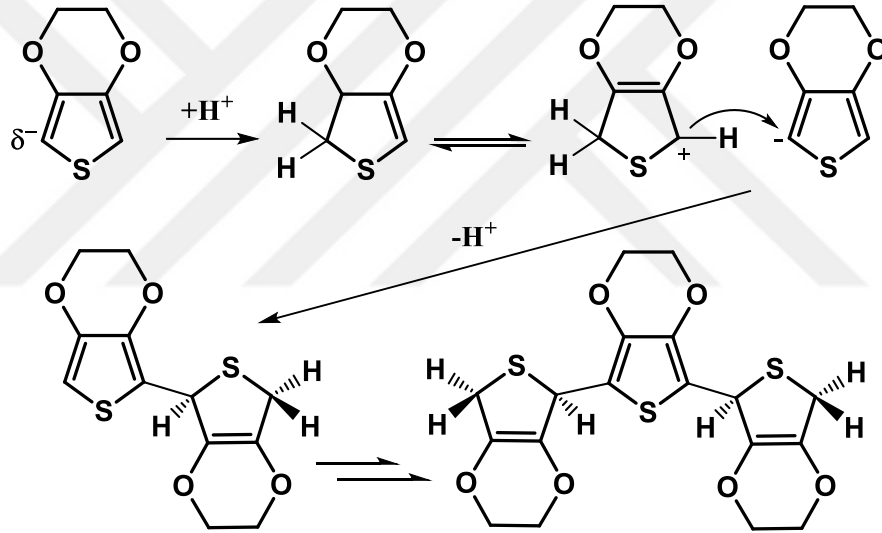
PEDOT için bilinen kimyasal polimerizasyon yöntemleri, çözünmeyen toz formunda maddeler üretir. Bununla birlikte De Leeuw ve arkadaşları, EDOT'un $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ve imidazol ile birlikte n-butanol içinde 300 S/cm'ye kadar yüksek iletkenliğe sahip PEDOT filmleri verebilen yeni bir polimerizasyon yöntemini geliştirmiştir [156]. Ayrıca bu yöntemle elde edilen film 110 °C'de 5 dakika ısıtıldıktan sonra oldukça iletken ve çözünmeyen bir PEDOT filmi vermiştir. İmidazol bir bazdır ve oda sıcaklığında polimerizasyonu inhibe eder. Dolayısıyla bu yöntem, termal olarak indüklenmiş polimerizasyon ile yüzey kaplama uygulamaları için idealdir.

Kirchmeyer ve çalışma grubu, EDOT'un oksidatif polimerizasyonunun ayrıntılı mekanizmasını önererek polimerizasyon hızını ve stokiometriyi tam olarak açıklayan bir dizi kinetik parametre elde etmiştir (Şekil 2.15) [157]. Reaksiyonun yavaş, yani hız belirleme basamağı, EDOT'un radikal katyona oksidasyonu (reaksiyon hız sabiti; $k_1=0.16$ L/mol.sa) ve ardından serbest radikallerin dimerizasyonu ($k_2=109$ L/mol.sa) ile başlar. Oligomerlerin uç gruplarının oksidasyonu, dimerlerden başlayarak, monomer oksidasyonundan (tüm zincir uzunlukları için $k_3=3.000$ L/mol.sa) daha hızlıdır ve iki radikal katyonik uç grubunun rekombinasyonundan sonra aynı oligomerin oluşmasına yol açar. En sonunda oligomerler veya polimer, kalan yükseltgen ile katılır. Şekil 2.15'te, katılmanın ilk basamağı ve yüksek iletken diamanyetik bipolaron durumunun ortasında paramanyetik polaron durumu gösterilmektedir. Bu durumda oluşan yük, şarj dengeleyici karşıt iyonla dengelenir.



Şekil 2.15 PEDOT polimerizasyon mekanizması

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, sulu PEDOT mikro dispersiyonlarının oksidatif sentezi için bir zincir büyüme mekanizması önerilmiştir [158]. Asitlik, reaksiyon hızını önemli ölçüde arttırmaktadır. Reaksiyonda protonların etkisi, daha hassas bir şekilde ele alınması gereken özelliklere sahiptir. Protik asitler ve çeşitli Lewis asitleri, EDOT'un daha fazla oksidasyon veya reaksiyona girmeden karşılık gelen dimerik ve trimerik bileşiklere denge reaksiyonunu katalizler (Şekil 2.16) [159]. BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 gibi etkili katalizörlerin kullanılması, stereoizomerik üçlü bileşiklerin ağırlıkça yaklaşık %5-15'inin eşlik ettiği ağırlıkça %25- 50 aralığında dimer verir. Bazı güçlü protik asitlerle de benzer sonuçlar elde edilmiş, özellikle trifloro asetik asit ve sülfürik asitin bu anlamda çok etkili olduğu bulunmuştur. EDOT-dimer, kloranil veya 2,3-dikloro-4,5-disiyano-1,4-benzokinon gibi kinonlar kullanılarak kolayca bis-(3,4-etilendioksitiyofen)'e (BEDOT) oksitlenebilir [160].



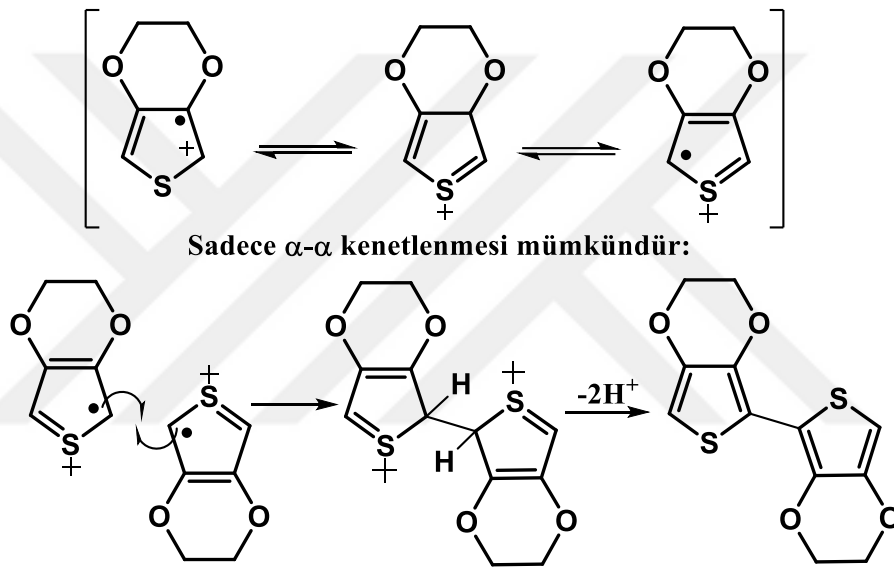
Şekil 2.16 EDOT'un dimer ve trimerleşme reaksiyonu ürünleri

2.4.3 Yapı ve Kararlılık

PEDOT'un yapısı hakkında nispeten az sayıda çalışma yapılmıştır. Çözültiden hazırlanan polimer filmlerinin kombine SEM ve X-ışını kırınımı çalışmasında amorf, fibriler bir yapıya sahip oldukları gösterilmiştir [161]. PEDOT yapısının yarı ampirik modellemesi Granström ve Inganäs tarafından gerçekleştirilmiştir [162]. Bu incelemelerde, beklenen şekilde monomer birimleri komşu alkoksi sübstitüentleri arasındaki sterik engeli en aza indirmek için "baş-baş" kenetlenmesi şeklinde olduğu görülmüştür. Inganäs, XPS ve UPS fotoelektron spektroskopisi çalışmalarında, hesaplanan ve ölçülen elektronik yapılar arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir [163]. Polimer yükseltgenerek katkılı formu

elde edildiğinde XPS spektrumundaki C1s çekirdek çizgi spektrumunun genişlediği gösterilmiştir. Ayrıca O1s ve S2p çekirdek çizgi spektrumları da kullanılan katkı maddesine göre değişen (OTs⁻ ve PSS⁻) ek analitik bilgiler vermektedir.

PEDOT'un en dikkat çeken özelliği, muhtemelen havadaki kararlılığıdır [36], [150], [161]. Bu kararlılık öncelikle 3,4-disübstitüe tiyofen halkasına atfedilebilir. PPy gibi diğer heterosiklik iletken polimerlerde bu pozisyonlar; havanın oksidasyonuna, karbonil oluşumuna ve dolayısıyla daha düşük iletkenliklere neden olur. PEDOT'da bu bozulma meydana gelemez. Ayrıca α , β - kenetlenmeleri ve çapraz bağlanma engellenir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 EDOT'un oksidatif polimerizasyonu sırasındaki kenetlenme türleri

Pei ve arkadaşları elektrokimyasal olarak hazırlanmış perklorat katkılı PEDOT filmleri üzerinde kararlılık çalışmaları yapmıştır [147]. 110 °C'de 60 saat sonra iletkenlikte belirgin bir değişim olmadığını tespit etmiş ve PEDOT karşılaştırma çalışmalarında PT ve PPy'den daha iyi performans göstermiştir. Benzer sonuçlar, yüksek sıcaklıklarda tosilat katkılı PEDOT ince filmler üzerinde yapılan hızlandırılmış yaşlandırma testlerinde Rannou ve Nechtschein tarafından elde edilmiştir [164]. Jonas ve Heywang, 100 °C'de doymuş su buharı ile PEDOT ve PPy'nin kararlılığını incelemiştir [149]. Bu koşullar altında 24 saat boyunca PEDOT'un iletkenliğinde herhangi bir değişiklik olmazken, PPy'nin iletkenliği birkaç kat azalmıştır. Winter ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ilginç bir XPS ve X-ışınları kenar yapı spektroskopisi (XANES) çalışmasında, FeCl₄ katkılı PEDOT'un 150 °C'ye ısıtılması ile yapısında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir [165]. Öste, tiyofen halkasının 3,4-sübstitüe edilmesinin PEDOT'u

oksidasyona karşı daha dayanıklı hale getirsede, diğer oksidatif yan reaksiyonların iletkenliği azaltabileceğini göstermiştir. Hava şartlarında ısıtma yapıldığında, PEDOT'un sülfür atomları yükseltgenmiş ve bazı durumlarda tamamen polimerden ayrılmıştır. Ayrıca kovalent C-Cl bağlarının oluşumu için kanıtlar bulunmuştur, bu da dopant türlerinin parçalanmasını ve daha fazla polimer bozunumunun oluştuğunu düşündürmektedir.

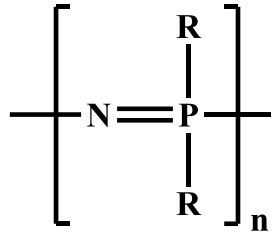
Moleküler özelliklerinden dolayı katkılı PEDOT, genellikle organik çözücü içinde hemen hemen çözünmez. Bu çözünmezlik, uzun süre bu polimerlerin iyi karakterizasyonu yapıları ve özellikleri arasındaki ilişkilerin kurulması gibi önemli bir engel oluşturmuştur. Ayrıca, konjuge polimerlerin işlenmesindeki zorluklar hala geniş çaplı kullanımını ve genel gelişimini engellemektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için birçok araştırma grubu, alkil grupları [166-168], poli(etilenoksit) [169] gibi esnek yan zincirleri, sülfonatlar [170], [171] gibi polar fonksiyonel grupları, kuaterner amin tuzları veya diğer yalıtkan polimerler ile katı polimer filmine katılarak konjuge polimerlerin çözünürlüklerini geliştirmiştir [172], [173]. Polimerlerin karışımları ve kompozitler, bireysel bileşenlerden elde edilemeyen bazı ilginç özelliklerin kombinasyonlarını sunar.

Konjuge polimerlerin işlenebilirliğini kolaylaştırmak için bir başka yol, bu doktora çalışmasının da konusunu oluşturan çözünebilir yalıtkan polimerler üzerine aşılınmış kopolimer formunda polimerler sentezlemektir. Bu durumda seçilecek olan yalıtkan polimer birtakım özelliklere sahip olmalıdır. Yani seçilen yalıtkan polimer; iyi bir çözünürlüğe, yüksek termal kararlılık ve oksidasyon kararlılığına, yüksek saydamlığa ve aynı zamanda PEDOT zincirinde oluşan yük dengesini sağlayacak gruplara sahip iken PEDOT, ana zincir üzerinde kolaylıkla sentezlenebilmelidir. Polifosfazenler; sentetik çeşitlilik, yüksek termal ve oksidatif kararlılık gibi özellikleri nedeniyle yukarıdaki gereksinimleri karşılayabilecek polimer türlerinden biridir.

2.5 Polifosfazenler

Polifosfazenler, en büyük inorganik makromolekül ailesini oluşturur. Şimdiye kadar sadece sentetik organik makromoleküller için bilinen çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren binin üzerinde farklı polifosfazen sentezlenmiştir. Polifosfazenler, ana zincirde birbirini takip eden fosfor ve azot atomlarından ve her bir fosfora bağlı iki yan gruptan oluşur. Yan gruplar organik organometalik veya inorganik birimler olabilir. Her

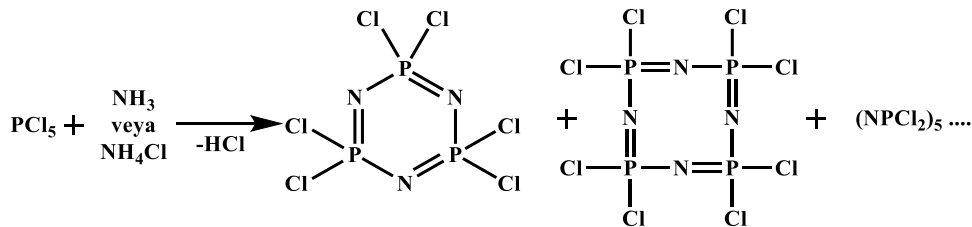
makromolekül tipik olarak 100-15.000 arası tekrarlayan birim içerirken ortalama molekül ağırlığı bağlı olan gruba göre 2-10 MDa. arasında değişebilir. Polifosfazen omurgasındaki bağlanma yapısı, bir dizi alternatif tek ve çift bağ olarak gösterilir (Şekil 2.18). Ancak, bu gösterim yanıltıcıdır. Yapısal ölçümler, zincirdeki tüm bağların eşit veya neredeyse eşit uzunlukta olduğunu, ancak organik doymamış bileşiklerde bulunan konjugasyonun polifosfazenlerde olmadığını göstermektedir.



Şekil 2.18 Polifosfazenlerin genel molekül yapısı

2.5.1 Polifosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Sentezlenen ilk fosfazen bileşiği, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda, 1834 yılında Liebig [174] ve Rose [175] tarafından elde edilen heksaklorosiklotrifosfazendir. Ancak, kristallendirildiğinde organik solventlerde çözünen bu bileşiğin yapısını o zamanlarda tam olarak açıklayamamışlardır. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru Gerhardt [176], Laurent [177], Gladstone-Holmes [178] ve Wichelhaus [179] trimeri $(\text{NPCl}_2)_3$ izole ederek yapısını açıklamış ve mol kütesini bulmuşlardır. Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (Şekil 2.19a) ve $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ (Şekil 2.19b) halkalı yapılarını önermiş ve ayrıca $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden $n=4, 5, 6$ ve 7 bileşiklerini ayırmıştır [180-183].



Şekil 2.19 Halkalı fosfazen bileşikleri a) trimer ve b) tetramer yapısı

Bu türlerin polimerik formu ilk kez Stokes tarafından hazırlanmıştır. 1897 yılında Stokes heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve “inorganik kauçuk” olarak isimlendirilen elastomerik polimerlere dönüştüğünü bulmuştur [183]. Aynı zamanda elde ettiği bu inorganik kauçuğu tekrar

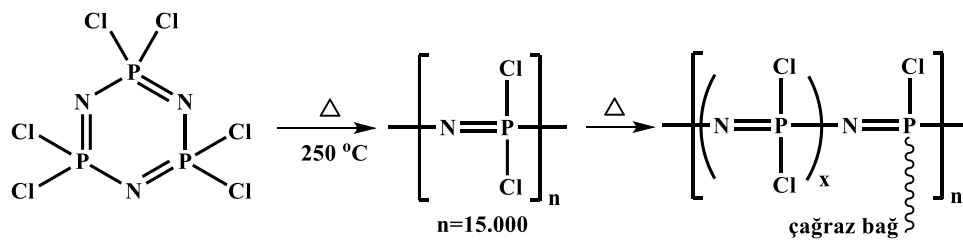
ısıttığında trimer veya tetramere dönüştüğünü (depolimerizasyon) göstermiştir. Çapraz bağ içeren bu polimer daha sonraki reaksiyonlarda kullanılamamıştır. Hidrolitik olarak kararsız olan ve solventlerde şişen fakat çözünmeyen çapraz bağlı bu materyallerin geliştirilmesi; çözünebilir ve çapraz bağlı olmayan formlarının sentezine kadar beklemek zorunda kalmıştır.

Meyer, Lotmar ve Pankow 1936 yılında X-ışınları difraksiyonu deneyleri ile bu materyalin tekrar eden -P=N- üniteleri içeren lineer polimerik zincirler olduğunu önermiştir [184]. Fakat bu polimerlerin bilinen solventlerde çözünmemesi ve atmosferdeki hidrolitik kararsızlığı bu materyallere olan ilgiyi azaltmıştır.

Allcock, Kugel ve Valan 1960' lı yılların ortalarında yaptıkları çalışmalarla şu sonuçlara ulaşmıştır [185-187];

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

ii) Çözünmezlik ve şişme çapraz bağlı polimerlerin bir özelliğidir. Bu yüzden çapraz bağlı olmayan polimerlerin hazırlanmasına ihtiyaç vardır. Sıcaklık ve zamanın kontrolü, halkalı trimerin yüksek saflığı ve polimer dönüşümünün yaklaşık %70'e ulaşmadan reaksiyonun sonlandırılmasıyla benzen, toluen veya tetrahidrofuran gibi organik solventlerde çözünebilir yüksek lineer polimerler elde edilmiştir. Fakat bu polimerlerin daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması çapraz bağlı türevlerin oluşumuna neden olabilmektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Çapraz bağlı polihalojenofosfazen oluşumu

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

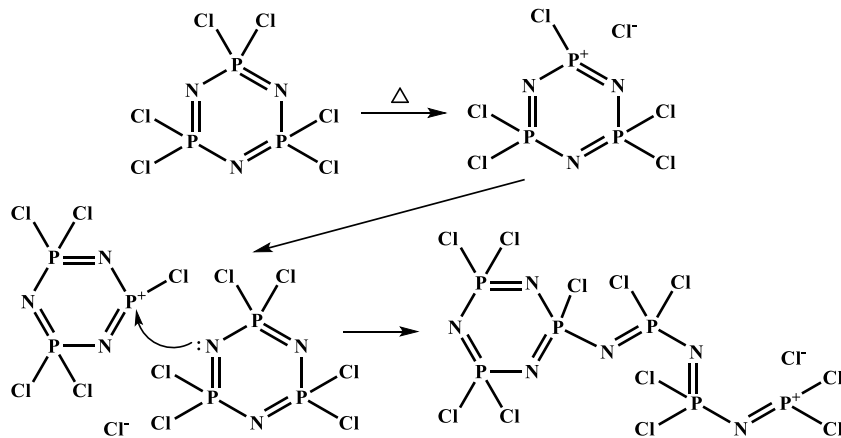
iii) Farklı yan grupların varlığı ile türetilmiş polimerler ise, hidrolitik kararlılık ve birçok kullanışlı özellikler sağlar. Bu polimerlerin ısıtma ve yüksek enerjili ışınlarla karşı kararlı olduğu bulunmuştur. Çapraz bağlı olmayan polidiklorofosfazenin sentezi polifosfazen kimyasındaki en önemli gelişmedir.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

2.5.2 Lineer Poliorganofosfazenlerin Elde Ediliş Yöntemleri

Lineer poliorganofosfazenler farklı yöntemlerle sentezlenebilir.

Halka Açılma Polimerizasyonu: Hekzaklorosiklotrifosfazen endüstriyel ölçekte, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün klorobenzen gibi organik bir çözücündeki reaksiyonuyla elde edilir. Bu bileşik dikkatlice saflaştırılır. Atmosferik korozyondan iyice izole edilir ve eriyik fazda 210-250 °C aralığında havadan izole bir şekilde polimerizasyon gerçekleştirilir [185-188].

Polimerleşmenin fosfordan klor atomunun ayrılması ve bunu takip eden katyonik zincir büyümesi şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 2.21).

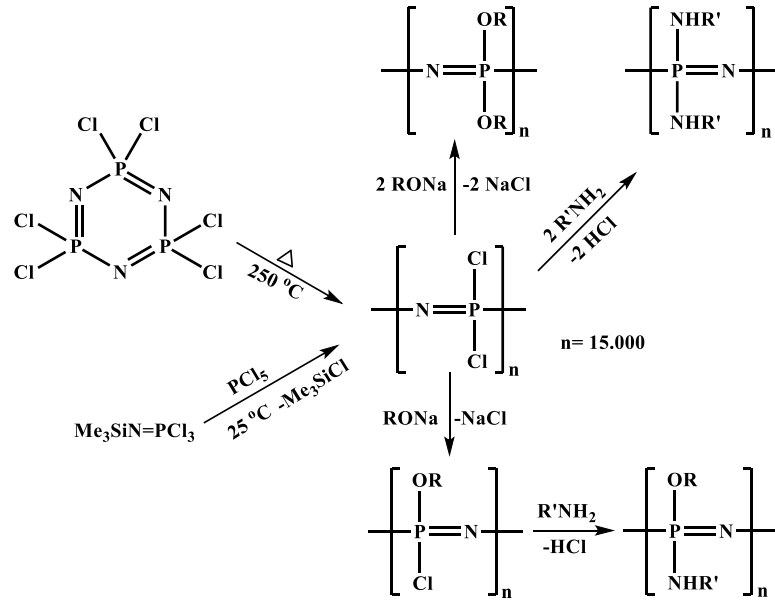


Şekil 2.21 Trimerin halka açılma polimerizasyon mekanizması

Dolayısıyla burada iki nokta çok önemlidir. Birincisi, polimerleşme işleminin başlaması için yapıdan ayrılacak olan halojen atomlarının halkada bulunması gerekmektedir. Bu nedenle bir, iki veya üç organik yan grup içeren halkalı bileşikler kolaylıkla polimerleşebilirken, altı organik yan grubun bulunduğu trimer bileşiklerinin, halka gerginliği nedeniyle inorganik yapısı kararsız hale gelmedikçe polimerleşemedikleri belirlenmiştir. Halkadaki gerginliğe karbon, sülfür gibi heteroelementlerin veya *trans*-annüer organik veya organometalik yan grupların yapıda bulunması neden olmaktadır [189], [190].

Birçok *spiro*-siklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında polimerleşmeye karşı direnç gösterdiği bilinmekle birlikte, eğer halka açılması gerçekleşirse, çapraz bağ içermeyen polimerlerin oluştuğu saptanmıştır [191].

Makromoleküler Yer Değiştirme Reaksiyonları: Polidiklorofosfazen benzen, toluen ya da THF içersinde, nükleofiller ile hızla reaksiyona girebilmektedir (Şekil 2.22). Bütün halojen atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi gerekmektedir. Çünkü; yapıda kalan klor veya flor atomları polimerin kararsız olmasına neden olmaktadır. Bu demektir ki, 15000 tekrarlanan birimden meydana gelen bir polimer için 30000 halojen atomu yer değiştirmelidir.



Şekil 2.22 Polidiklorofosfazenin makromoleküler süstitüsyonu

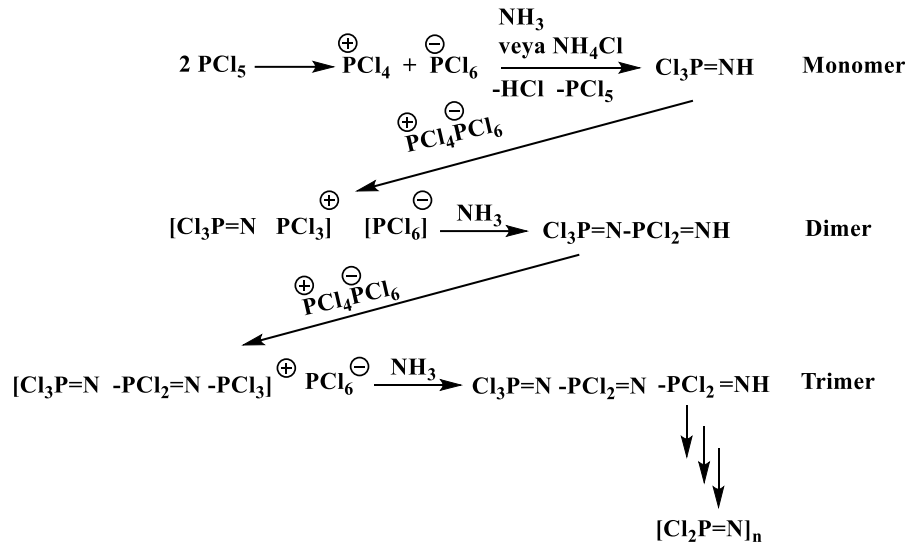
Eğer klor atomlarıyla yer değiştirecek grup trifloroetoksit, *n*-propiloksit veya metoksietoksietanol'ün sodyum tuzu gibi küçük yapılar ise, her bir zincir boyunca bütün

halojen atomlarının bu gruplar ile tamamen süstitüsüyonu mümkündür. Fakat gelen nükleofil dietilamin, sodyum-2-feniloksit gibi büyük gruplar ise, sterik engelden dolayı bütün halojen atomlarının bu nükleofiller ile tamamen yer değiştirmedikleri belirlenmiştir. Bu gruplar genellikle bir halojen atomunun yerine geçebilir, diğer halojen atomları küçük ve daha reaktif olan alkoksit veya amin grupları ile yer değiştirir ve sonuçta karışık süstitüentli polimerler elde edilir [191].

Poliflorofosfazenler, organometalik bileşikler veya Grignard reaktifleri gibi güçlü nükleofiller ile fosfor atomu üzerinden yer değiştirme reaksiyonları verebilirler. Örneğin; poli[bis(fenil)fosfazen] sentezlenirken, poli(diklorofosfazen) kullanıldığında organometalik bileşikler, poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarının kırılmasına sebep olur ve polimerleşme derecesi düşer. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) kullanılabilmesine rağmen bu reaksiyon için daha çok poli(diflorofosfazen) tercih edilmektedir. Flor atomlarının elektronegatifliği fazla olduğu için, fosfora bağlı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu giderir. Fosfor ile azot arasındaki bağ kuvvetlenir. Dolayısıyla organometalik bileşik, bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilir [192-194].

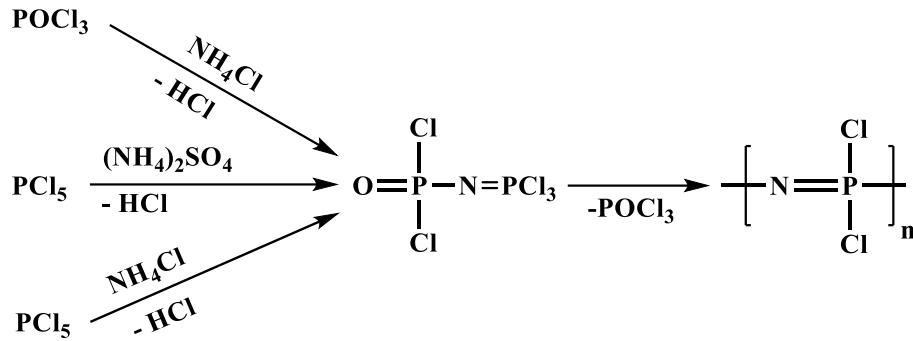
Florlu fosfazen polimerleri, fosfazen polimerleri içerisinde oldukça önemli yer tutmaktadır. Poli(diflorofosfazen) bileşiği poli(diklorofosfazen)'e benzer şekilde heksaflorofosfazenin termal polimerizasyonu ile elde edilebilmektedir.

PCl₅ ile Amonyakın Kondenzasyonu: Fosforpentaklorür ile amonyak (veya amonyum klorür) arasındaki reaksiyon basamaklı bir biçimde ilerler ve hidrojen klorür'ün ortamdan elimine edilmesiyle monomer oluşur. Lineer dimer, trimer, tetramer oluşarak reaksiyon ilerler (Şekil 2.23). Dimer oluşumundan sonra reaksiyonun herhangi bir basamağında halkalı klorofosfazen vermek üzere halkalaşma reaksiyonu meydana gelebilir. Pratikte belirli bir zincir uzunluğundan sonra zincirlerin daha fazla büyümesi daha düşük bir ihtimaldir. Bu proses nispeten daha düşük moleküler ağırlıklı poli(diklorofosfazen) eldesi için kullanılabilir [195-198].



Şekil 2.23 PCl₅ ile NH₃ kondenzasyonu

OCl₂PN=PCl₃'ün kondenzasyonu: De Jaeger ve arkadaşları OCl₂PN=PCl₃ monomerinin polimerizasyonu üzerine kapsamlı çalışmalar yürütmüştür [199-202]. Farklı yöntemlerle hazırladıkları monomerden 240-290 °C arasında ve atmosferik basınçta fosforiklorür (POCl₃) ayrılması ile poli(diklorofosfazen) hazırlamıştır (Şekil 2.24). Bu metodun avantajı düşük maliyeti, dezavantajı ise moleküler ağırlık dağılımının geniş olması ve trimerden elde edilenlere göre daha düşük molekül ağırlığında polimerler sentezlenmesidir. Yine de bu proses ticari olarak kullanılmaktadır.

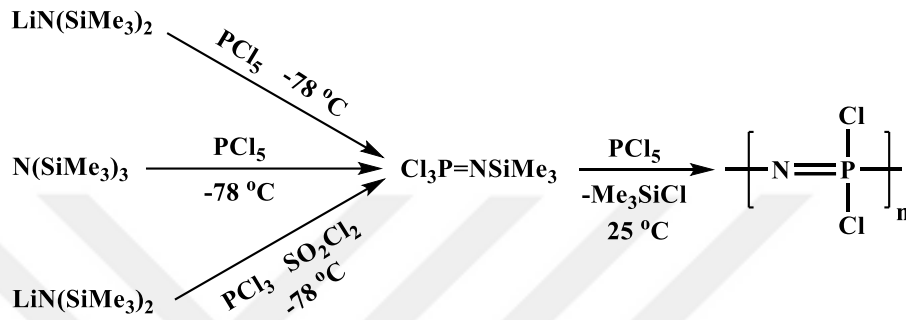


Şekil 2.24 OCl₂PN=PCl₃'ün kondenzasyonu ile PDCF oluşumu

N-Sililfosforanimin'in (Me₃SiN=PCl₃) Polimerizasyonu: Poli(diklorofosfazen) sentezlemek üzere, Allcock ve arkadaşları tarafından geliştirilen en yeni kondenzasyon reaksiyonu; N-Sililfosforanimin monomerinin oda sıcaklığında, başlatıcı olarak çok az miktarda lewis asitlerinin kullanıldığı yığın (bulk) veya çözelti polimerizasyonudur [203-206]. Bu proses çok dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimerlerin sentezine olanak sağlarken, moleküler ağırlığın kontrolü de monomer/başlatıcı oranını değiştirerek kontrol

edilebilmektedir. Bu proses ayrıca polifosfazelerin organik polimerler veya silikonlar ile blok ve tarak kopolimerlerin sentezine olanak sağlamaktadır. Fakat maliyetinin yüksek olması ticari düzeyde üretimini engellemektedir.

Bu monomer üç farklı yöntemle sentezlenebilmekle birlikte, polimerizasyon mekanizması aynıdır (Şekil 2.25).



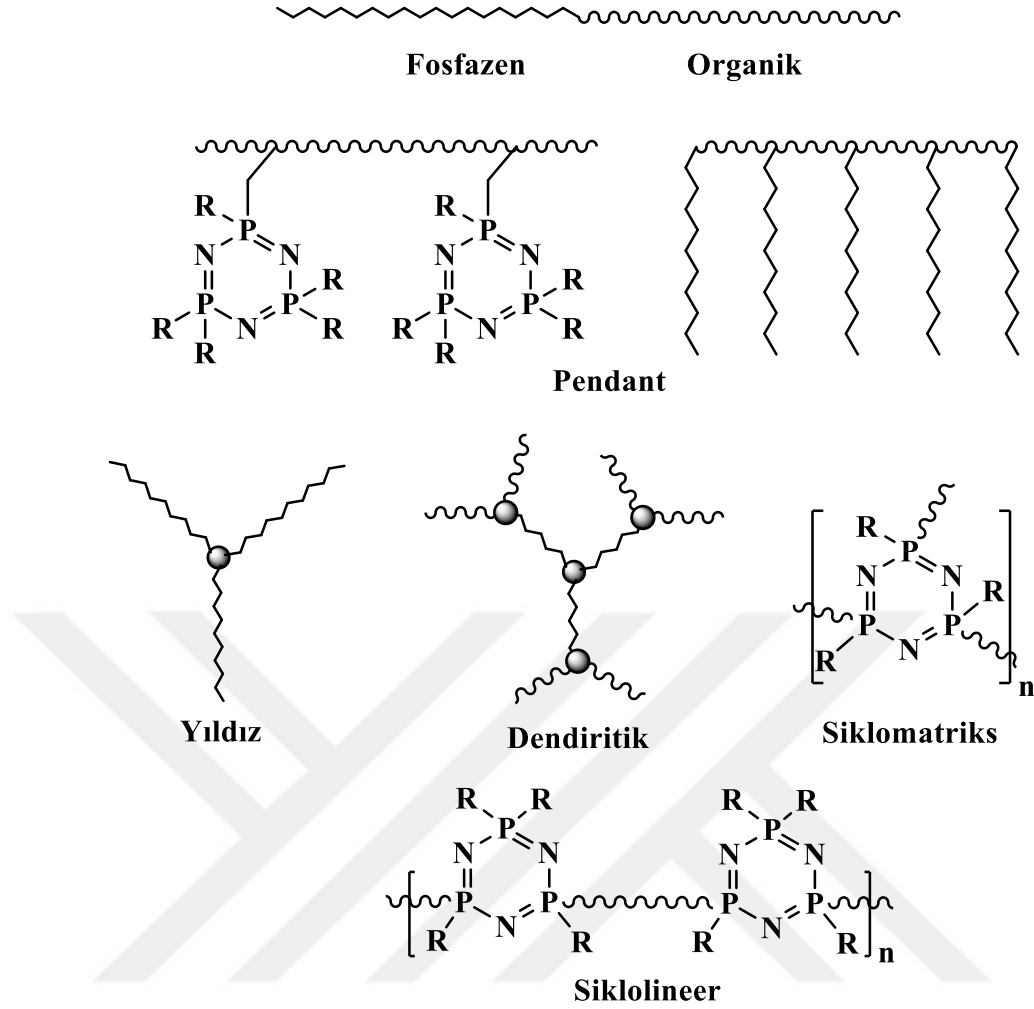
Şekil 2.25 Me₃SiN=PCl₃ sentezi ve polimerizasyon mekanizması

Bu yöntemle elde edilen polimerin yaşayan (living) katyonik zincir sonları, fonksiyonel bir yan grup içeren fosforanimin eklenmesiyle sonlandırılabilir veya yaşayan katyonik zincirler blok, graft ve tarak kopolimerlerin eldesinde kullanılabilir.

Organik Sübstitüe Fosforaniminlerin Kondenzasyon Polimerizasyonu: Yaşayan katyonik polimerizasyon poli(organofosfazen)'lerin doğrudan sentezinde kullanılabilir. Me₃SiN=PCl₂R veya Me₃SiN=PClR₂ gibi N-sililfosforaniminler lewis asit başlatıcısı varlığında, (NPClR)_n ve (NPR₂)_n türü polimerler elde edilebilir [203], [205], [207], [208]. Her bir fosfor atomunda bir klor ve bir organik grup bulunduran polimerler (NPClR)_n organik nükleofiller ile tamamen organo-sübstitüe türevlere dönüştürülebilir.

İlk organofosforanimin polimerizasyonu 1977'de Flindt, Rose ve Marsmann tarafından yapılmıştır [209], [210]. Trifloroetoksi sübstitüe monomer, Me₃SiN=P(OCH₂CF₃)₃, 200 °C' de yapıdan Me₃SiOCH₂CF₃ ayrılması ile [NP(OCH₂CF₃)₂]_n polimerini oluşturmuştur. Bu proses daha sonra Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından, anyonik başlatıcı olarak Bu₄NF kullanarak aynı monomer ile daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi geliştirilmiştir [211-213].

Wisian-Neilson, Neilson ve arkadaşları birçok trifloroetoksi sübstitüe N-sililfosforaniminleri, 200 °C'de kapalı bir sistemde ısıtarak yüksek polimerlere



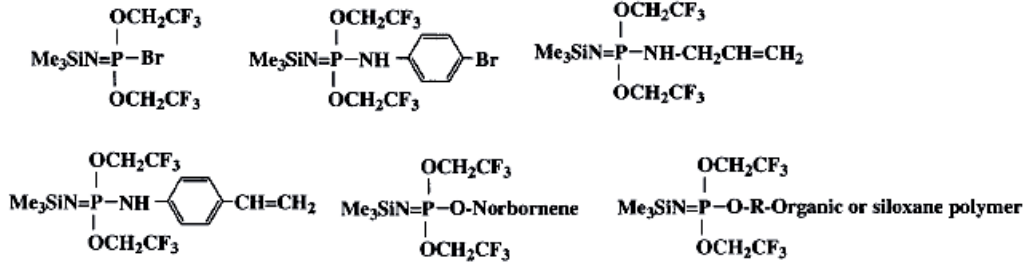
Şekil 2.27 Çeşitli fosfazen polimer türleri

2.5.4 Fosfazen-Organik Hibrit Polimerler

Fosfazenler ile klasik organik polimerlerin veya poliorganosiloksanların spesifik özelliklerinin birleştirilmesi için birçok sentetik yöntem mevcuttur [254]. Hibrit polimerler, maliyeti düşürme gibi avantajların yanında materyale; alev geciktirme, hidrofobiklik, biyolojik ajanların bağlanmasını kolaylaştırma gibi birçok özellik de kazandırabilir.

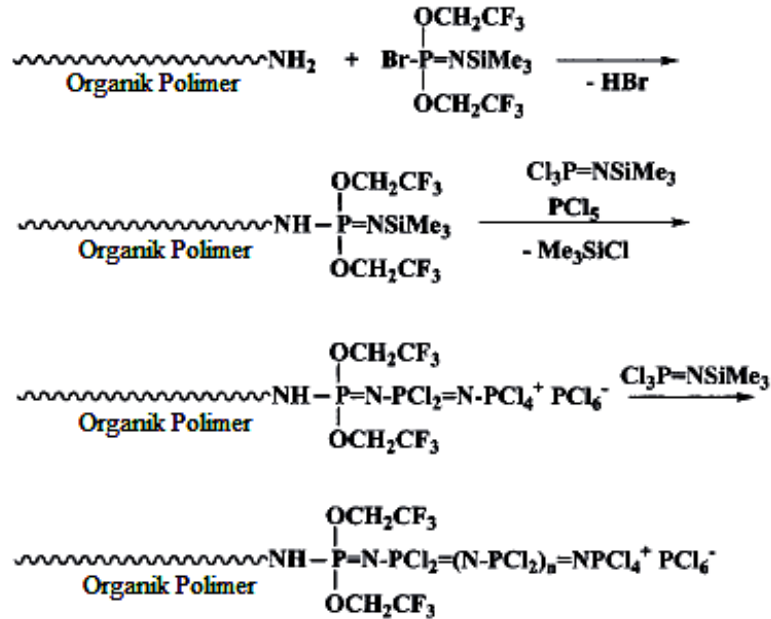
Blok Kopolimerler: N-sililfosforanimin monomerlerinin, PCl_5 gibi bir katyonik başlatıcı varlığında polimerizasyonu sonucu oluşan makromoleküller, reaksiyon sonucunda aktif uç gruplar içerdiğinden çeşitli fonksiyonel gruplarla reaksiyon verebilmektedir. Örneğin; allil son gruplu fosforanimin bileşikler, hem yaşayan katyonik polimer için bir sonlandırıcı, hem de başka bir monomerin polimerizasyonuna imkan verebilen aktif bir başlatıcı olarak kullanılabilir. Sonlandırıcılar ve başlatıcılar $Me_3SiN=PR_2R^1$ genel

formülüne sahip olup, R, trifloroetoksi gibi reaktif olmayan organik grup ve R¹ ise fonksiyonellik taşıyan bir birimdir. Fonksiyonel grup; vinil, allil, norbornenil grupları veya fosfazeni diğer bir makromoleküle birleştirebilecek başka monomer üniteler olabilmektedir (Şekil 2.28) [220], [222], [226], [228].



Şekil 2.28 Aktif uç gruplar içeren polifosfazene polimerleri

Polifosfazene zincirindeki klor atomları polimerin zincir sonlandırma basamağında önce reaktif olmayan organik gruplarla yer değiştirmelidir. Ayrıca, başlatıcı PCl₅'in monomere olan oranına bağlı olarak sonlanmamış polifosfazene yaşayan bir veya iki zincir ucuna sahip olabilir. Böylece sonlanma proseslerinde bir veya her iki ucu reaktif olan polimer zinciri ile farklı bir polimer uygun bir bağlanma ile diblok veya triblok kopolimerleri oluşturabilir (Şekil 2.29).

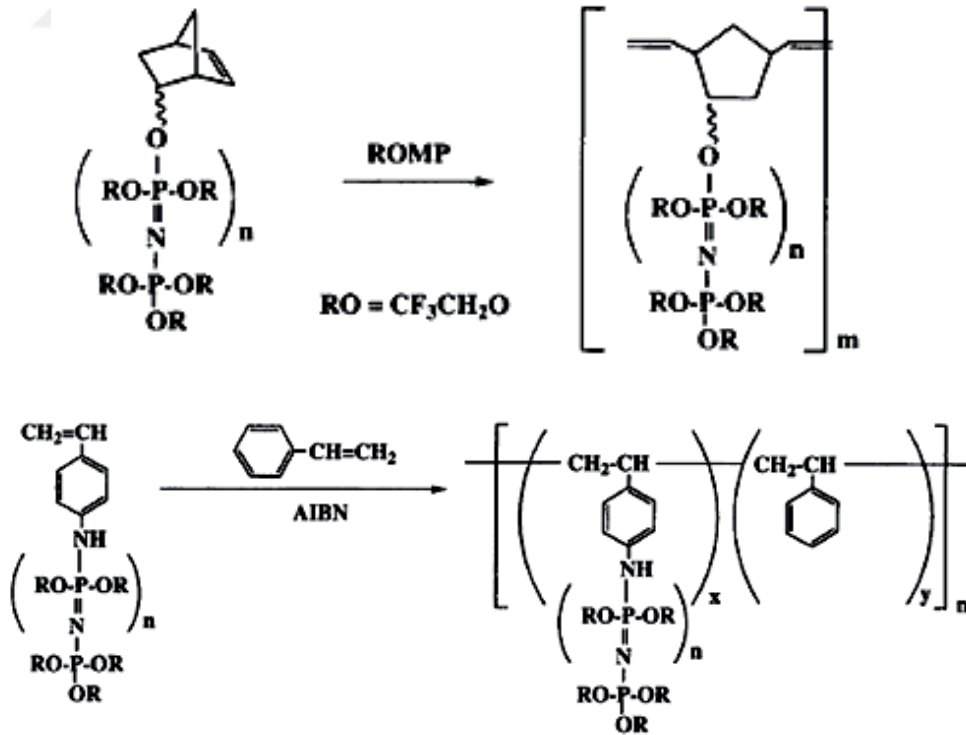


Şekil 2.29 Organik-Polifosfazene blok kopolimer sentezi

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

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

Tarak ve Graft (Aşı) Kopolimerler: Tarak veya graft kopolimerler, polifosfazen zincirlerinin sonuna kovalent olarak bağlanmış vinil, allil veya norbornenil gruplarının polimerizasyonu ile elde edilebilir [240]. Bu gruplardan herhangi birini içeren bir fosforanimin tarafından yaşayan polifosfazen zincirinin sonlandırılmasıyla bu işlem başarılıdır. Tarak kopolimerler fonksiyonel grupların halka açılma polimerizasyonu (ROMP) veya serbest radikal polimerizasyonundan üretilebilir (Şekil 2.30). Organik monomerler ile kopolimerizasyon aşı kopolimerleri de verebilir. Polifosfazen aşılı organik polimerler veya organik polimer aşılı polifosfazenler, her iki türdeki polimer karışımının fotolizi veya radyolizi ile de elde edilebilir [255].



Şekil 2.30 Polifosfazen aşılı kopolimerler

2.5.5 Polifosfazenlerin Kullanım Alanları

Polifosfazenlerde sadece birkaç farklı ana zincir şekli bulunmasına rağmen, sentez yöntemine bağlı olarak, yan grupların çeşitlendirilebilmesi ve bunun sonucunda farklı özelliklere sahip polimerlerin elde edilebilmesi malzeme bilimi başta olmak üzere birçok teknolojik uygulama açısından önemlidir. Bu şekilde polimere; elastomerlerden camlara, suda çözünebilir polimerlerden hidrofobik polimerlere, bioinert materyallerden bioaktif materyallere ve metal-kasyon taşıyan membranlardan proton iletken membranlara kadar çeşitli özellikler kazandırılabilir [195], [257], [258].

İzolatör olarak kullanımı: Bu tür polimerler küçük hacimli metoksi, etoksi, propiloksi, bütoksi ve metoksietoksi gibi esnek organik yan gruplar içerir. Polimer zincirinin bu gruplarla karışık süstitüe edilmesiyle zincir içi düzenlenme artırılmakta daha çok serbest hacim sağlanmakta ve makromoleküler düzenlenmeye yardımcı olunmaktadır. Hazırlanmalarında genellikle aktif uç gruplu organik eterlerin sodyum tuzu karışımlarının polidiklorofosfazen ile süstitüsyon reaksiyonu kullanılmaktadır. Bu polimerlere çok düşük sıcaklıklarda bile esnek olmaları hidrokarbon türü çözücülere, yağlara, hidrolitik sıvılara karşı dayanıklılıkları ve yanmazlıklarından dolayı otomotiv uygulamalarında oldukça sık rastlanmaktadır.

Biyomedikal madde olarak kullanımı: Farklı organik grupların polifosfazen zincirine yerleştirilmesiyle istenilen biyomedikal özelliğe sahip malzemeler yapılabilmektedir. Fluoroalkoksi ve ariloksi türevleri hayvanlar üzerinde yapay organ olarak denenmiş ve herhangi bir uyumsuzluğa rastlanmamıştır. Anti-tümör aktiviteye sahip en iyi bilinen bileşik *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] kompleksidir ve suda kolaylıkla çözünebilmektedir. Her ilacın olduğu gibi bu ilacın da yan etkileri olup, böbreklere zarar vermektedir. Birtakım çalışmalar ile bu zararlı yönü ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Buradaki amonyak kompleksinin, bir fosfazen polimeri üzerine takılarak (poli[bis(metilamino)fosfazen]) çalışmaları yapılmıştır [259]. PtCl₂ ile koordinasyon bileşiği vermiş halde, bu kompleksin anti-tümör etki gösterdiği saptanmıştır. Polifosfazenlerin biyomedikal madde olarak kullanılan diğer anorganik polimerlere göre üstün taraflarından biri de vücut sıvılarında (pH=7.5) hidroliz sonucu vücut için zehirli olmayan küçük moleküllere parçalanmalarıdır. Etanol, amonyak ve fosforik asit gibi parçalanma ürünleri metabolizasyon veya boşaltım yoluyla uzaklaştırılır.

Tekstil ipleri veya fiber uygulamalarında: İyi tekstil fiberleri veya film formundaki polimerler oda sıcaklığının altındaki bir camsı geçiş sıcaklığı, mikrokristalinite, dayanıklılık, şeffaflık gibi özellikleri ile üretime uygun olmalıdır. Polifosfazenlerin karışık süstitüe edilmiş türleri kristalin özellik göstermesine rağmen, tek tip süstitüe polifosfazenler mikrokristalinite özelliği gösterirler (-OCH₂CF₃, -OPh). Bu tür polifosfazenlerin çoğu film veya fiber formunda üretime oldukça uygundur.

İyon İletken Membran Olarak Kullanımı: İyon iletken polimerler, enerji depolama (şarj edilebilir bataryalar), enerji üretme (yakıt hücresi membranları ve güneş pilleri) ve kondansatörlerde kullanılmaktadır. İlgi duyulan iki tip iyonik iletken polifosfazen vardır. Bunlardan birincisi; lityum triflat veya lityum perklorat gibi alkali metal tuzlarını çözen ve bir elektriksel potansiyel altında lityum taşınımına izin veren polimerlerdir. İkincisi ise, proton taşıyabilme özelliğine sahip oynak hidrojen atomu bulunduran, sülfonik veya fosfonik asit gibi asidik fonksiyonel grupları içeren polifosfazen türevleridir [24], [26], [260]. Bu polimerlerde iyonik iletkenlik, membran boyunca protonların bir asit ünitesinden diğerine sıçraması veya difüzyonu ile gerçekleşir. Birinci tip polimerler şarj edilebilir lityum bataryalarda elektrolit olarak kullanılırken, ikinci tip polimerler proton iletken membran olarak, yakıt hücrelerinin önemli bir bileşenini oluşturur.

Değişik polifosfazen türevleri, enerji depolamada [261-285] ve enerji üretim uygulamalarında da kullanılmıştır [279-287]. Bu çalışmaların merkezinde bulunan lineer yüksek polimer [NP(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃)_n] (MEEP), lityum triflat gibi birçok alkali metal tuzları için mükemmel bir çözücüdür. Esnek yan zinciri ve yan grup üzerindeki eterik bağları ile bu sakızimsı polimer Li⁺ iyonlarını taşıyabilmektedir. Bu polimerler poli(etilenoksit) gibi genel standartlardan daha iyi elektrolittir. Fakat iyonik iletkenlikleri ticari lityum bataryalarda kullanılan yanıcı organik sıvı elektrolitlerden on kat daha düşüktür. MEEP, 10⁻⁵-10⁻⁴ S/cm aralığında iletkenliği ile lityum iyon iletken membran olarak kullanılabilir olmasına rağmen; çok küçük miktarlarda propilen karbonat gibi solventler eklendiğinde iletkenliğinin 10⁻³ S/cm'e kadar yükselebildiği görülmüştür. Primer lityum deniz suyu bataryalarında (lithium-seawater primary batteries) polifosfazenlerin katı polimer elektrolit olarak dizaynı ve sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Böyle bir elektrolit, lityum iyonlarını lityum anottan deniz suyuna taşırken; metalik lityum anot ile reaksiyon vermek üzere suyun karşı yönde difüzyonunu da önlemelidir. Bu amaçla Allcock H. R. ve arkadaşları tarafından polinorbornen/fosfazen hibrit polimerler üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir.

DENEYSEL ÇALIŞMA**3.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler**

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, Çizelge 3.1’de verildi.

Çizelge 3.1 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Alfa-Aesar	A18986	Sentez için, ≥ %98.0
4-bromfenol	Sigma-Aldrich	B75808	Sentez için, %99
Trietilfosfit	Alfa-Aesar	L00339	Sentez için, %98.0
1,3,5-trimetilbenzen	Alfa-Aesar	A11323	Sentez için, %98.0+
2-fenoksietanol	Sigma-Aldrich	77699	Sentez için, ≥ %99
3-metilfenol	Aldrich	380547	Sentez için > %96.0
4-hidroksibenzensülfonik asit	TCI	P0104	Sentez için, %85
Trietil ortoformat	Alfa-Aesar	A13587.AP	Sente için, %98
Trimetilbromosilan (Me ₃ SiBr)	Alfa-Aesar	A15334	Sentez için, %97.0
EDOT	Sigma-Aldrich	483028	Sentez için, %97
Pirol	Sigma-Aldrich	131709	Sentez için, %98
Amonyumper sülfat	Sigma-Aldrich	215589	Sentez için, %98
4-(tiyofen-3-il)fenol	Sigma-Aldrich	650072	Sentez için, %97
4-(1H-pirol-1-il)fenol	Acros	10496943	Sentez için, %97
Hidroklorik asit	Merck	100314	%37
Dumanlı sülfürik asit	Sigma-Aldrich	270113	(%65 serbest SO ₃)
H ₂ SO ₄	J.T.Baker	5374	(%95-97)

Çizelge 3.1 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
NiBr ₂	Alfa-Aesar	53115	Sentez için
Dietileter	Merck	100926	%99.5
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf, ≥ %99.0
Dikloroetan (DCE)	Fluka	03540	Sentez için
n-Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf, ≥ %95.0
Tetrahidrofuran	Merck	822306	Sentez için > %99.0
N,N-dimetilformamit	Merck	102375	Sentez için
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Sigma-Aldrich	472301	Sentez için, %99
Metanol	Merck	106035	Sentez için, %99
Etanol	Merck	100983	Analiz için, %99
KOH	Merck	105032	Sentez için
NaOH	Merck	106498	Sentez için
Silikajel	Merck	107734	0.063-0.200 mm
Silikajel	Merck	109385	0.040- 0.063 mm
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, %60
Sodyum sülfat	Merck	106649	Susuz, min %99.0
CDCl ₃	Merck	13420	NMR için, %99.0
D ₂ O	Merck	103428	NMR için, %99.9
DMSO-d ₆	Merck	103424	NMR için
Diyaliz Membran	Spectra-Por	132109	MWCO, 2kDa.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan cihazlar, Çizelge 3.2’de verildi.

Çizelge 3.2 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP3	Gebze Teknik Üniversitesi
Infrared Spektrofotometresi	Bruker Alpha-P	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Malldi-TOFF	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi

Çizelge 3.2 Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar (devamı)

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
UV-Vis	Ocean Optics	Gebze Teknik Üniversitesi
CV	Ivium-XR ^e	Gebze Teknik Üniversitesi
Spin Coater	SPS 150	Gebze Teknik Üniversitesi
LCR metre	Hioki-IM3566	Gebze Teknik Üniversitesi
DSC	Metler Toledo DSC 822 ^e	Gebze Teknik Üniversitesi
TGA	Metler Toledo DSC 851	Gebze Teknik Üniversitesi
XRD	Rigaku Smartlab	Gebze Teknik Üniversitesi
SEM	Philips XL 30 SFEG	Gebze Teknik Üniversitesi
TEM	JEOL-2100F	Sabancı Üniversitesi

3.3 Genel İşlemler

4.3.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) hekszanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirildi. Elde edilen kristal trimer, vakum süblimasyon düzeneğine konularak yaklaşık %60'ı süblimleştirilerek saflaştırıldı ve reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Hazırlanması

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) literatür bilgilerine benzer şekilde sentezlendi [286]. 250 mL yuvarlak dipli reaksiyon balonunda; 200 mL, 0.31 mol.L⁻¹ amonyumpersülfatın sulu çözeltisine, 4.25 g 3,4-etilendioksitiyofen damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 gün karıştırıldı. Reaksiyonun rengi sarıdan yeşile daha sonra ise, maviden siyaha doğru değişti. Oluşan ürün filtrelendi ve oksidantın fazlasını uzaklaştırmak için su ile yıkandı. Reaksiyona girmeyen monomer ve oligomerlerin fazlasını uzaklaştırmak için 20 mL metanol, 3 mL aseton ile iki defa yıkandı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 50 °C'de 24 saat kurutuldu.

3.3.3 Polipirol Hazırlanması

Polipirol literatür bilgilerine benzer şekilde sentezlendi [287]. Öncelikle sarı renkli pirol stoğu vakum distilasyonu ile 65 °C’de distillenerek renksiz, saf pirol elde edildi. 250 mL yuvarlak dipli reaksiyon balonunda, 10.0 mL pirol (144 mmol) 50 mL 1M HCl içerisine ilave edildi ve 20 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bir beher içerisinde 50 mL deiyonize su içerisinde 34.2 g APS (150 mmol) çözülerek pirol çözeltisi üzerine oda sıcaklığında argon atmosferi altında yavaş yavaş eklendi. Ekleme sırasında pirol çözeltisinin renginde giderek koyulaşma gözlenirken, reaksiyon sonucunda siyah renkte heterojen çözelti elde edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra polipirol (PPy) çözeltiden süzülerek ayrıldı ve süzüntü su ve etanol ile üç defa yıkandı. Elde edilen siyah katı toz vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu.

3.3.4 İyon Değişirme Kapasitesinin Ölçülmesi

Elde edilen asit sübtitüe polimerler üzerinde ne kadar asit grubu olduğu yüksek elektriksel iletkenliğe sahip aşırı polimerleri ve kompozitlerin hazırlanması açısından önemlidir. Bu işlem için volumetrik titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, kurutulan polimerin bilinen miktarı 0.1N NaOH çözeltisi içerisine alınarak oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen çözeltideki fazla NaOH, 0.1N ayarlı HCl ile otomatik titratör kullanılarak geri titre edildi. Asit sübtitüsyon derecesi (%Å) (3.1) eşitliğinden yararlanılarak hesaplandı.

$$\text{Å} = [(n_B - n_{\text{HCl}})/n_{\text{dry}}] * 100 \quad (3.1)$$

n_B : Kör titrasyon için kullanılan NaOH miktarı (mol)

n_{HCl} : Geri titrasyon için kullanılan HCl miktarı (mol)

n_{dry} : Kurutulmuş polimer miktarı (mol/monomer)

3.3.5 Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi

Döngüsel voltametri ölçümlerinde üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu olarak glassy karbon, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ (1M KCl) ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanıldı. Elde edilen polimerler ve kompozitler, asit grupları taşıdığı ve iyonik özellik gösterdiğinden ilave bir destek elektrolit kullanılmadı.

3.3.6 Spin Kaplama Yöntemi ile İnce Film Hazırlanması

Tez kapsamında hazırlanan polifosfazen içerikli iletken polimerlerin spin kaplama yöntemi ile ince filmleri hazırlandı. Bunun için öncelikle %2 (w/w) sulu çözeltisi hazırlanan polimer 2 mL şırınga içerisine alınarak 40 µm gözenekli filtreden süzüldü. 24 mm*24 mm ebadındaki lamel spin kaplama cihazı içerisine yerleştirildi. Spin kaplama cihazı 100 rpm'den başlayarak 3000 rpm'e 10 dakika içerisinde çıkacak şekilde programlandıktan sonra filtre edilen iletken polimer çözeltisinden alınan 500 µL örnek mikropipet vasıtasıyla cihaz içerisindeki lamel üzerine damlatıldı. Bu süre sonunda elde edilen film vakum etüvünde kurutulduktan sonra aynı işlem tekrar edilerek polifosfazen içerikli iletken polimerlerin ince filmleri hazırlandı.

3.3.7 İletkenlik Ölçümü

Tez kapsamında elde edilen iletken polimerlerden hidrolik press ile 10 Ton/cm² basınç altında hazırlanan 13 mm çaplı pelletlerin DC elektriksel dirençleri Hioki IM3566 model LCR metre cihazı ile Novocontrol BDS-1200 numune tutucu içerisinde iki nokta prop tekniği kullanılarak ölçüldü. Elde edilen direnç değerleri (3.2) eşitliği kullanılarak iletkenlik hesaplandı.

$$\sigma = \ell / (R * A) \quad (3.2)$$

$$\sigma = \text{iletkenlik (S/cm)}$$

$$R = \text{ölçülen direnç } (\Omega)$$

$$\ell = \text{pellet kalınlığı (cm)}$$

$$A = \text{pellet alanı (1.3273 cm}^2\text{)}$$

Tez kapsamında elde edilen polimerler dielektrik özelliğe de sahip olduğundan frekansa bağlı elektriksel iletkenlikleri AC impedans spektroskopisi yöntemi ile de incelendi. DC iletkenlik ölçümü için hazırlanan pelletlerin dielektrik özellikleri paralel plaka kapasitör metodu ile 4Hz-8MHz arasında ölçüldü. Polimerlerin frekansa bağlı AC iletkenlik değerleri (3.3) eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$\sigma_{ac}(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \tan \delta \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ac}(\omega) = \text{AC iletkenlik}$$

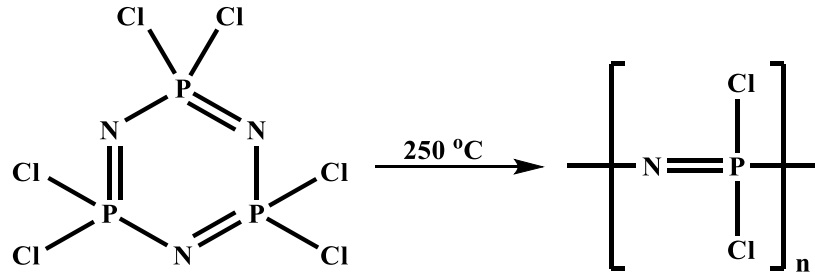
$$\omega = 2\pi f, \text{ açısal frekans}$$

$$\tan \delta = \text{kayıp faktörü}$$

$$\epsilon'' = \text{dielektrik geçirgenlik } (\epsilon_r * 8.852E10^{-14} \text{ F/cm})$$

3.4 Sentez Çalışmaları

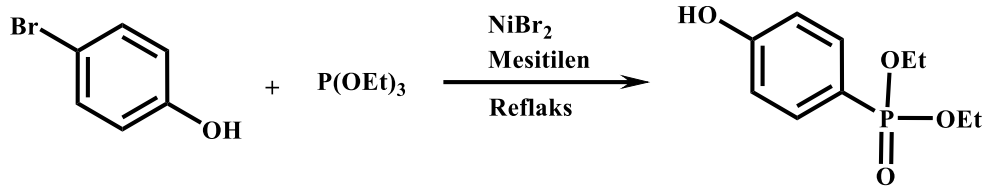
3.4.1 Poli(diklorofosfazen) (1) Sentezi



Şekil 3.1 Poli(diklorofosfazen) sentezi

Polidiklorofosfazen literatür verilerine göre sentezlendi [26]. Vakum süblimasyonu yöntemiyle saflaştırılan heksaklorosiklotrifosfazatrien (5.7 g, 16.4 mmol) bir ucu daha önceden bek alevinde kapatılmış pyreks tüpe ($\phi=15$ mm, $\ell=120$ mm) konuldu. Tüpün açık ucuna bağlanan üç yollu musluk ile tüp içerisindeki hava boşaltıldı (~ 1 mmHg). Vakum hattı kapatılarak tüp içindeki heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) önceden 120 °C'ye ısıtılan yağ banyosunda eritildikten sonra soğutularak kristallendirildi ve tüpe spektroskopik saflıkta argon dolduruldu. Tüp içerisinde kalan havayı boşaltmak için vakum-eritme-argon işlemleri üç defa tekrarlandı ve son olarak 35-40 dakika süreyle vakum uygulandı. Bu süre sonunda vakum hattı kapatılmaksızın tüpün açık ucu bek alevinde kapatıldı. Kapalı tüpteki trimer önceden 250 °C'ye ısıtılmış yağ banyosuna alınarak mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırıldı. Tüp içerisindeki maddenin yeterli derecede viskoz hale gelmesi ile polimerizasyon reaksiyonu tamamlandı (24-48 saat). Spektroskopik saflıkta argon gazı ile doldurulan eldivenli kabine alınan tüp, 500 mL tek boyunlu balon içerisine konulan 250 mL kuru THF üzerine kırılarak 2-3 saat karıştırıldı. Polimer çözeltisi süzgeç kâğıdından süzülerek cam parçacıklarından ayrıldı ve ham polimer çözeltisi 400 mL hekzan üzerine dökülerek trimer ve diğer oligomerik fosfazen türevlerinden çöktürülerek ayrıldı. Çöken polidiklorofosfazen 250 mL tek boyunlu balonda 150 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltiden alınan 5 mL örneğin çözücüsü uzaklaştırılarak, çözelti içerisindeki polimer konsantrasyonunun hesaplanması için kullanıldı. Verim: 3.12 g/150 mL (%54.7).

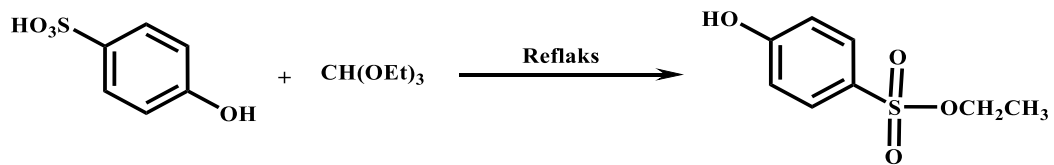
3.4.2 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) Sentezi



Şekil 3.2 4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezi

4-hidroksifenil dietilfosfonat bileşiği literatür bilgilerine göre sentezlendi [26]. 100 mL iki boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferi altında 10 mL 1,3,5-trimetilbenzen (mesitilen) içerisinde, 4-bromfenol (10 g, 58 mmol, 1 eq) ve NiBr₂ (1 g, 4.6 mmol, 0.08 eq) mesitilenin kaynama noktasına ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı. Trietilfosfit (14.4 g, 87 mmol, 1.5 eq) damlatma hunisi yardımıyla karışıma ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı mesitilenin kaynama noktasında 2 saat karıştırıldı ve bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden süzülerek 50mL dietileter içerisinde çözüldü ve %10'luk NaOH çözeltisi ile üç defa ekstrakte edildi. Sulu faz 100mL dietileter ile iki defa yıkandı ve konsantre hidroklorik asit (%37) ile muamele edilerek tekrar 100 mL dietileter ile üç defa ekstrakte edildi. Eter fazları birleştirilerek sodyum sülfat üzerinden kurutuldu ve ham ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 4-hidroksifenil dietilfosfonat yağimsı sıvı olarak elde edildi ve oda sıcaklığında kristallendi. Verim: 9.9 g (%74).

3.4.3 Etil 4-hidroksibenzensülfonat (3) Sentezi

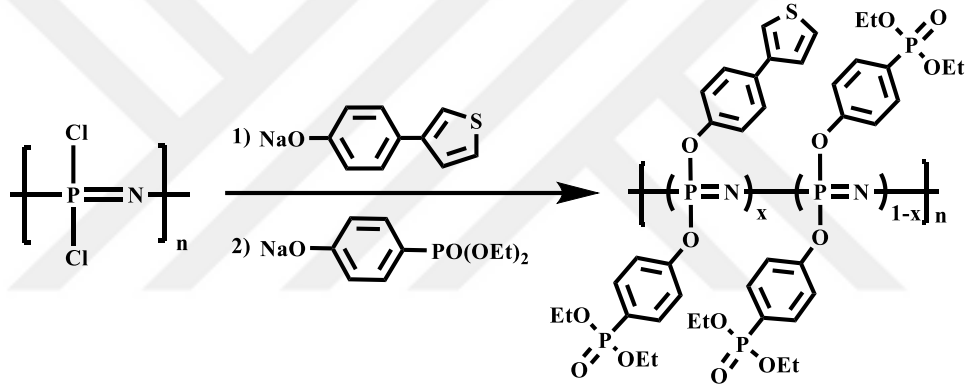


Şekil 3.3 Etil 4-hidroksibenzensülfonat sentezi

Etil 4-hidroksibenzensülfonat literatür bilgilerine göre sentezlendi [260]. 4-hidroksibenzensülfonik asit hidrat (35.4 g, 172.4 mmol, 1eq) argon atmosferi altında, yuvarlak dipli tek boyunlu 250 mL'lik bir balonda trietilortoformat (70 mL, 411.9 mmol, 2.39eq) içerisinde çözüldü. Kırmızı şarap rengini alan reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 60 °C'ye ısıtılarak yan ürün olarak oluşan etilformat reaksiyon balonuna bağlanan yatay damıtma düzeneği ile reaksiyon

karışımından 45-46 °C’de distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonu içerisine tekrar trietilortoformat (35 mL, 205.9 mmol, 1.2eq) ilave edildi ve oluşan etil format eş zamanlı olarak 45 dakika boyunca distillendi. Daha sonra distilasyon sistemine tuzaklı vakum pompası bağlanarak trietilformatın fazlası ve oluşan diğer uçucu bileşikler distillenerek viskoz, bal kıvamında ham ürün karışımı elde edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan etil 4-hidroksibenzensülfonat (3) sabit faz olarak silikajel (230-400 mesh), hareketli faz olarak Hekzan/THF sisteminin (3:1) kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı. Etil 4-hidroksibenzensülfonat (3) yağimsı sıvı olarak elde edildi ve oda sıcaklığında kendiliğinden kristallendi (30.4 g, verim: %87, e.n: 79-80 °C).

3.4.4 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (4) Sentezi

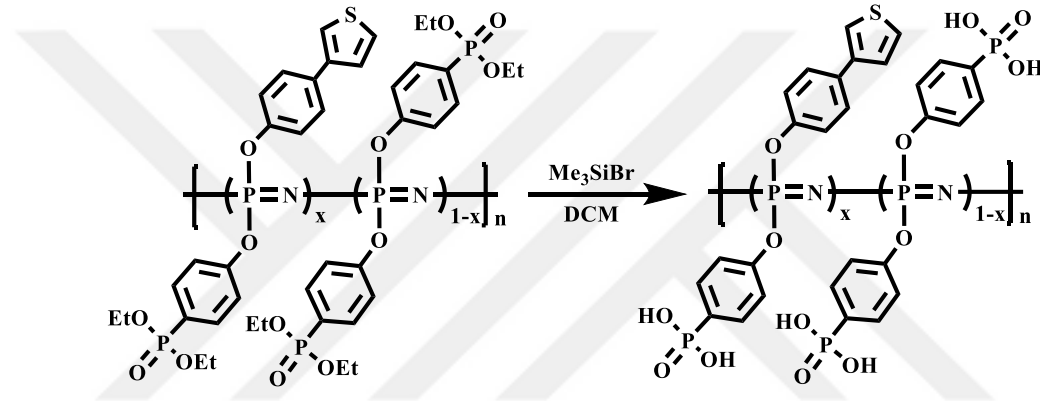


Şekil 3.4 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen sentezi

4-(tiyofen-3-il)fenol ve 4-hidroksibenzendietilfosfonat sübtitüe polifosfazen bileşiği polidiklorofosfazen üzerine reaktiflerin sıralı sübtitüsyon yöntemiyle sentezlendi. Bunun için öncelikle; 4-(tiyofen-3-il)fenol (0.022 g, 0.12 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.005 g, 0.12 mmol, 0.02eq) 10 mL kuru THF içerisinde 100 mL’lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen fenoltiyofenin sodyum tuzu üzerine 95 mL kuru THF’de çözülen polidiklorofosfazen (0.7 g, 6 mmol/monomer, 1eq) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 4-hidroksibenzendietilfosfonat (3.05 g, 13.28 mmol, 2.2eq) ve NaH (0.53 g, 13.28 mmol, 2.2eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL’lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen 4-oksibenzendietilfosfonat sodyum tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabinde 24 saat karıştırıldıktan sonra

eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş döner buharlaştırıcıda vakum altında ~50 mL'ye konsantre edildi. Elde edilen sakız kıvamındaki ham polimer reaksiyona girmeden kalan 4-hidroksibenzen dietilfosfonatı uzaklaştırmak için 100 ml dietileter ile yıkandıktan sonra 50 mL seyreltik HCl ile muamele edilerek çöktürüldü ve 100 ml su ile iki defa yıkandı. Ham polimer saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60 °C'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzen dietilfosfonat]fosfazen (4) elde edildi (2.31 g, %76.1).

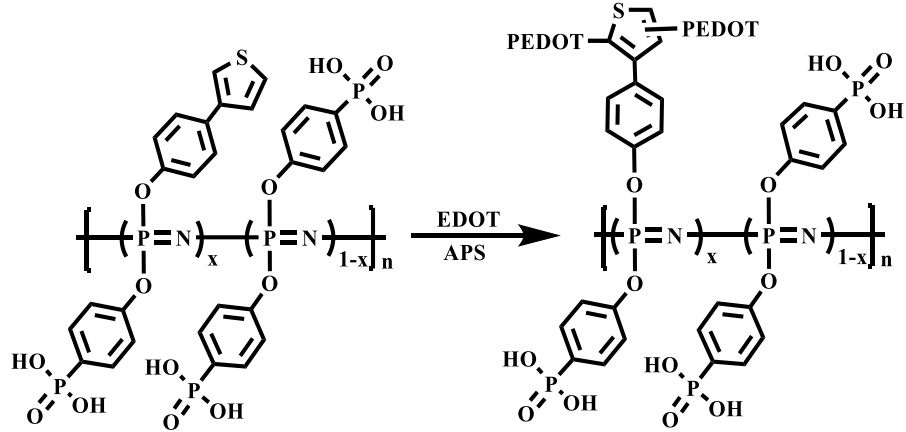
3.4.5 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (5) Sentezi



Şekil 3.5 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen sentezi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzen dietilfosfonat]fosfazen (4) polimeri üzerindeki dietilfosfonat grupları trimetilbromosilan (Me₃SiBr) varlığında fosfonik asit gruplarına hidroliz edildi. Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzen dietilfosfonat]fosfazen (1.7 g, 3.38 mmol) 20 ml diklorometan (DCM) içerisinde çözüldü ve üzerine Me₃SiBr (4.27 g, 27 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 25 ml metanol ilave edilerek 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham polimer 100 mL seyreltik HCl ile çöktürülerek, 100 mL etanol ile 2 defa yıkandı, vakum etüvünde 60 °C'de 48 saat kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (5) elde edildi (1.22 g, %92.4).

3.4.6 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (6a-d) Sentezi



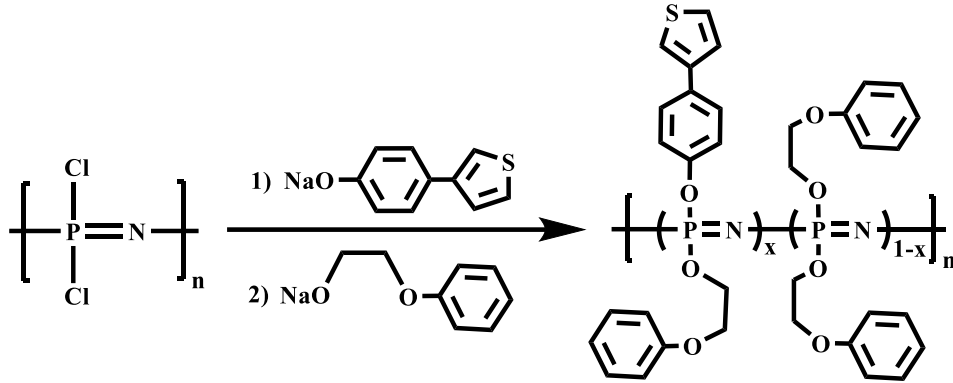
Şekil 3.6 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (5) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda EDOT ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, EDOT monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan mavi renkli ham ürün diyaliz membran (cut off. 2000Da) içerisinde alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda hazırlanan poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT 6a-d kopolimerleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.3’de verildi.

Çizelge 3.3 6a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/EDOT (mol/mol)	Polimer (g)	EDOT (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	%Verim
6a	1:0.5	0.1	18.2	29.2	87
6b	1:1	0.1	36.4	58.4	90
6c	1:1.5	0.1	54.6	87.5	84
6d	1:2	0.1	72.7	116.7	93

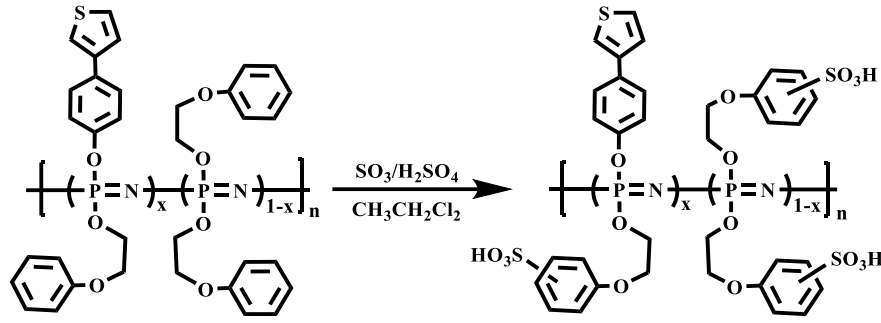
3.4.7 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) Sentezi



Şekil 3.7 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen sentezi

4-(tiyofen-3-il)fenol ve 2-fenoksietanol süsbitüe polifosfazen bileşiği, reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bunun için öncelikle; 4-(tiyofen-3-il)fenol (0.1 g, 0.56 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.02 g, 0.56 mmol, 0.02eq) 20 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen tiyofenfenoksi sodyum tuzu, 95 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (3.2 g, 28 mmol/monomer, 1eq) üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra fenoksietanol (11.42 g, 84 mmol, 3eq) ve NaH (3.31 g, 84 mmol, 3eq) 50 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen fenoksietanolün sodyum tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabinde 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~30mL ye konsantre edildi. Elde edilen ham polimer 100 mL etanol ile yıkandıktan sonra 50 mL seyreltik HCl ile çöktürüldü. Saat camı üzerine alınan ham polimer vakum etüvünde 50 °C'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) elde edildi (6.8 g, %77.3).

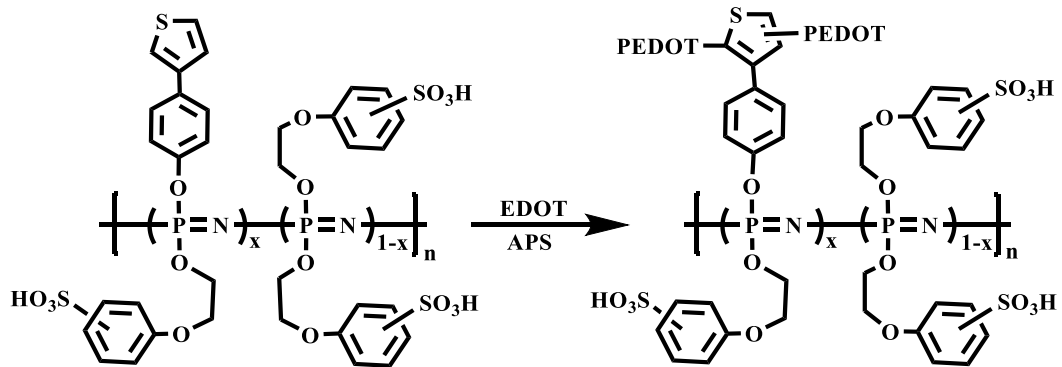
3.4.8 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (8) Sentezi



Şekil 3.8 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) (2.5 g, 7.84 mmol/monomer, 1eq) 250 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 100 mL dikloroetan (DCE) içerisinde argon atmosferi altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisi üzerine 10 mL DCE içerisinde çözülen dumanlı sülfürik asit (4.04 g, 15.68 mmol, 2eq, %65 serbest SO₃) damlatma hunisi ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer sırasıyla 50 mL %10 NaOH çözeltisi ve 50 mL %10 HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak 500 mL saf su ile (saf su ilk iki yıkamada her iki saatte bir sonra her 6-8 saatte bir değiştirildi) iki gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer saat camına alınarak vakum etüvünde 60 °C'de 4 gün kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit] fosfazen (8) elde edildi (2.65 g, %70.6).

3.4.9 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (9a-d) Sentezi



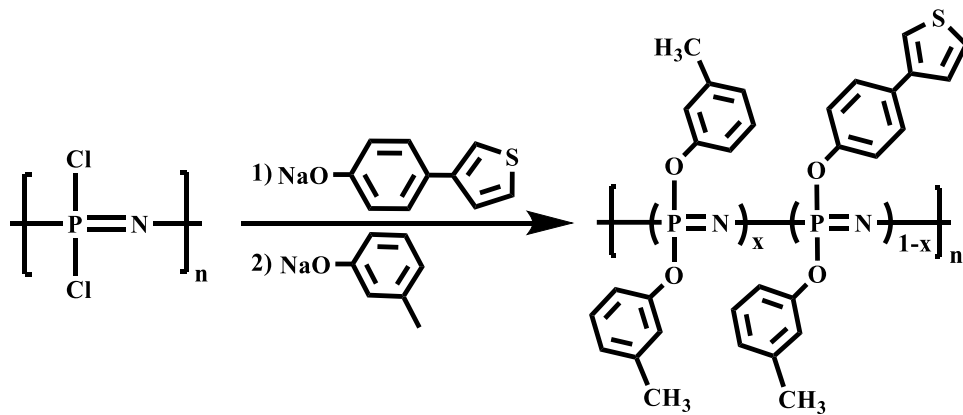
Şekil 3.9 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonikasit]fosfazen (8) (0.1 g) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda EDOT monomeri ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra, EDOT ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Koyu mavi renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan poli[(2-fenoksietoksi)sülfonikasit]fosfazen-g-PEDOT (9) diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda EDOT miktarıyla hazırlanan 9a-d polimerleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.4’de verildi.

Çizelge 3.4 9a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/EDOT	Polimer (g)	EDOT (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	%Verim
9a	1:0.5	0.1	14.8	23.8	88
9b	1:1	0.1	29.7	47.6	91
9c	1:1.5	0.1	44.5	71.5	89
9d	1:2	0.1	59.4	95.3	90

3.4.10 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) Sentezi



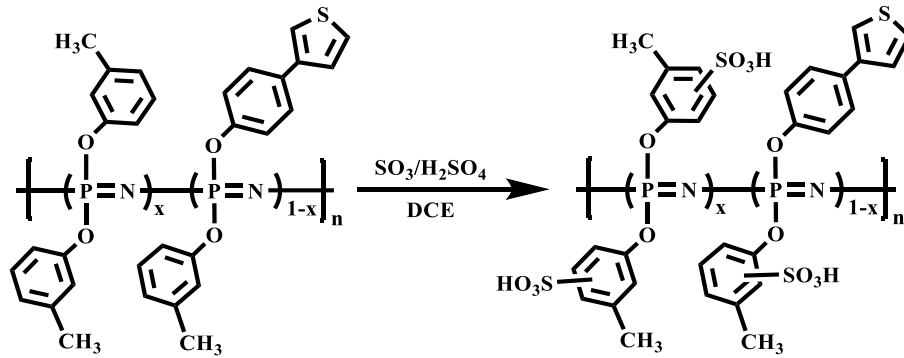
Şekil 3.10 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen sentezi

4-(tiyofen-3-il)fenol ve 3-metilfenoksi süsbtitüe polifosfazen bileşiği, reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süsbtitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bunun için öncelikle; 4-(tiyofen-3-il)fenol (0.026 g, 0.14 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.006 g, 0.14

mmol, 0.02eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen fenoltiyofenin sodyum tuzu üzerine 95 mL kuru THF de çözülen polidiklorofosfazen (0.825 g, 7.11 mmol/monomer, 1eq) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 3-metilfenol (2.3 g, 21.33 mmol, 3eq) ve NaH (0.85 g, 21.33 mmol, 3eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen 3-metilfenolün sodyum tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabinde 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~50 mL'ye konsantre edildi. Elde edilen ham polimer çözeltisi sırasıyla; reaksiyona girmeden kalan fazla 3-metilfenolü uzaklaştırmak için 100 mL etanol ile yıkandıktan sonra 50 mL seyreltik HCl ile birkaç kez muamele edilerek çöktürüldü ve saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) elde edildi (1.73 g, %94).

3.4.11 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11)

Sentezi

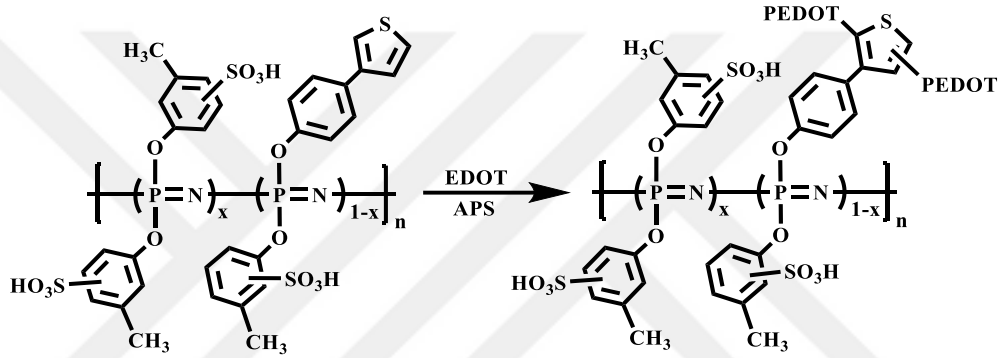


Şekil 3.11 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) (1.5 g, 5.79 mmol/monomer) 250 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 120 mL dikloroetan (DCE) içerisinde argon atmosferi altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisi üzerine 30 mL DCE içerisinde çözülen dumanlı sülfürik asit (5.95 g, 11.58 mmol, 2eq, %65 serbest SO₃) damlatma hunisi ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı.

Elde edilen ham polimer sırasıyla 50 mL %10 NaOH çözeltisi ve 50 mL %10 HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak 500 mL saf su ile (saf su ilk iki yıkamada her iki saatte bir sonra her 6-8 saatte bir değiştirildi) iki gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer saat camına alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 1 gün kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11) elde edildi (1.91 g, %79).

3.4.12 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (12a-d) Sentezi



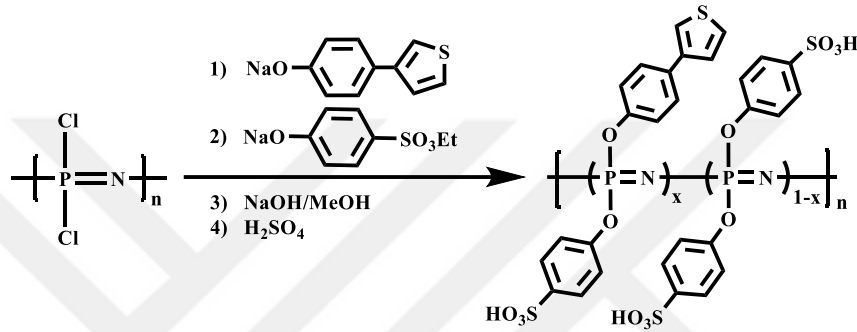
Şekil 3.12 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda EDOT monomeri ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, EDOT monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Koyu mavi renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (12) diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda EDOT kullanılarak hazırlanan 12a-d polimerleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.5'de verildi.

Çizelge 3.5 12a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/EDOT	Polimer (g)	EDOT (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% Verim
12a	1:0.5	0.1	17.0	27.2	79
12b	1:1	0.1	34.0	54.5	83
12c	1:1.5	0.1	51.0	81.6	81
12d	1:2	0.1	68.0	108.9	85

3.4.13 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (13) Sentezi

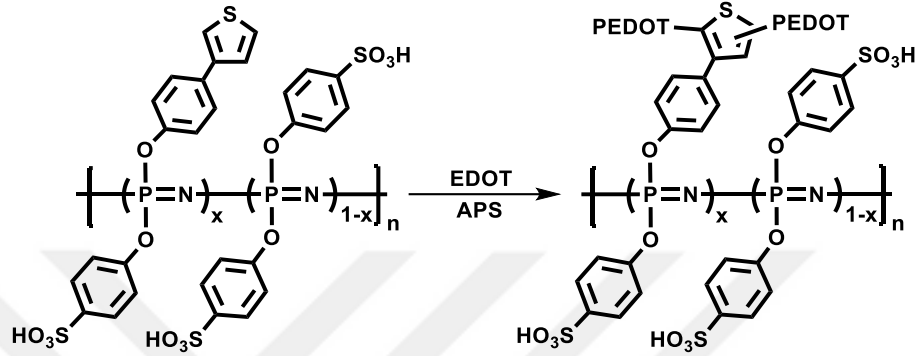


Şekil 3.13 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen sentezi

4-(tiyofen-3-il)fenol ve 4-hidroksibenzensülfonik asit sübtitüe polifosfazen bileşiği polidiklorofosfazen ile reaktiflerin sıralı sübtitüsyonu ve ardından sülfonik asit esterinin bazik hidrolizi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle; 4-(tiyofen-3-il)fenol (0.03 g, 0.16 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.007 g, 0.16 mmol, 0.02eq) 10 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen tiyofenfenoksi sodyum tuzu, 100 mL kuru THF de çözülen polidiklorofosfazen (0.95 g, 8.2 mmol, 1eq) üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etil 4-hidroksibenzensülfonat (3.8 g, 18.8 mmol, 2.3eq) ve NaH (0.75 g, 18.8 mmol, 2.3eq) 50 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen sodyum fenolat tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 2 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine, 22 mL 2M NaOH metanol çözeltisi ilave edilerek sülfonat esterinin hidrolizi için bir gece reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Polimerin sodyum sülfonat tuzu, 88 mL %10'luk sulu H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek serbest asit

formuna dönüştürüldü. Ham polimer diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 1 gün kurutuldu ve poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (13) elde edildi (2.57, %80).

3.4.14 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (14a-d) Sentezi



Şekil 3.14 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT sentezi

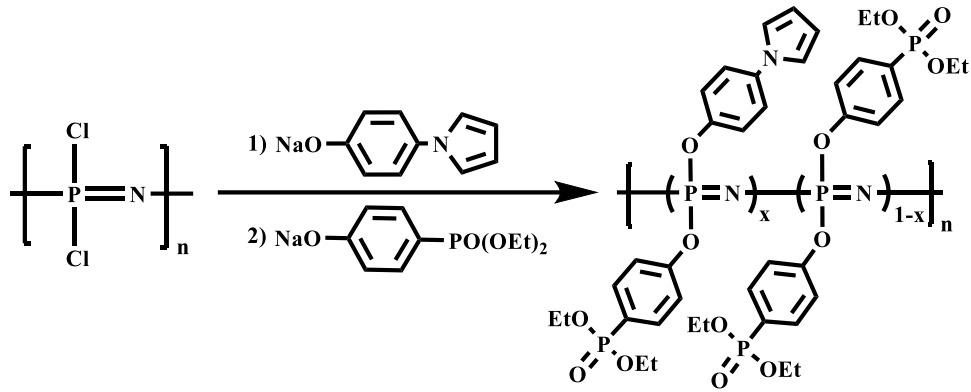
Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (13) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda EDOT ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, EDOT monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Koyu mavi renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (14) diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda EDOT ile hazırlanan 14a-d polimerleri için kullanılan stokiometrik reaktif miktarları Çizelge 3.6’da verildi.

Çizelge 3.6 14a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/EDOT	Polimer (g)	EDOT (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% Verim
14a	1:0.5	0.1	18.2	29.2	79
14b	1:1	0.1	36.4	58.4	83
14c	1:1.5	0.1	54.6	87.5	81
14d	1:2	0.1	72.7	116.7	85

3.4.15 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (15)

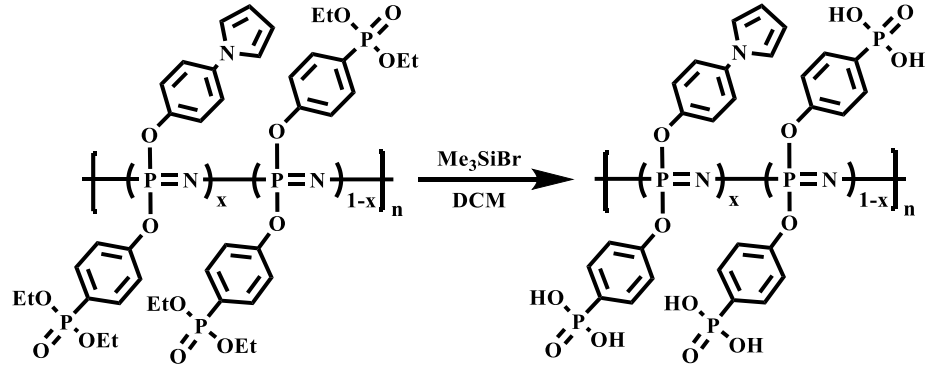
Sentezi



Şekil 3.15 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen sentezi

4-(1H-pirol-1-il)fenol ve 4-hidroksibenzendietilfosfonat süsbtitüe polifosfazen bileşiği polidiklorofosfazen ile fenolpirol ve fenolfosfonik asit esterinin sıralı süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. 4-(1H-pirol-1-il)fenol (0.019 g, 0.12 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.005 g, 0.12 mmol, 0.02eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen pirol fenolat sodyum tuzu, 100 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (0.67 g, 5.78 mmol-monomer, 1eq) üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra, 4-hidroksibenzendietilfosfonat (2.92 g, 12.7 mmol, 2.2eq) ve NaH (0.51 g, 12.7 mmol, 2.2eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen sodyum fenolat tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabinde 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~50 mL'ye konsantre edildi. Elde edilen sakız kıvamındaki ham polimer sırasıyla; reaksiyona girmeden kalan fazla fenolfosfonik asit esterini uzaklaştırmak için 100 mL dietileter ile yıkandıktan sonra 50 mL seyreltik HCl ile birkaç kez muamele edilip çöktürüldü. Saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60 °C'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (15) elde edildi (2.69 g, %92.8).

3.4.16 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (16) Sentezi

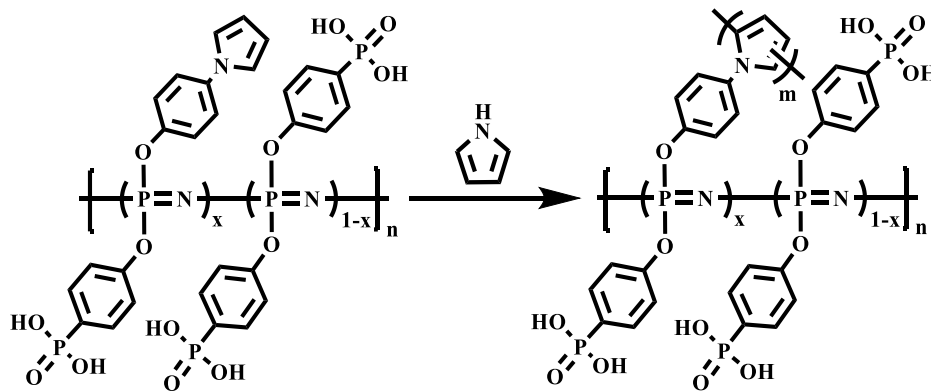


Şekil 3.16 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen sentezi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (15)

trimetilbromosilan (Me_3SiBr) varlığında fosfonik asit türevine hidroliz edildi. Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (2.5 g, 4.97 mmol/monomer) 50 ml diklorometan (DCM) içerisinde çözüldü ve Me_3SiBr (6.28 g, 39.76 mmol) ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 25 mL metanol ilave edilerek 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham polimer 100 mL seyreltik HCl ile çöktürülerek, 100 mL etanol ile 2 defa yıkandı, vakum etüvünde $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (16) elde edildi (1.46 g, %75.3).

3.4.17 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-polipirol (17a-d) Sentezi



Şekil 3.17 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi

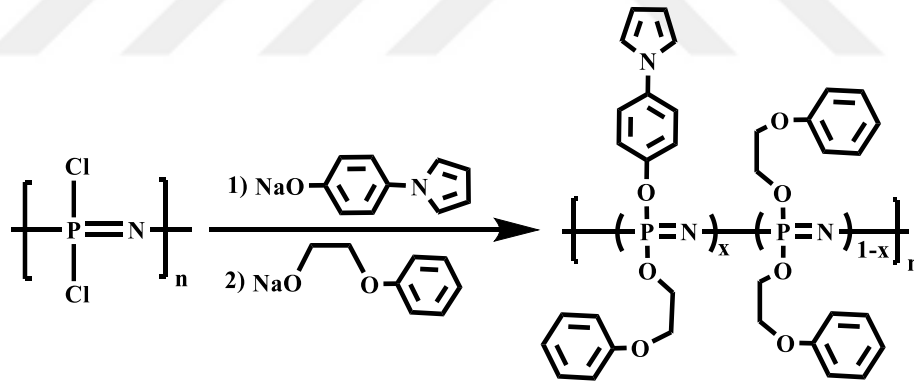
Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (16) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda pirol

monomeri ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, pirol monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Siyah renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan poli[4-oksi-benzenfosfonik asit]fosfazen-g-polipirol (17) diyaliz membran (cut off. 2000Da) içerisinde alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50°C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda pirol kullanılarak hazırlanan 17a-d polimerleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.7’de verildi.

Çizelge 3.7 17a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/Pirol	Polimer (g)	Pirol (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	%Verim
17a	1:0.5	0.1	8.6	29.2	72
17b	1:1	0.1	17.2	58.4	78
17c	1:1.5	0.1	25.7	87.6	76
17d	1:2	0.1	35.5	116.7	82

3.4.18 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (18) Sentezi



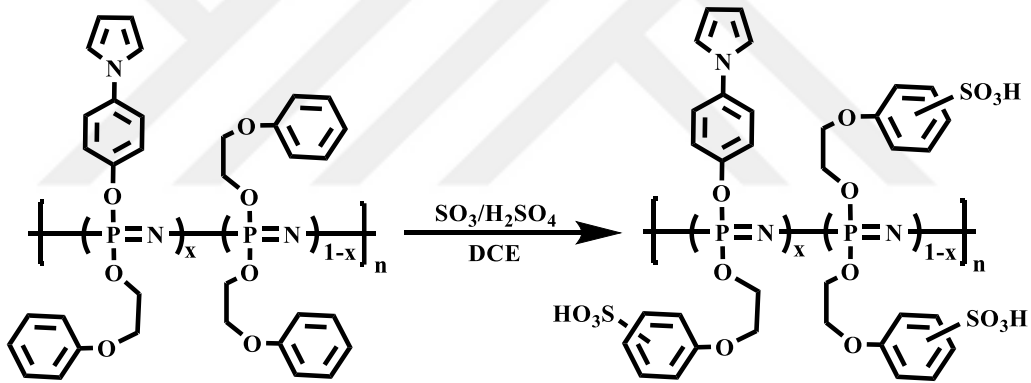
Şekil 3.18 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen sentezi

4-(1H-pirol-1-il)fenol ve 2-fenoksietanol sübtitüe polifosfazen bileşiği polidiklorofosfazen ile reaktiflerin sıralı sübtitüsyonu yöntemiyle sentezlendi. 4-(1H-pirol-1-il)fenol (0.068 g, 0.41 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.017 g, 0.41 mmol, 0.02eq) 10 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen pirolfenolün sodyum tuzu, 100 mL kuru THF’de çözülen polidiklorofosfazen (2.4 g, 20.7 mmol/monomer, 1eq) üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 2-fenoksietanol (8.57 g, 62.1 mmol, 3eq) ve

NaH (2.48 g, 62.1 mmol, 3eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen fenoksietanolün sodyum tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabinde 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~50 mL'ye konsantre edildi. Elde edilen sakız kıvamındaki ham polimer sırasıyla; reaksiyona girmeden kalan fazla fenoksietanolü uzaklaştırmak için 100 mL etanol ile yıkandıktan sonra 50 mL seyreltik HCl ile çöktürüldü. 100 mL saf su ile yıkanan polimer saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60 °C'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (18) elde edildi (2.95 g, %44.7).

3.4.19 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (19)

Sentezi

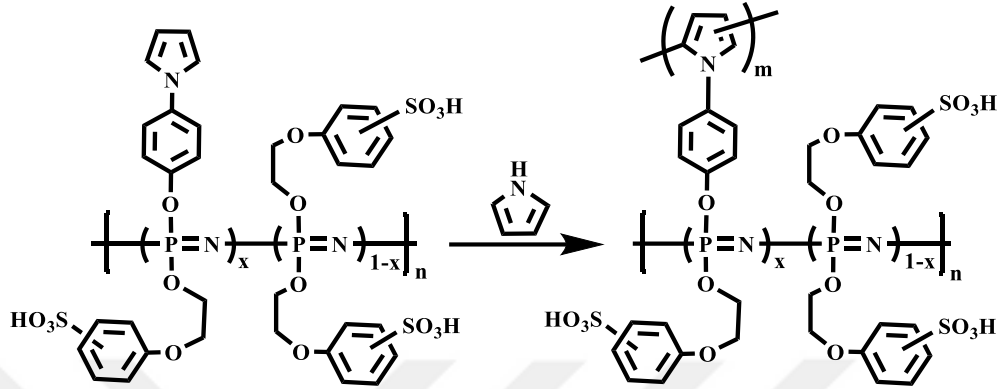


Şekil 3.19 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (19) (2.5 g, 7.84 mmol/monomer) 250 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 120 mL dikloroetan (DCE) içerisinde argon atmosferi altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisi üzerine 30 mL DCE içerisinde çözülen dumanlı sülfürik asit (4.04 g, 15.7 mmol, 2eq, %65 serbest SO_3) damlatma hunisi ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer sırasıyla 50 mL %10 NaOH çözeltisi ve 50 mL %10 HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak 500 mL saf su ile (saf su ilk iki yıkamada her iki saatte bir sonra her 6-8 saatte bir değiştirildi) 2 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham

polimer saat camına alınarak vakum etüvünde 50 °C’de 1 gün kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (22) elde edildi (1.5 g, %40).

3.4.20 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (20a-d) Sentezi



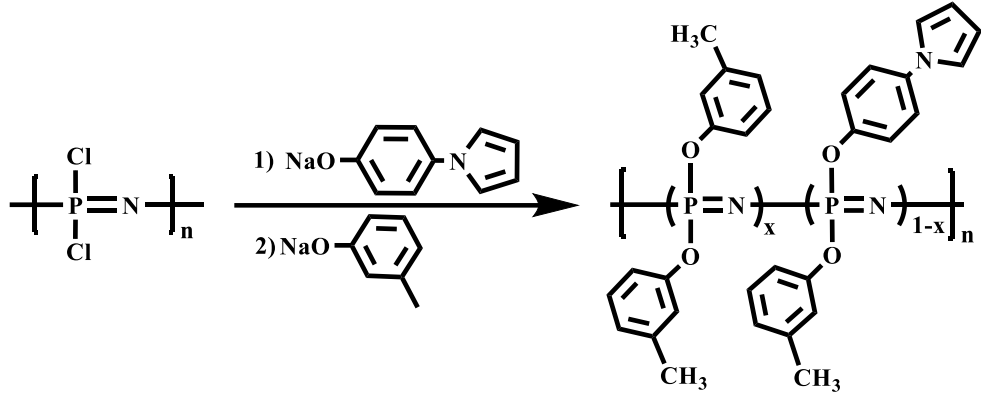
Şekil 3.20 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (19) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda pirol monomeri ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, pirol monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Siyah renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda hazırlanan 20a-d polimerleri için kullanılan stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.8’de verildi.

Çizelge 3.8 20a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/Pirol	Polimer (g)	Pirol (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% Verim
20a	1:0.5	0.1	7.0	23.8	77
20b	1:1	0.1	14.0	47.6	75
20c	1:1.5	0.1	21.0	71.5	79
20d	1:2	0.1	28.0	95.3	84

3.4.21 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (21) Sentezi

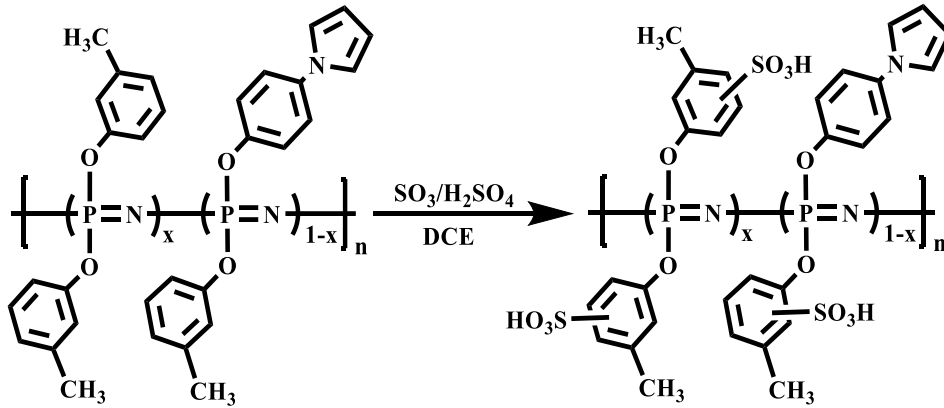


Şekil 3.21 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen sentezi

4-(1H-pirol-1-il)fenol ve 3-metilfenol süsbütü polifosfazen bileşiği polidiklorofosfazen ile reaktiflerin sıralı süsbütüsyonu yöntemiyle sentezlendi. 4-(1H-pirol-1-il)fenol (0.019 g, 0.12 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.005 g, 0.12 mmol, 0.02eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen pirol fenolün sodyum tuzu, 100 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (0.67 g, 5.78 mmol/monomer, 1eq) üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 3-metilfenol (1.87, 17.3 mmol, 3eq) ve NaH (0.69 g, 17.3 mmol, 3eq) 30 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen metilfenolün sodyum tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabinde 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak ~50 mL'ye konsantre edildi. Elde edilen ham polimer çözeltisi sırasıyla; reaksiyona girmeden kalan fazla fenoksietanolü uzaklaştırmak için 100 mL etanol ile yıkandıktan sonra 50 mL seyreltik HCl ile çöktürüldü. 100 mL saf su ile yıkanan polimer saat camı üzerine alınarak vakum etüvünde 60 °C'de 24 saat kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (21) elde edildi (1.41 g, %94).

3.4.22 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (22)

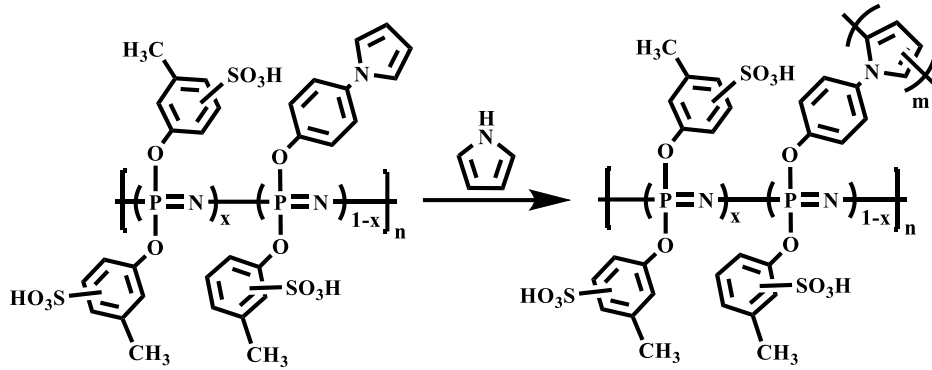
Sentezi



Şekil 3.22 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen sentezi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (21) (1.2 g, 4.63 mmol/monomer) 250 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 120 mL dikloroetan (DCE) içerisinde argon atmosferi altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisi üzerine 30 mL DCE içerisinde çözülen dumanlı sülfürik asit (0.24 g, 9.27 mmol, %65 serbest SO₃) damlatma hunisi ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer sırasıyla 50 mL %10 NaOH çözeltisi ve 50 mL %10 HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak 500 mL saf su ile (saf su ilk iki yıkamada her iki saatte bir sonra her 6-8 saatte bir değiştirildi) iki gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer saat camına alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 1 gün kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (22) elde edildi (1.17 g, %60).

3.4.23 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (23a-d) Sentezi



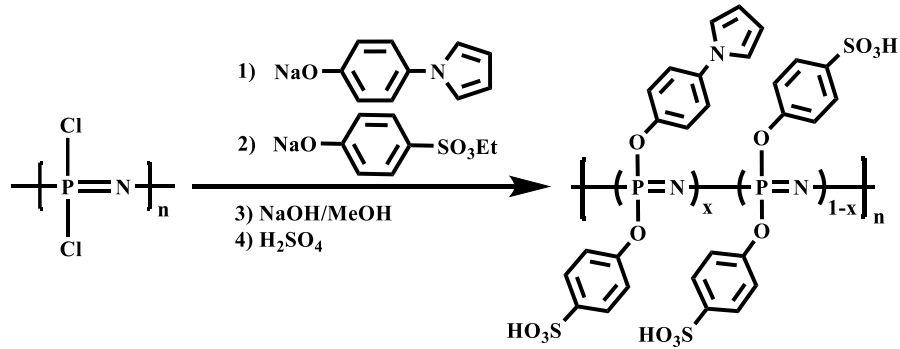
Şekil 3.23 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (22) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda pirol ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, pirol monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Siyah renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisine alınarak önce su ardından etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda pirol kullanılarak hazırlanan 23a-d polimerleri için stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.9’da verildi.

Çizelge 3.9 23a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/Pirol	Polimer (g)	Pirol (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% Verim
23a	1:0.5	0.1	8.0	27.2	64
23b	1:1	0.1	16.0	54.4	68
23c	1:1.5	0.1	24.0	81.6	66
23d	1:2	0.1	32.0	108.8	72

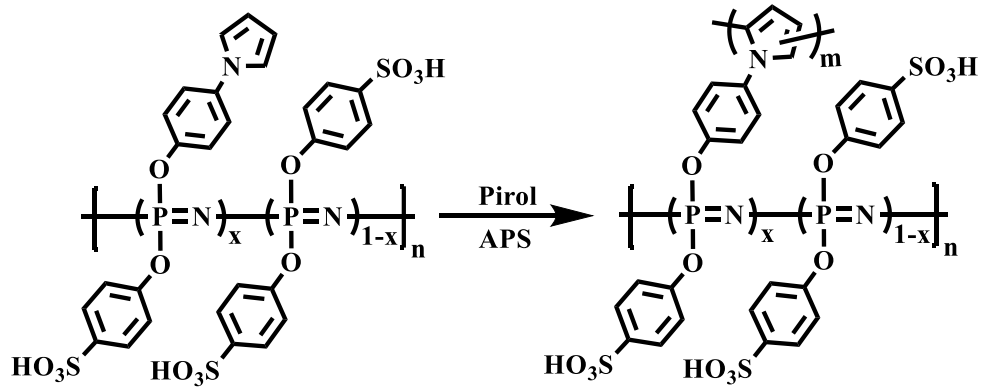
3.4.24 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (24) Sentezi



Şekil 3.24 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen sentezi

4-(1H-pirol-1-il)fenol ve 4-hidroksibenzensülfonik asit süstitüe polifosfazen bileşiği polidiklorofosfazen ile reaktiflerin sıralı süstitüsüyonu ve ardından sülfonik asit esterinin bazik hidrolizi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle; 4-(1H-pirol-1-il)fenol (0.027 g, 0.16 mmol, 0.02eq) ve NaH (0.007 g, 0.16 mmol, 0.02eq) 10 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen tiyofenfenoksi sodyum tuzu, 100 mL kuru THF de çözülen polidiklorofosfazen (0.95 g, 8.2 mmol, 1eq) üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etil 4-hidroksibenzensülfonat (3.8 g, 18.8 mmol, 2.3eq) ve NaH (0.75 g, 18.8 mmol, 2.3eq) 50 mL kuru THF içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirilmesinden elde edilen sodyum fenolat tuzu reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 2 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine, 22 mL 2M NaOH metanol çözeltisi ilave edilerek sülfonat esterinin hidrolizi için bir gece reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Polimerin sodyum sülfonat tuzu, 88 mL %10'luk sulu H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek serbest asit formuna dönüştürüldü. Ham polimer diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisinde alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C'de 1 gün kurutuldu ve poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (24) elde edildi (2.24 g, %70).

3.4.25 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (25a-d) Sentezi



Şekil 3.25 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol sentezi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (24) tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 20 mL saf su içerisinde argon atmosferi altında 30 dk karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisine karşılık gelen miktarda pirol ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra, pirol monomeri ile eşdeğer miktarda amonyum persülfatın 5 mL saf su içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Siyah renkli çözelti oluşumundan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (25) diyaliz membran (cut off 2000Da) içerisinde alınarak önce su ardından da etanole karşı 2 gün diyaliz edildi ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Farklı oranlarda pirol kullanılarak hazırlanan 25a-d polimerleri için stokiyometrik reaktif miktarları Çizelge 3.10’da verildi.

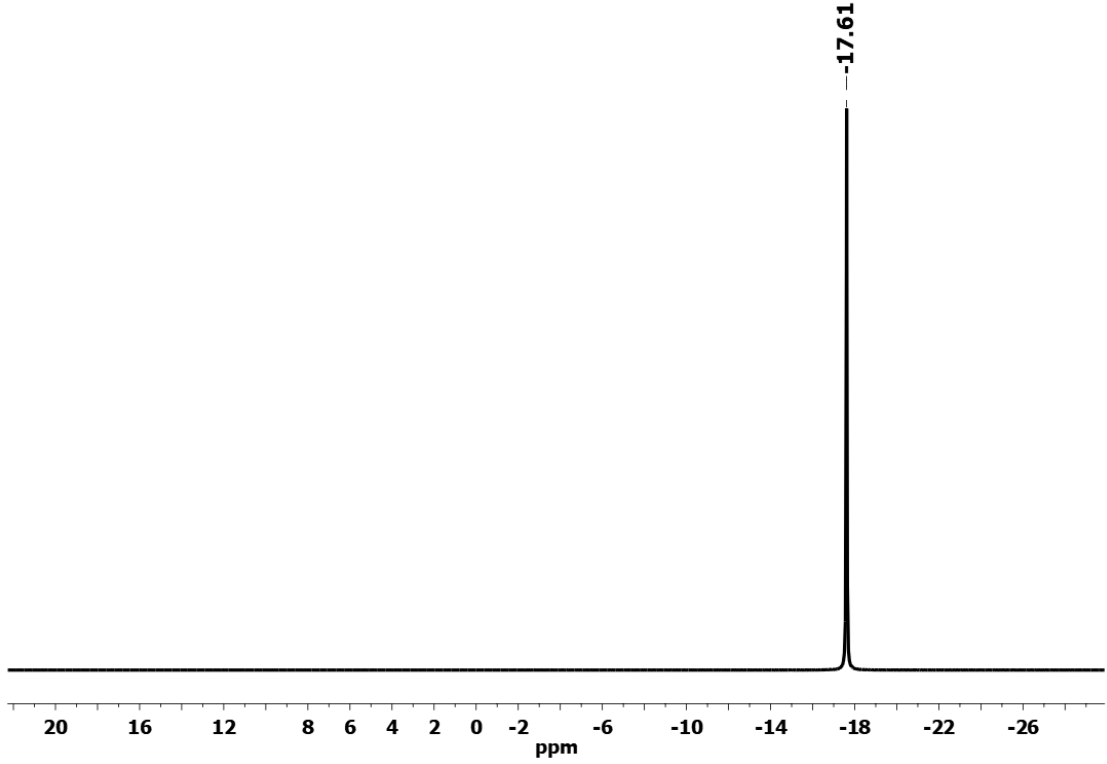
Çizelge 3.10 25a-d polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları

Polimer	Polimer/Pirol	Polimer (g)	Pirol (mg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% Verim
14a	1:0.5	0.1	8.6	29.2	79
14b	1:1	0.1	17.2	58.4	83
14c	1:1.5	0.1	25.8	87.6	81
14d	1:2	0.1	34.4	116.8	85

3.5 Yapı Aydınlatma Çalışmaları

3.5.1 Poli(diklorofosfazen) (1) Yapı Analizi

Polidiklorofosfazen polimerinin yapısı ^{31}P NMR ile aydınlatıldı (Şekil 3.26). Polidiklorofosfazen'in dış referans olarak H_3PO_4 'ün kullanıldığı THF+ CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $\delta = -17.6$ ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.

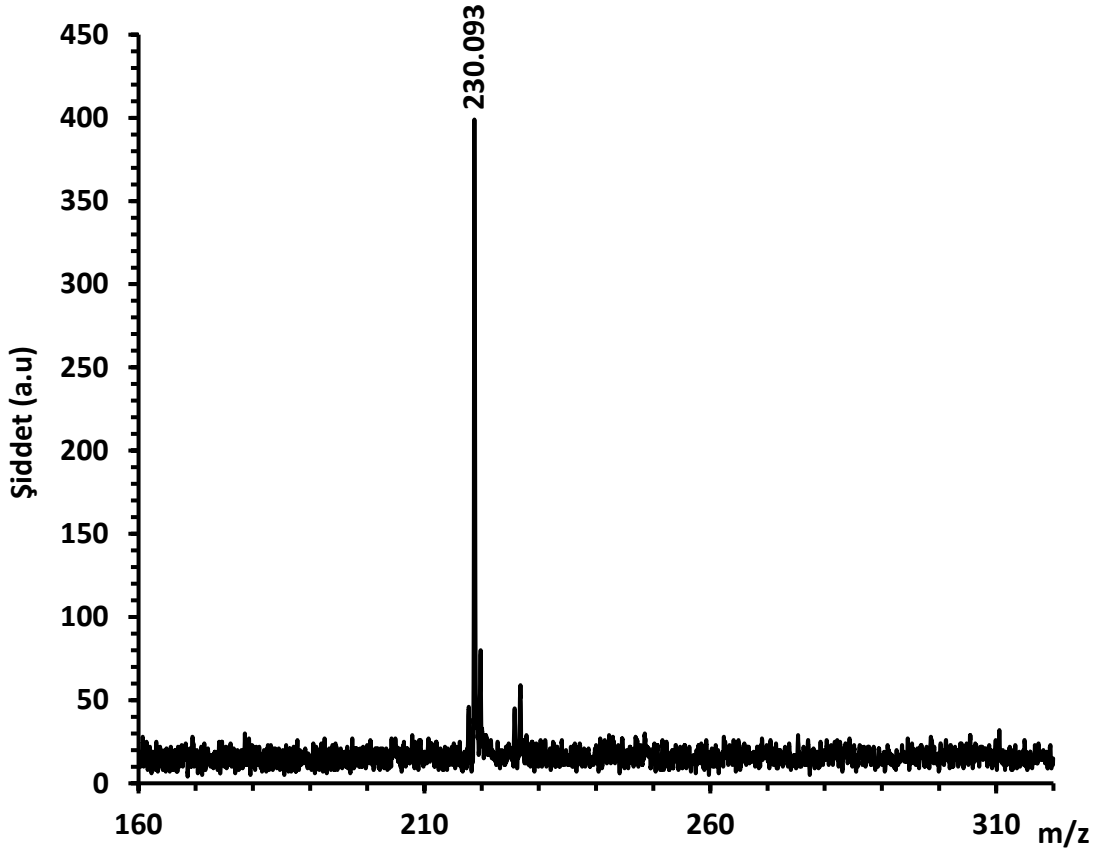


Şekil 3.26 1 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu

3.5.2 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) Yapı Analizi

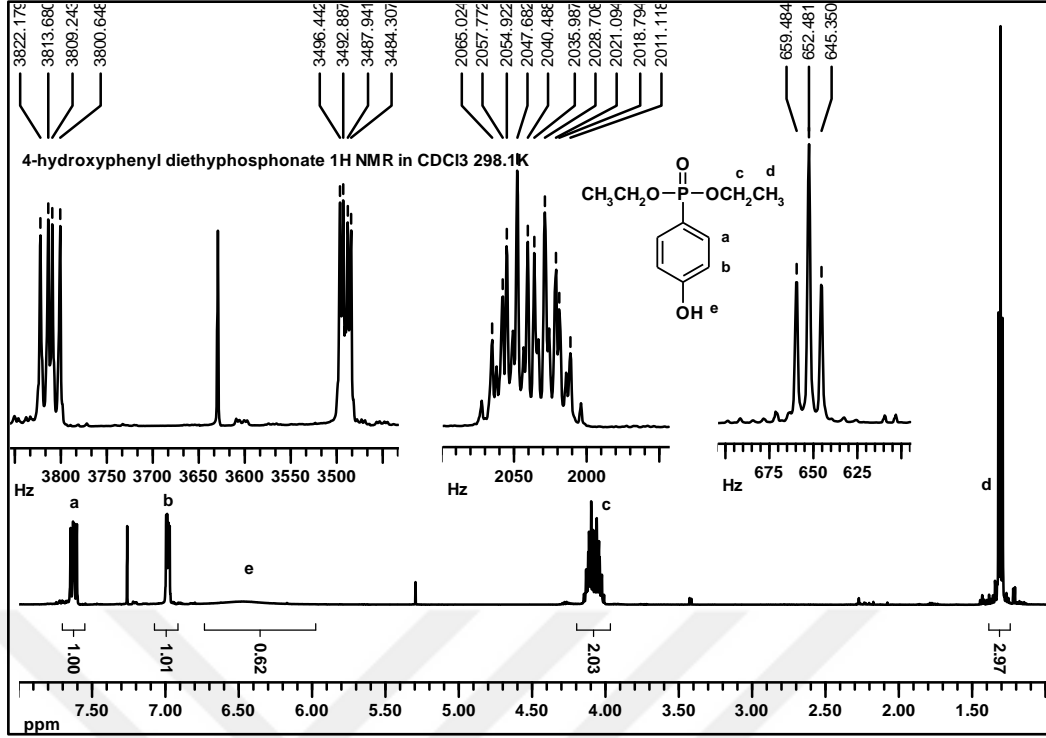
4-hidroksifenil dietilfosfonat bileşiğinin yapısı kütle spektrometresi, ^1H ve ^{31}P NMR ile aydınlatıldı.

MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[\text{M}^+]$ 230.09 m/z beklenen (230.20) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 3.27).



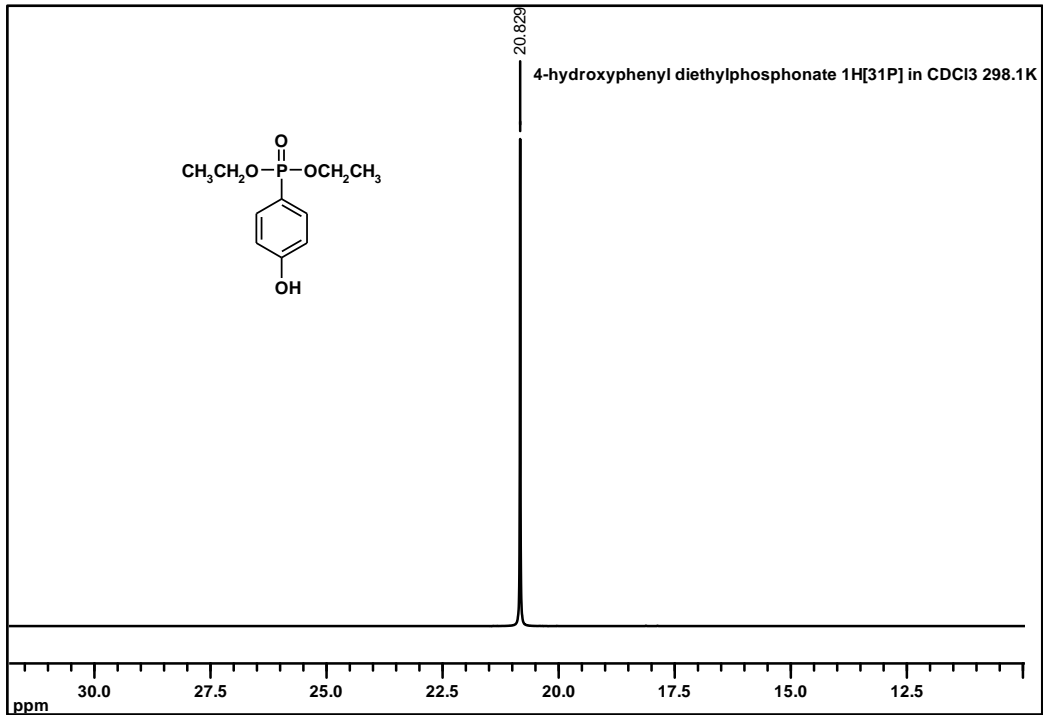
Şekil 3.27 2 bileşiğinin kütle spektrumu

4-hidroksifenil dietilfosfonat bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta = 6.99$ ve 7.63 ppm'de görülen dörtlü pikler disübsitüe benzen halkasındaki aromatik protonlara aittir ($^2J_{\text{HaHb}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HaP}} = 13$ Hz, $^4J_{\text{HbP}} = 3.6$ Hz). $\delta = 4.09$ ppm'de rezonansa gelen pik alifatik metilen protonlarına ait olup metil protonları ve fosfor atomu ile eşleşerek ($^2J_{\text{HcHd}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{HcP}} = 14$ Hz) çoklu pik şeklinde gözlenmektedir. $\delta = 1.31$ ppm'de gözlenen üçlü pik alifatik metil protonlarına ($^2J_{\text{HcHd}} = 7.1$ Hz) ve $\delta = 6.49$ ppm'deki pik ise $-\text{OH}$ protonuna aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 1:1:2:3:1 protona karşılık gelmektedir (Şekil 3.28).



Şekil 3.28 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

2 bileşiğinin dış referans olarak H_3PO_4 'ün kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde $\delta = 20.8$ ppm'de $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ grubundaki fosfor atomu tekli pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.29).

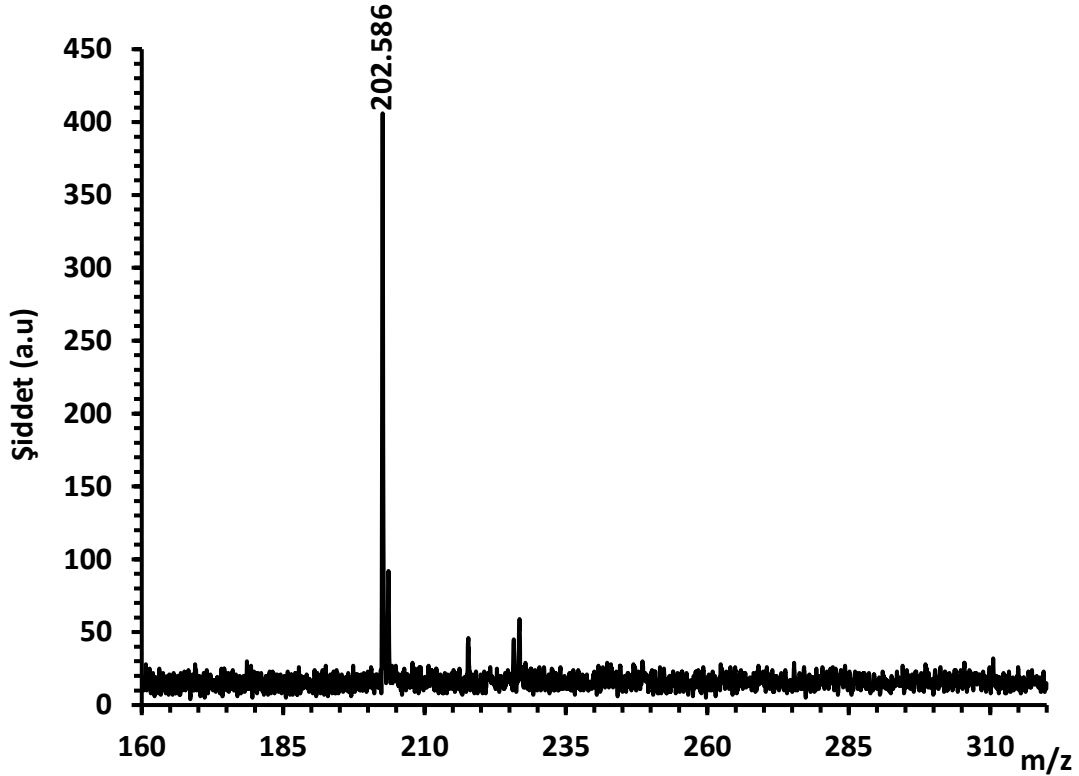


Şekil 3.29 2 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

3.5.3 Etil 4-hidroksibenzensülfonat (3) Yapı Analizi

Etil 4-hidroksibenzensülfonat bileşiminin yapısı kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı.

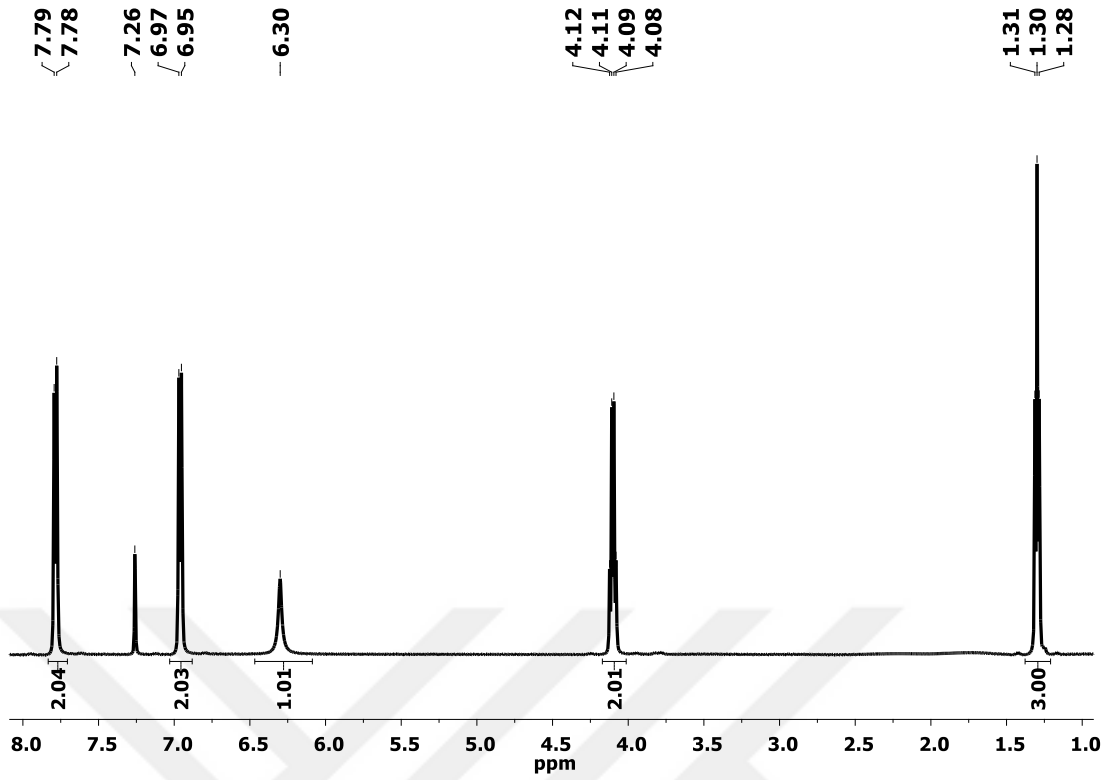
MALDI yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 202.58 m/z beklenen (202.20) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 3.30).



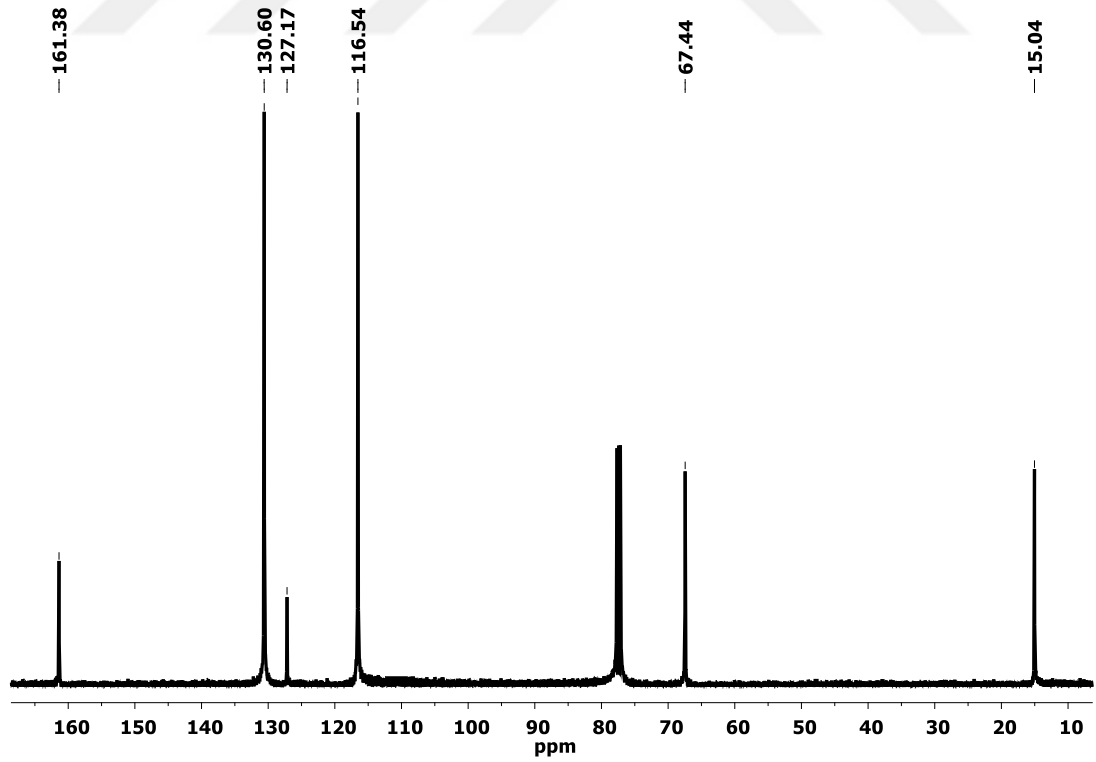
Şekil 3.30 3 bileşiminin kütle spektrumu

Etil 4-hidroksibenzensülfonat bileşiminin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, $\delta=6.9-7.8$ ppm aralığında aromatik protonlar ikili pikler olarak rezonansa gelmiş olup, para di-süstitüe benzen yapısını desteklemektedir. $\delta=4.1$ ppm'de gözlenen dörtlü pik ($-\text{CH}_2$) metilen protonlarına, $\delta=1.3$ ppm'de gözlenen üçlü pik metil protonlarına ait olup yapıyı desteklemektedir. Ayrıca, $\delta=6.3$ ppm'de gözlenen yayvan pik fenol halkasına bağlı $-\text{OH}$ grubuna aittir (Şekil 3.31).

3 bileşiminin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda, $\delta=130.6$ ppm ve $\delta=116.5$ ppm'de disüstitüe benzen halkasındaki süstitüe olmamış karbon atomlarına, $\delta=161.4$ ve $\delta=127.2$ ppm'de sırasıyla oksijen (C-O) ve kükürt (C-S) bağlı ipso karbon atomlarına, $\delta=67.4$ ppm'de ($-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) metilen karbonuna ve $\delta=15.0$ ppm'de metil karbon atomuna ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.32).



Şekil 3.31 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



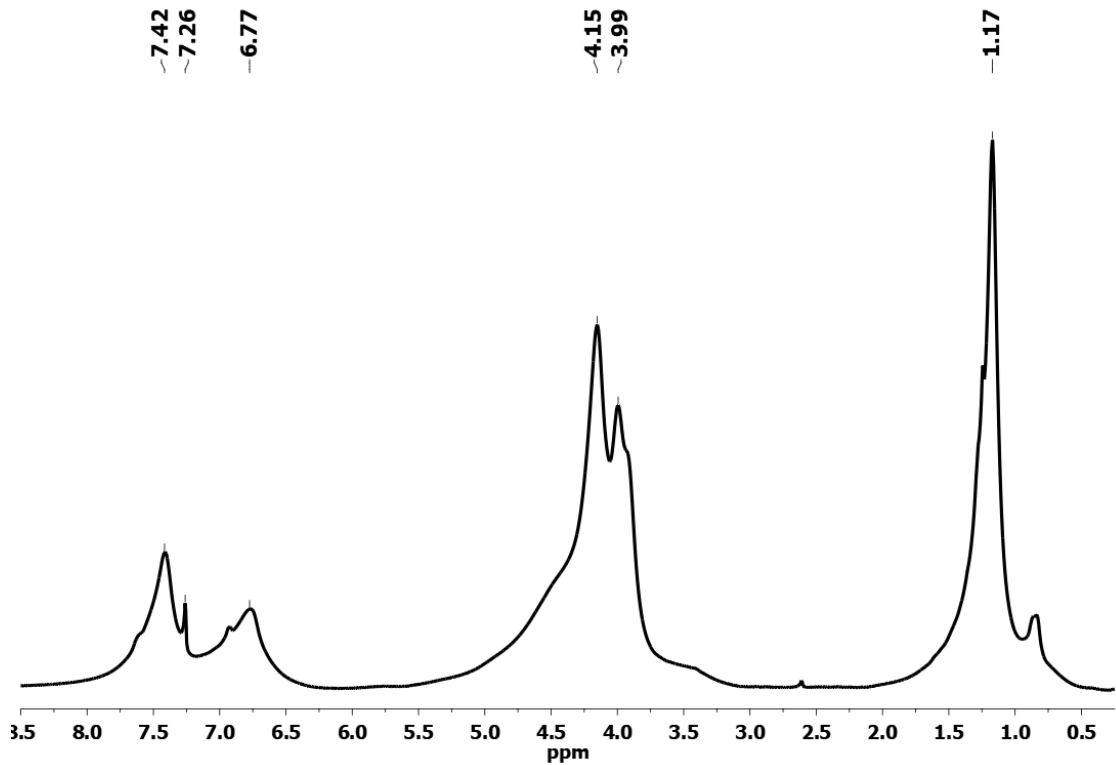
Şekil 3.32 3 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

3.5.4 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (4) Yapı

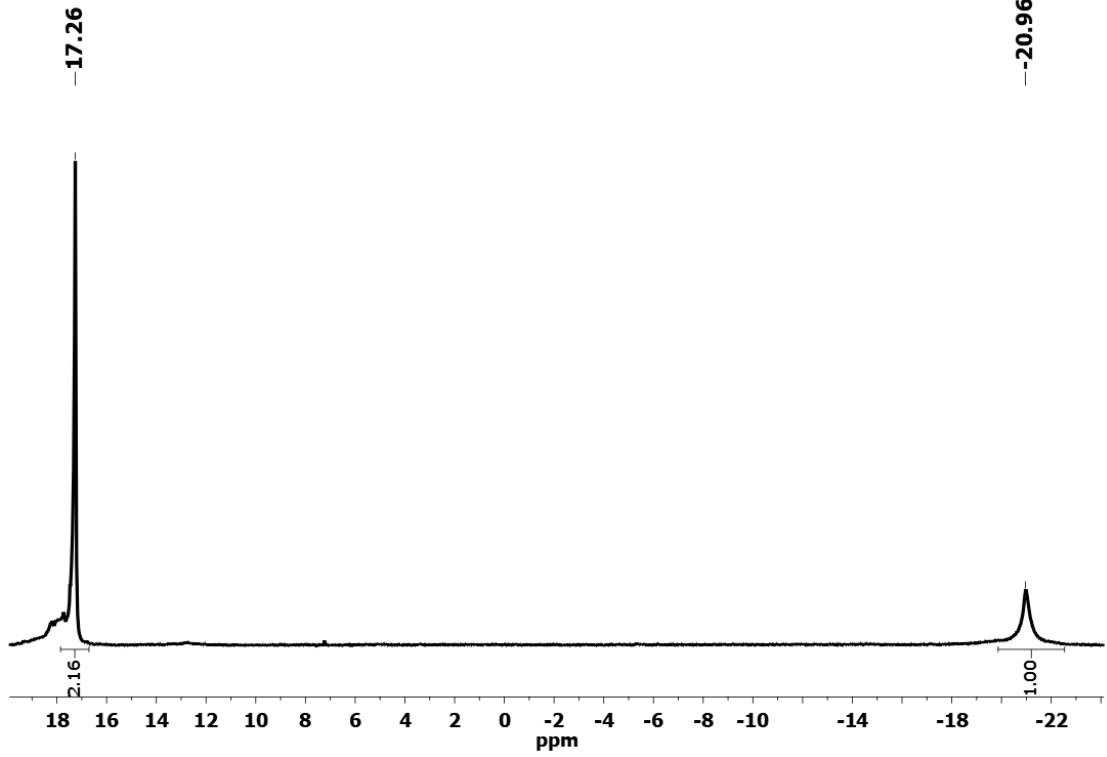
Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzendietilfosfonat]fosfazen (4) polimerinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.7-7.5$ ppm'de aromatik protonlar, $\delta = 3.5-5.0$ ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve $\delta = 1.2$ ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 3.33).

4 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = -21.0$ ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirindeki fenoksitiyofen ve fenoksifosfonat [$\text{NP}(\text{OAr})(\text{OAr}')$] grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir. $\delta = 17.3$ ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan fenolfosfonat [$\text{NP}(\text{OPhPR}_2\text{R}')_2$] grubundaki fosfor atomlarına aittir. İntegrasyon oranları yaklaşık 2:1 olup polimerin reaktifler ile süstitüe kopolimerik yapıda olduğunu desteklemektedir (Şekil 3.34).



Şekil 3.33 4 polimerinin ^1H NMR spektrumu

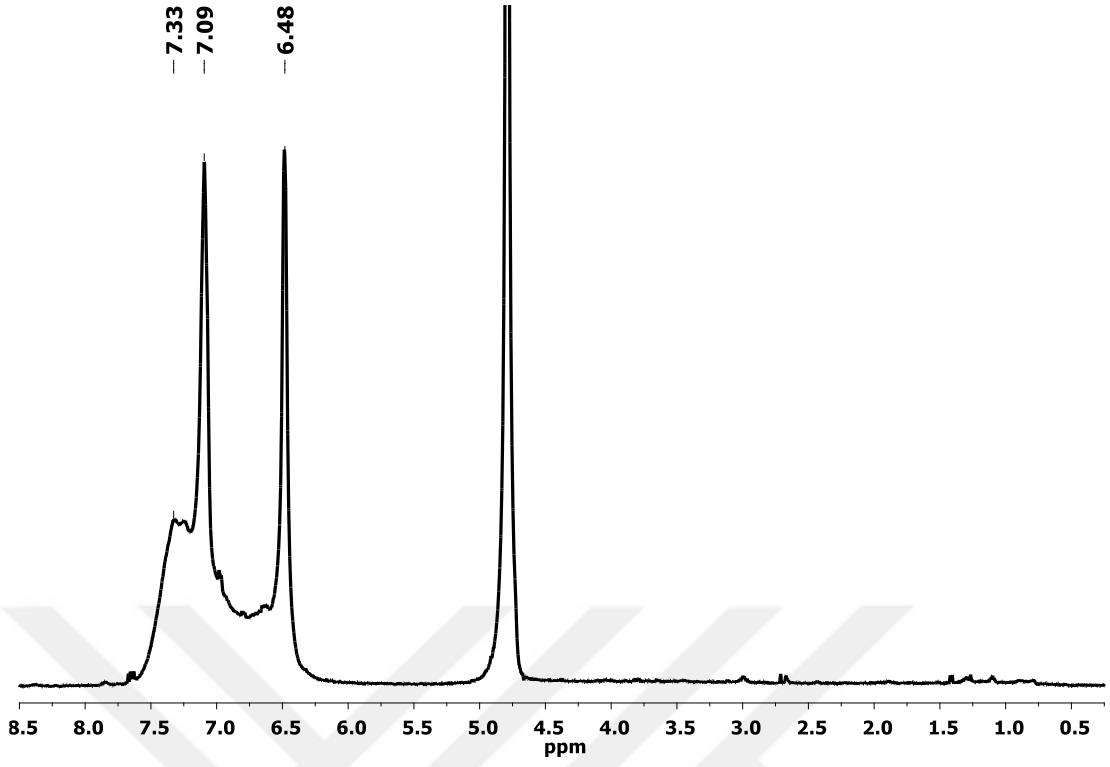


Şekil 3.34 4 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu

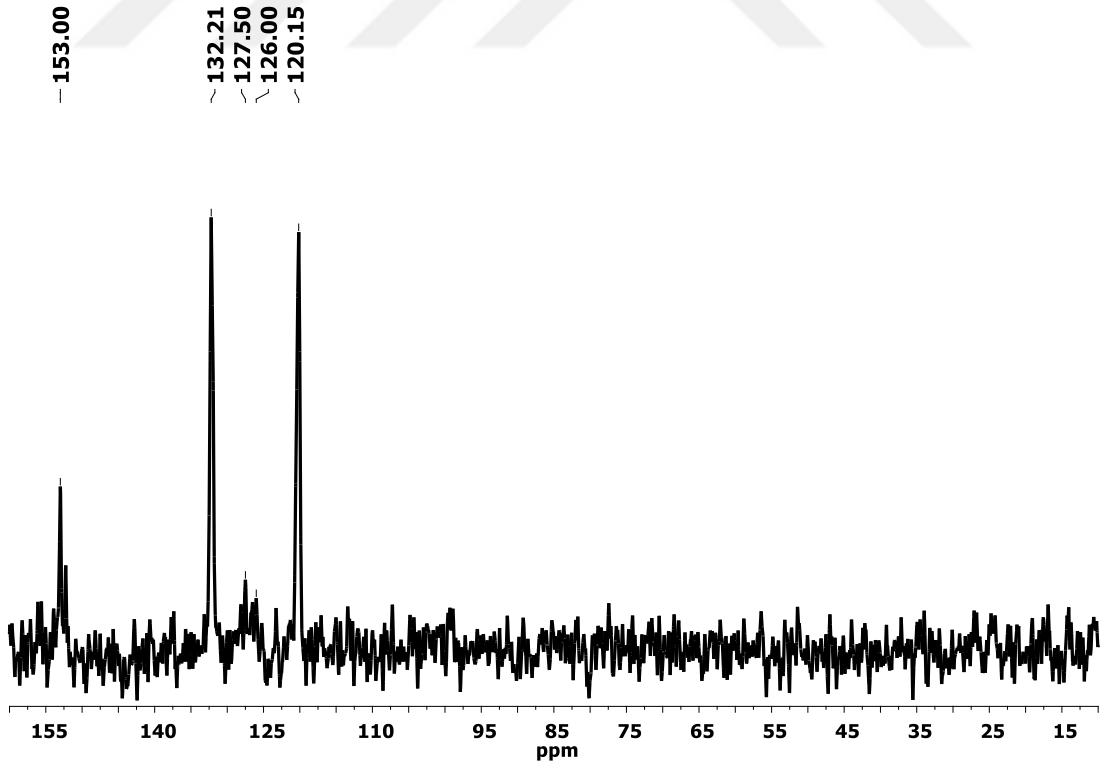
3.5.5 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen (5) Yapı Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen polimerinin oda sıcaklığında D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.2\text{-}7.7$ ppm aralığında aromatik protonlar yayvan pikler olarak gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.33) ile kıyaslandığında spektrumun alifatik bölgesinde etil grubuna ait piklerin kaybolduğu gözlenmektedir (Şekil 3.35).

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen bileşiğinin D_2O içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 132.2$ ppm ve $\delta = 120.2$ ppm'de disüstitüe benzen halkasındaki süstitüe olmamış karbon atomlarına, $\delta = 153.0$ ve $\delta = 127.5$ ppm'de sırasıyla oksijen (C-O) ve fosfor (C-P) ve bağlı ipso karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.36).



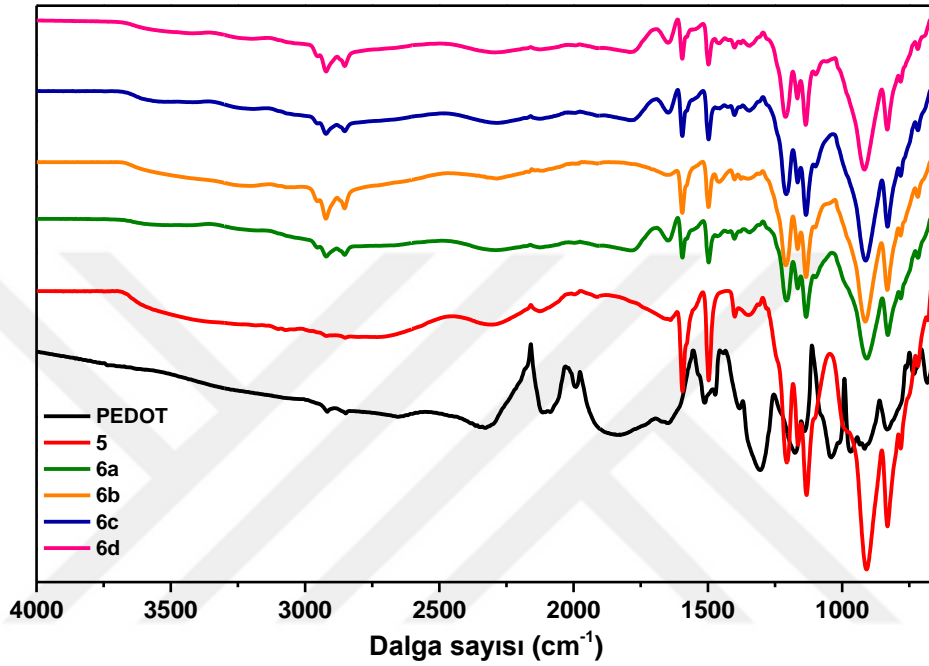
Şekil 3.35 5 polimerinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.36 5 polimerinin ¹³C NMR spektrumu

3.5.6 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (6a-d) Yapı Analizi

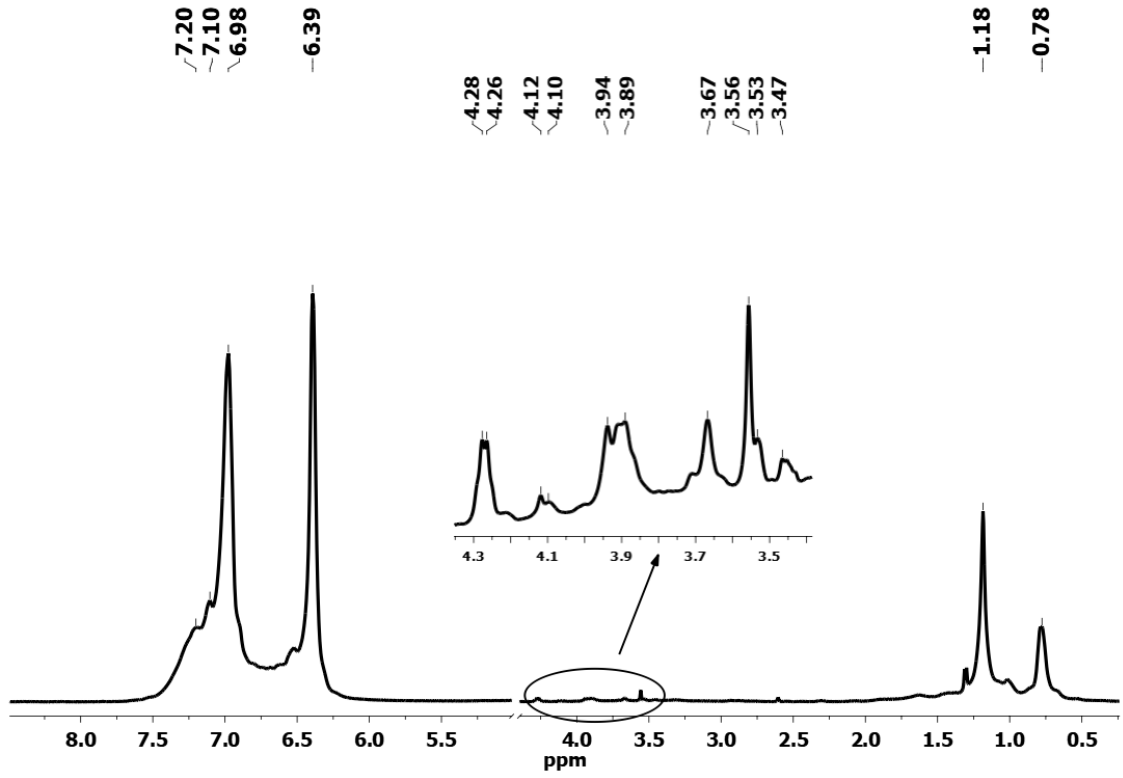
6a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda PEDOT ve polifosfazen zincirlerine ait karakteristik pikler gözlenmektedir. $\nu=3450\text{ cm}^{-1}$ -OH titreşimlerine, $\nu=2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ C-H titreşimlerine, $\nu=1602, 1577, 1480\text{ cm}^{-1}$ C=C titreşimlerine ve $\nu=1206\text{ cm}^{-1}$ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.37).



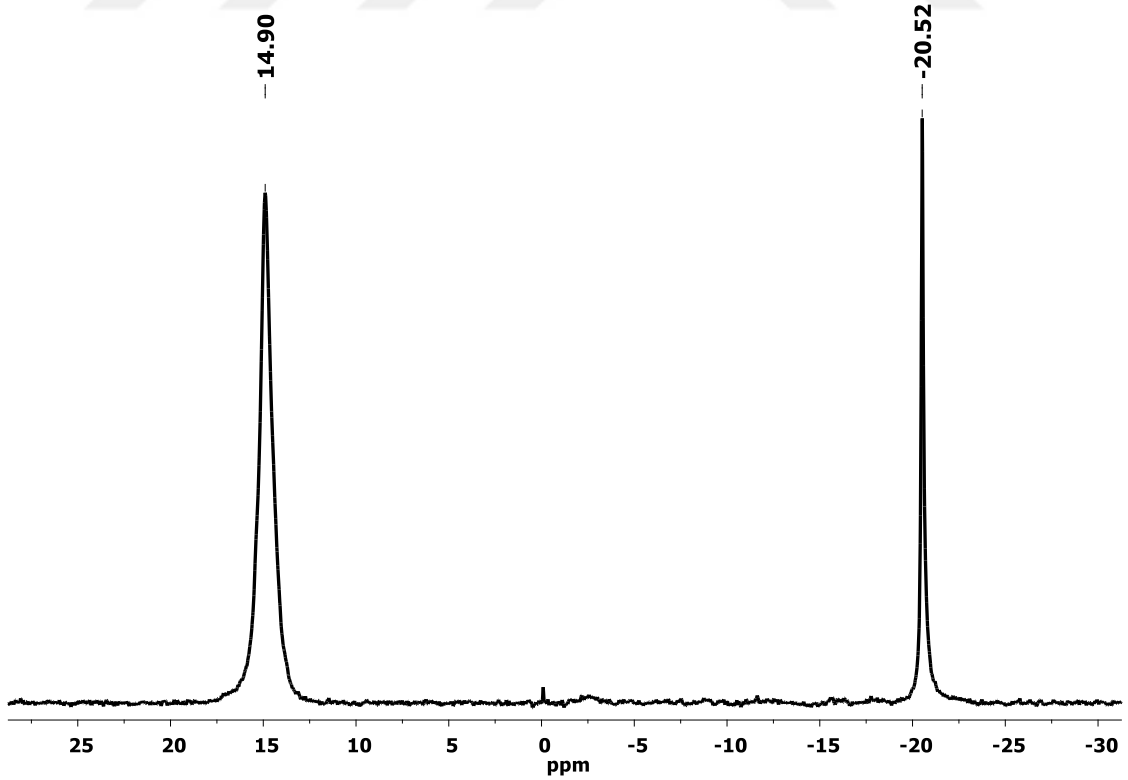
Şekil 3.37 6a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda EDOT monomeri ile hazırlanan 6a-d aşılı polimerlerinden örnek olarak 6d polimerinin D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.3\text{-}7.5$ ppm aralığında aromatik protonlar yayvan pikler şeklinde gözlenmektedir. Bununla birlikte $\delta=3.3\text{-}4.4$ ppm aralığında gözlenen pik çoklukları yapıda bulunan alifatik CH_2 gruplarına ait olup, PEDOT'un ana polimer zincirine dahil olduğuna işaret etmektedir (Şekil 3.38).

6a-d polimerlerinin D_2O içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumları birbirinin yaklaşık aynı ve başlangıç polimeri olan 5 polimerinin kimyasal kayması ile benzer frekansta gözlenmektedir. Örnek olarak 6d polimerinin D_2O içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu Şekil 3.39'da verilmiştir. Bu serideki bütün polimerlere ait 6a-d ^{31}P ve ^1H NMR sonuçları Çizelge 3.11'de verildi.



Şekil 3.38 6d polimerinin ^1H NMR spektrumu

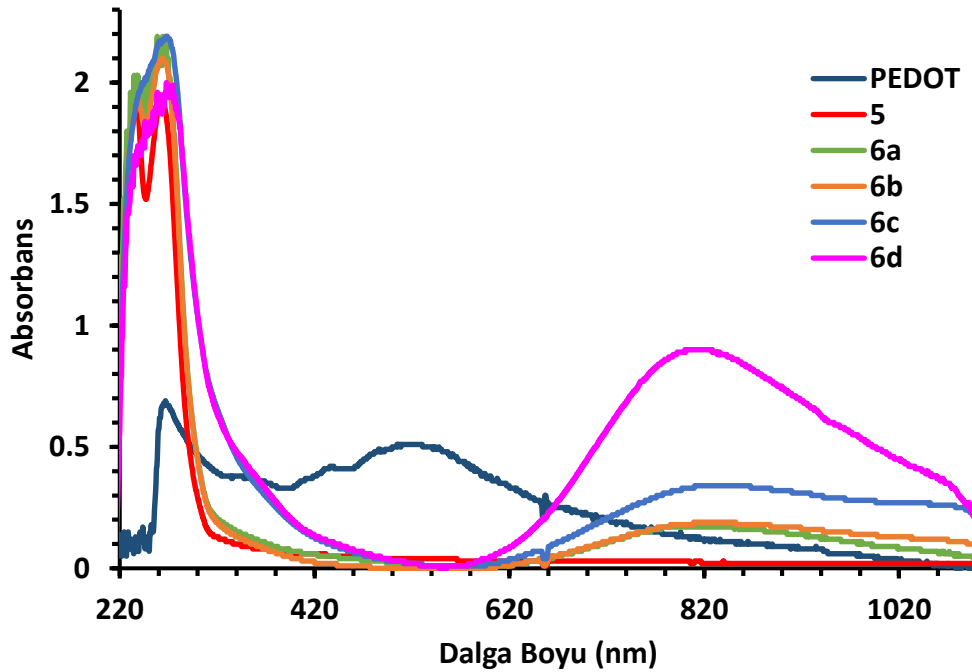


Şekil 3.39 6d polimerinin ^{31}P NMR spektrumu

Çizelge 3.11 6a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

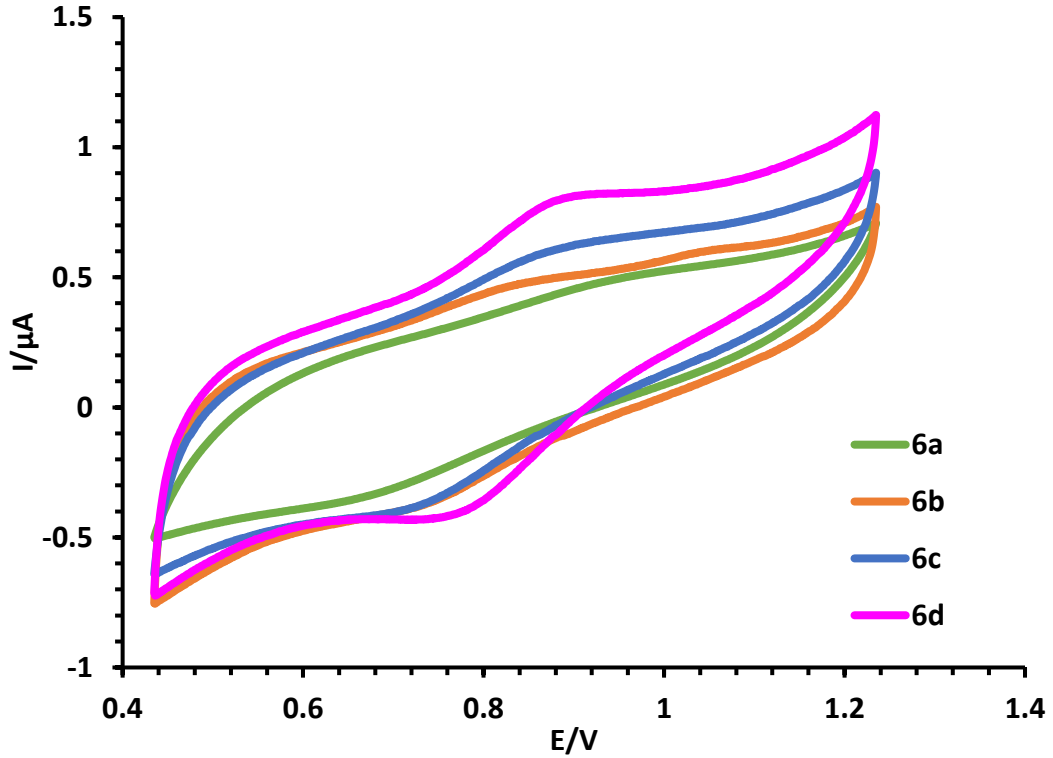
Polimer	^{31}P (δ)	^1H (δ)
5	-20.4 ($\text{P}=\text{N}$, br, s), 14.7 ($-\text{PO}_3\text{H}$, br, s)	6.4-7.3 (ArH, br, m)
6a	-20.3 ($\text{P}=\text{N}$, br, s), 14.9 ($-\text{PO}_3\text{H}$, br, s)	6.3-7.5 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (CH_2 , br, m)
6b	-20.6 ($\text{P}=\text{N}$, br, s), 14.8 ($-\text{PO}_3\text{H}$, br, s)	6.3-7.5 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (CH_2 , br, m)
6c	-20.5 ($\text{P}=\text{N}$, br, s), 14.8 ($-\text{PO}_3\text{H}$, br, s)	6.3-7.5 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (CH_2 , br, m)
6d	-20.5 ($\text{P}=\text{N}$, br, s), 14.9 ($-\text{PO}_3\text{H}$, br, s)	6.3-7.5 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (CH_2 , br, m)

6a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken PEDOT'un DMSO içerisinde doygun çözeltisi hazırlandı ve süzöldü. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 5 polimeri üzerindeki aromatik grupların π - π^* geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, PEDOT'un $\lambda=270$ nm'de π - π^* ve $\lambda=520$ nm'de polaron-bipolaron geçişlerine ait absorpsiyonu gözlenmektedir [288], [289]. 6a-d polimerlerinde ise PEDOT'un π -polaron geçişlerine ait maksimum absorbansı ~ 300 nm kırmızıya kayarak $\lambda = 820$ nm'de gözlenmektedir. 6a-d polimerlerinde artan PEDOT miktarı ile hem π - π^* hem de polaron-bipolaron bandı absorpsiyon şiddetinde beklendiği gibi artma gözlenmektedir (Şekil 3.40).



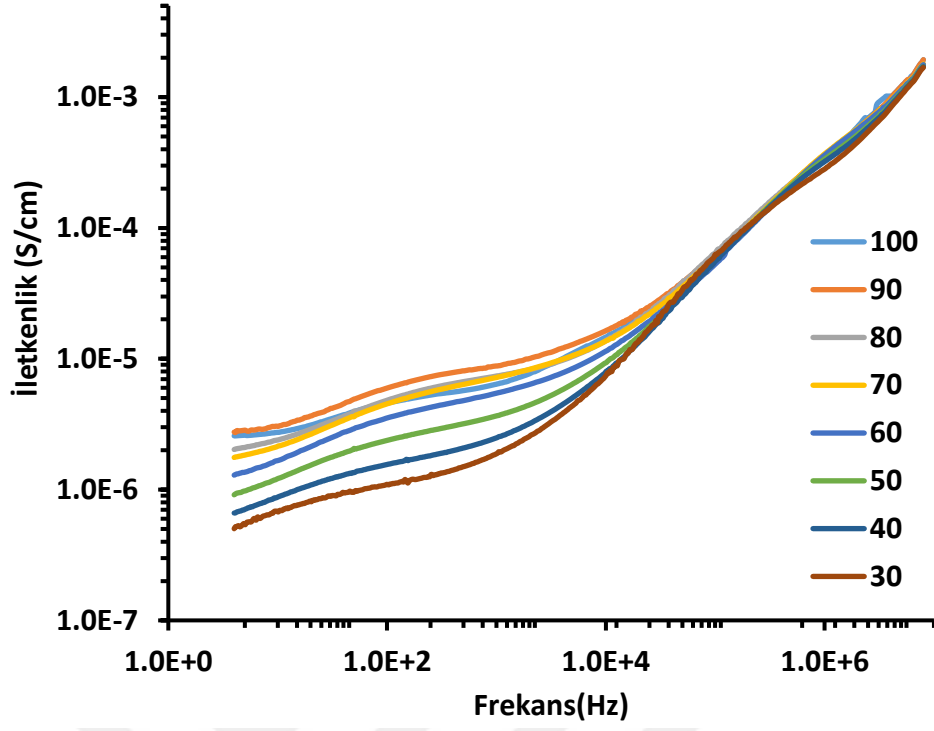
Şekil 3.40 6a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

6a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.88 V'da bir yükseltgenme ve 0.76 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PEDOT zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden [289] kaynaklanmakta olup, indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.41).

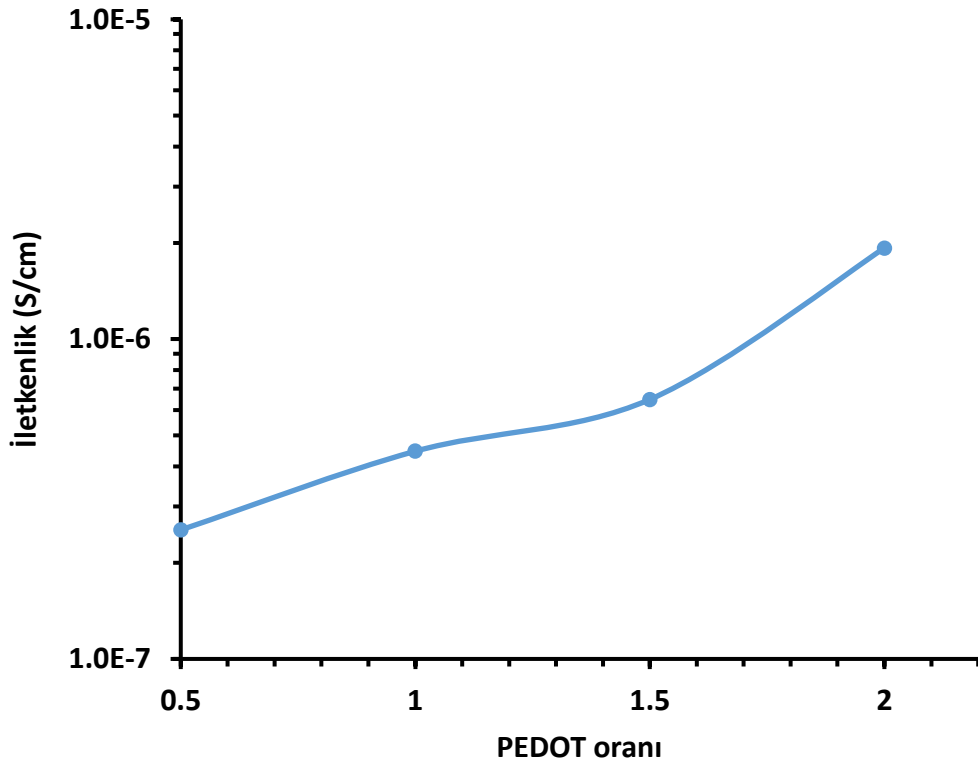


Şekil 3.41 6a-d polimerlerinin CV grafikleri

6a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 6d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği Şekil 3.42'de verildi. Grafikten görüleceği üzere 90 °C'ye kadar iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı ve bu sıcaklıktan sonra şarj taşıyıcıların termal doyuma ulaşması nedeniyle düştüğü gözlenmektedir. 6a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen DC iletkenliklerinin artan iletken polimer miktarı ile arttığı görülmektedir (Şekil 3.43).

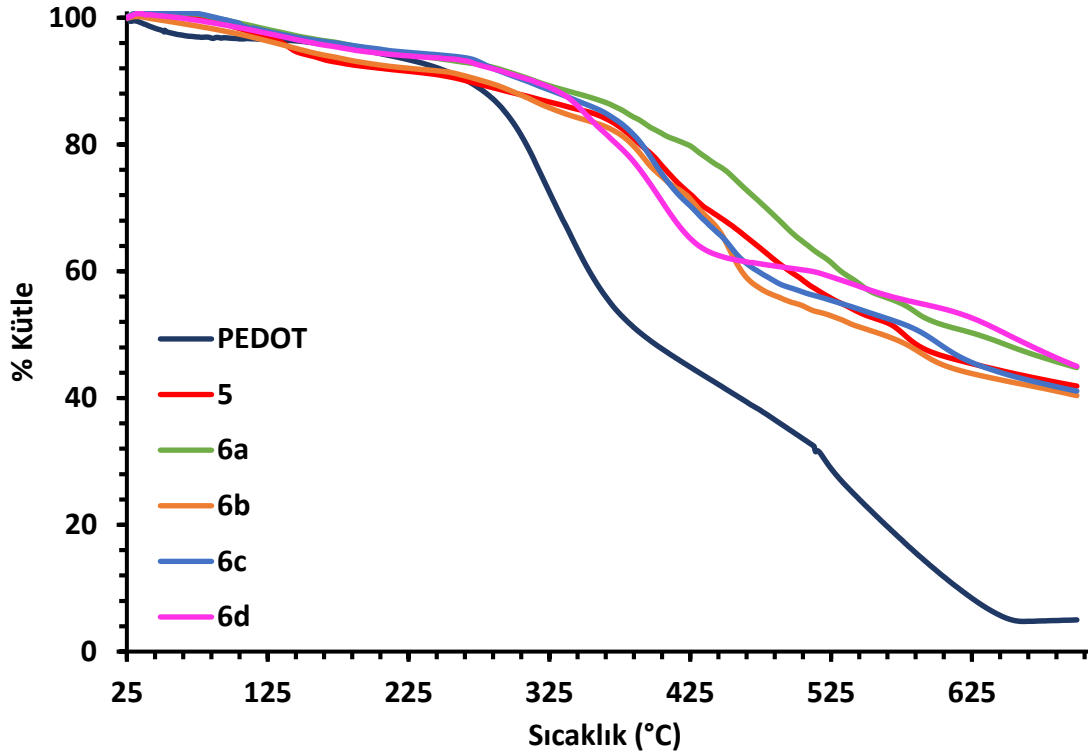


Şekil 3.42 6d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği



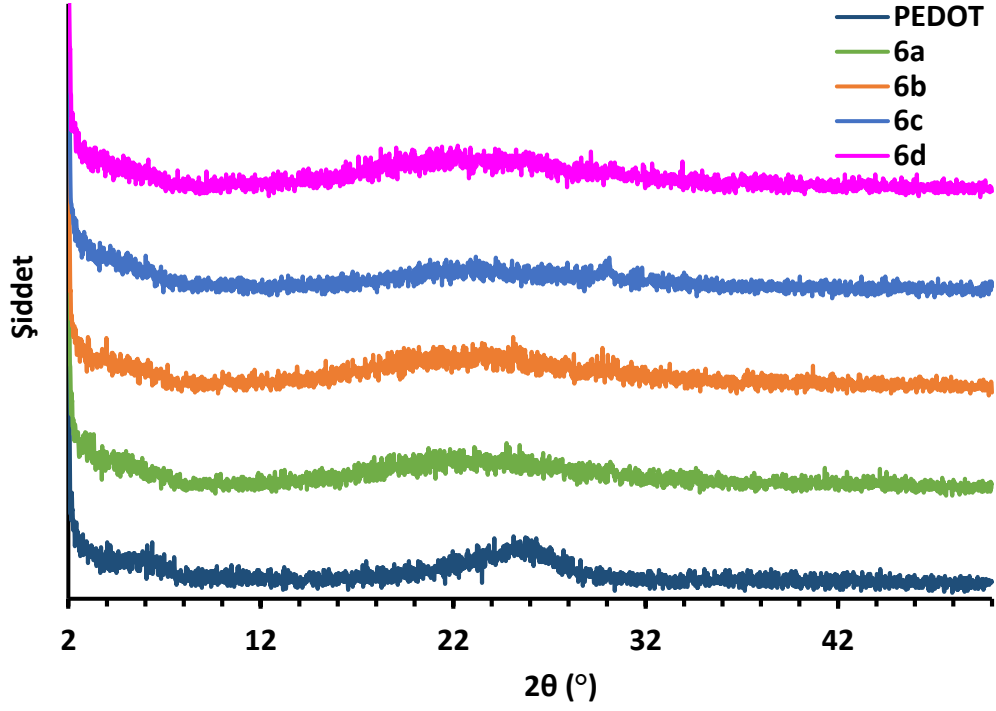
Şekil 3.43 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

6a-d polimerlerinin Şekil 3.44'deki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının 315.2 °C (6a), 277.4 °C (6b), 309.6 °C (6c) ve 313.5 °C (6d) olduğu ve 700 °C' de sırasıyla % 44.8, % 40.4, % 41.1, % 45.1'inin bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



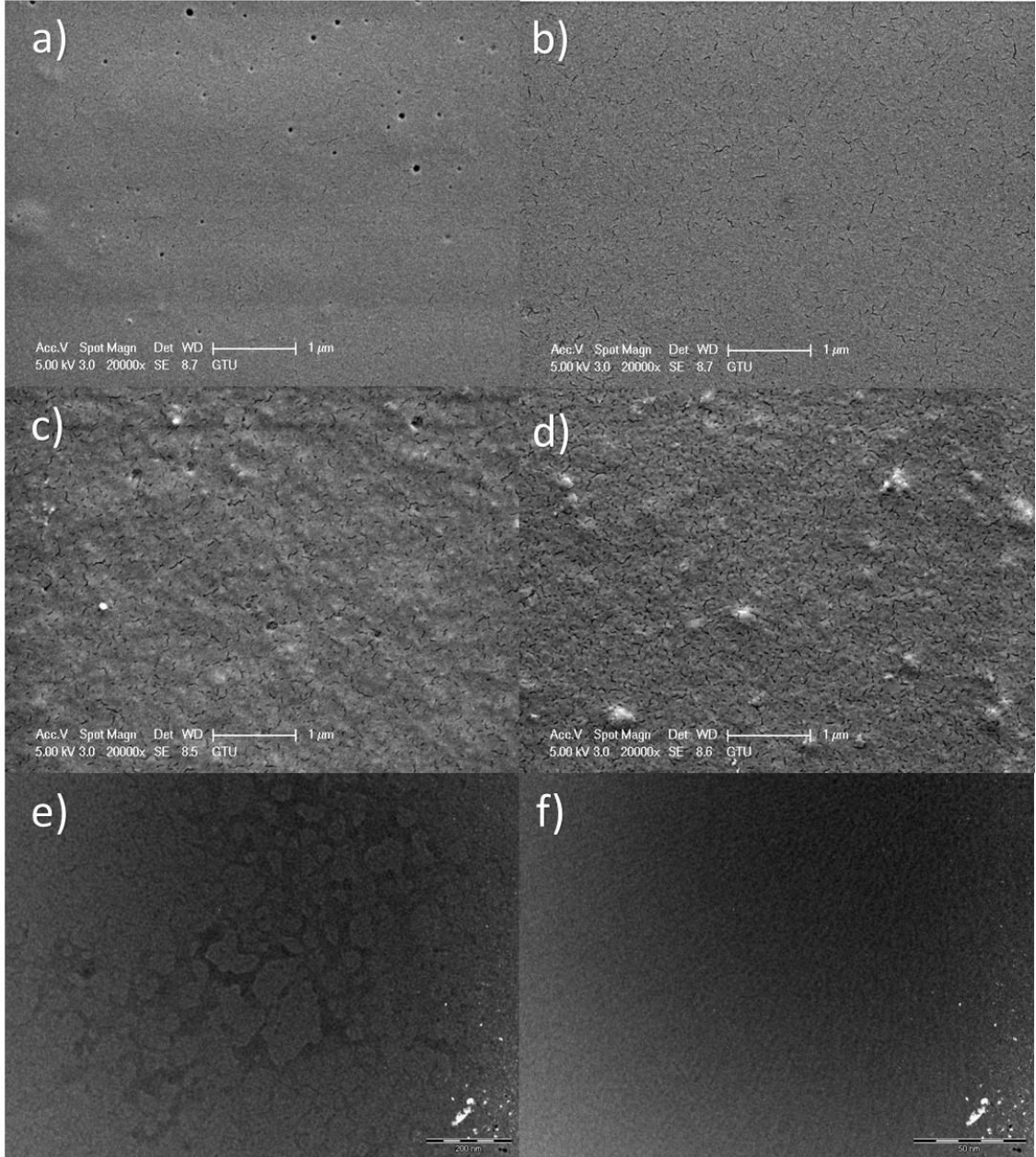
Şekil 3.44 6a-d polimerlerinin TGA termogramları

PEDOT'un XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 5.1$ ve 26.4° de yayvan pikler gözlenmektedir [289]. Diğer yandan 6a-d polimerlerinde ise $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.45).



Şekil 3.45 6a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

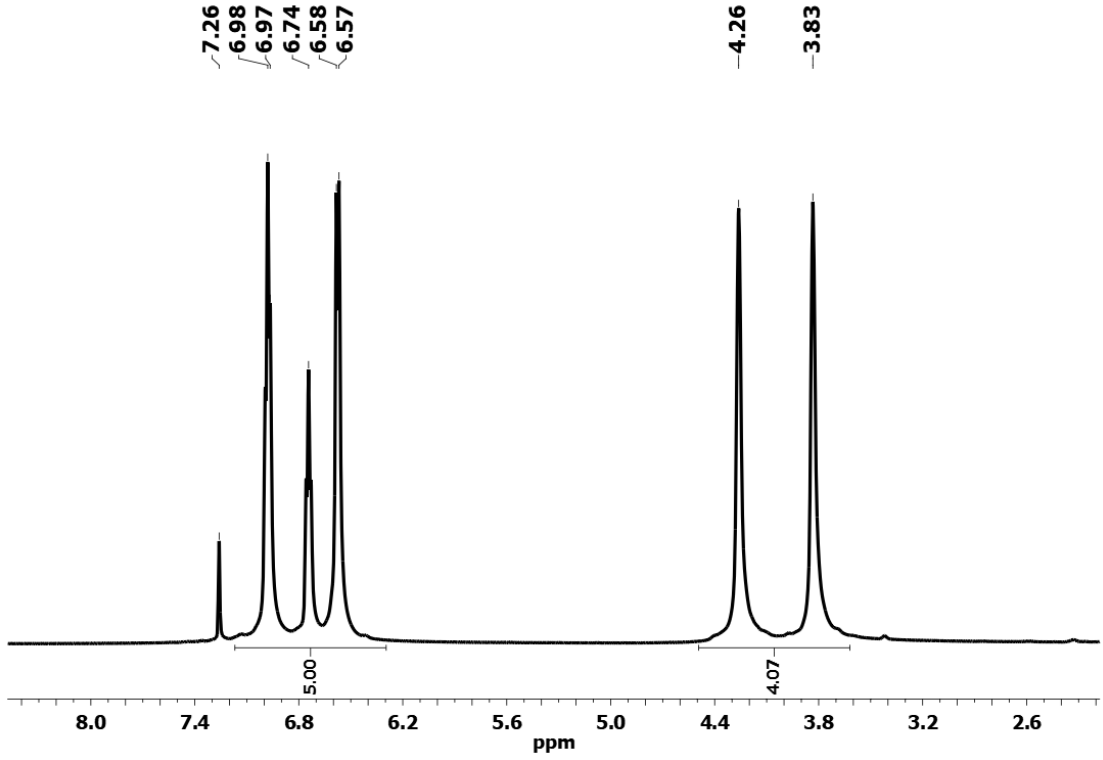
6a-d polimerlerinin SEM-TEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PEDOT oranının artışına bağlı olarak yüzey gözenekliliğinin arttığı söylenebilir (Şekil 3.46 a-d). Bununla birlikte TEM fotoğrafları farklı bileşimlere rağmen benzer morfolojiye sahip olduğundan örnek olarak 6a polimerinin mikro fotoğrafları incelendiğinde homojen film yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3.46 e-f).



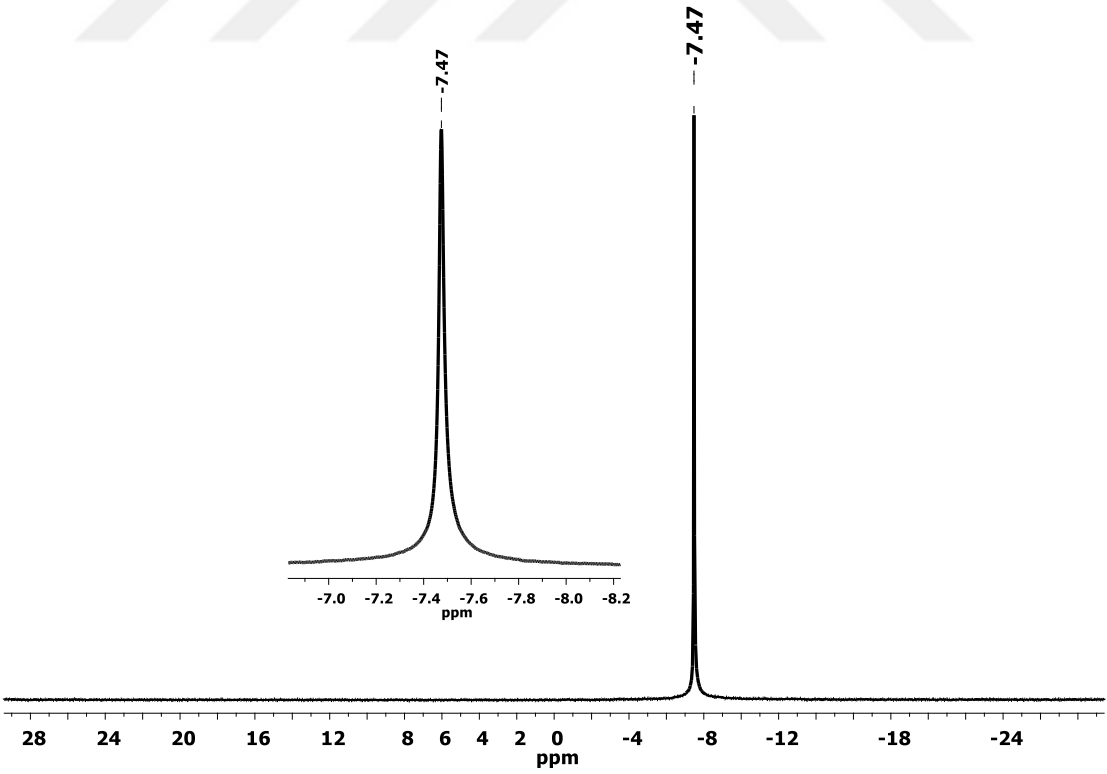
Şekil 3.46 a)6a, b)6b, c)6c, d)6d polimerlerinin SEM ve 6a polimerinin e)200nm, f)50nm TEM mikro fotoğrafları

3.5.7 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) Yapı Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (7) polimerinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.5-7.1$ ppm aralığında benzen halkasındaki aromatik protonlar, $\delta = 3.8$ ve 4.3 ppm'de ise dietilenoksi grubu üzerindeki alifatik metilen protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. Aromatik protonların, alifatik protonlara oranı 5:4 olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.47).



Şekil 3.47 7 polimerinin ^1H NMR spektrumu

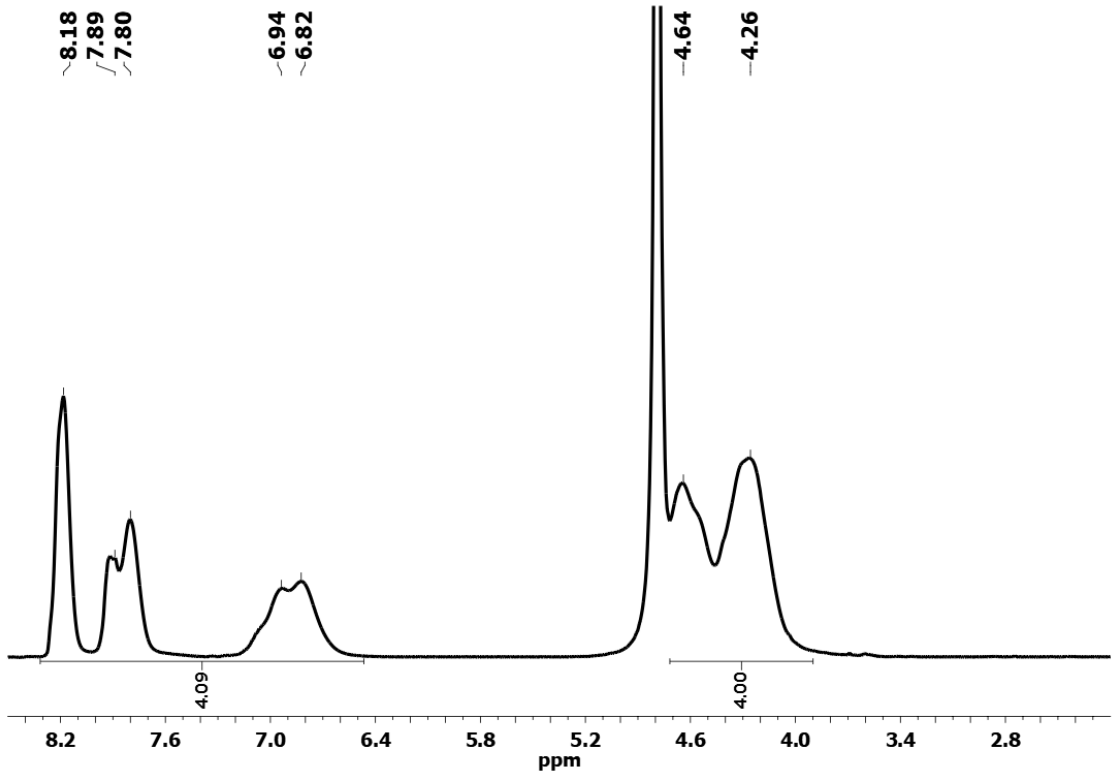


Şekil 3.48 7 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu

7 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = -7.5$ ppm'de gözlenen pik fenoksi etanol gruplarının bağlı olduğu polimer ana zincirindeki fosfor atomlarına aittir. 4-(tiyofen-3-il)fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları polimer zincirinde görece az olduğundan, NMR spektrumunda bu tür fosfor atomlarına ait pikler gözlenememektedir (Şekil 3.48).

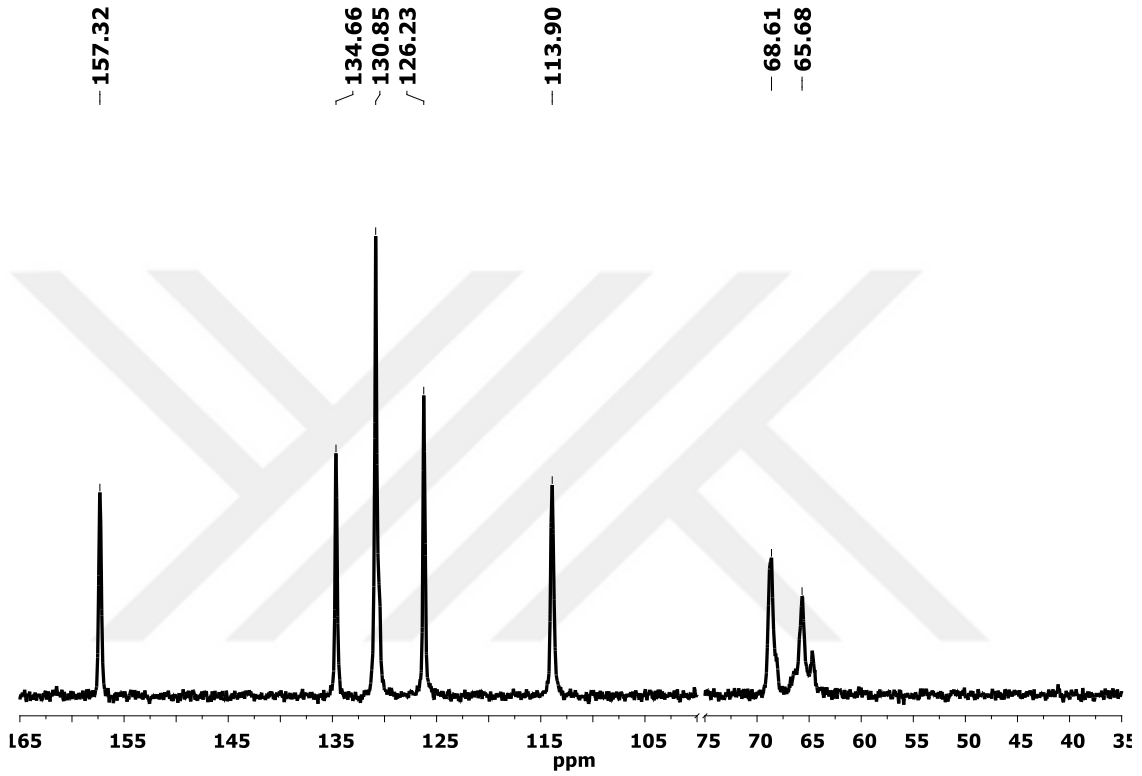
3.5.8 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (8) Yapı Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][sülfonikasit(2-fenoksietoksi)]fosfazen (8) polimerinin oda sıcaklığında D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.5-8.3$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta = 3.9-4.7$ ppm aralığında ise fenoksietanol grubu üzerindeki alifatik metilen protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. İntegrasyon oranları 4:4 (aromatik/alifatik) protona karşılık gelmekte ve polimerin %98 oranında ($4/4.09 \cdot 100$) sülfonik asit süstitüe olduğunu (IEC ölçümünden hesaplanan, %97) desteklemektedir (Şekil 3.49).



Şekil 3.49 8 polimerinin ^1H NMR spektrumu

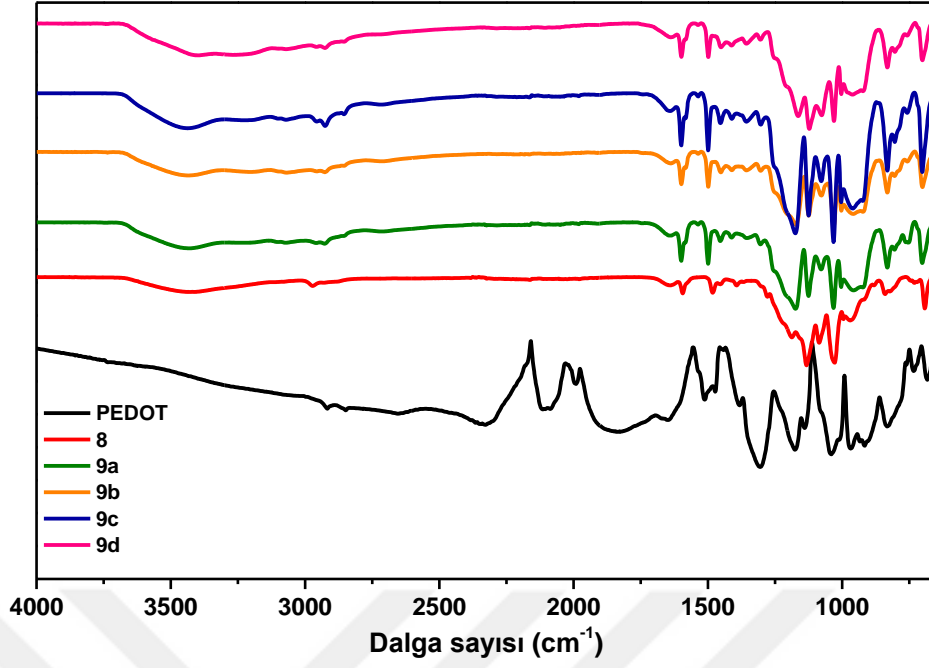
8 polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; δ=113-135 ppm aralığında farklı konumlardan süstitüe olmuş benzen halkası karbon atomlarına, δ=157.3 ppm'de oksijen atomunun bağlı olduğu ipso karbon atomuna, δ=65.7 ve δ=68.6 ppm'de alifatik metilen karbonlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.50).



Şekil 3.50 8 polimerinin ¹³C NMR spektrumu

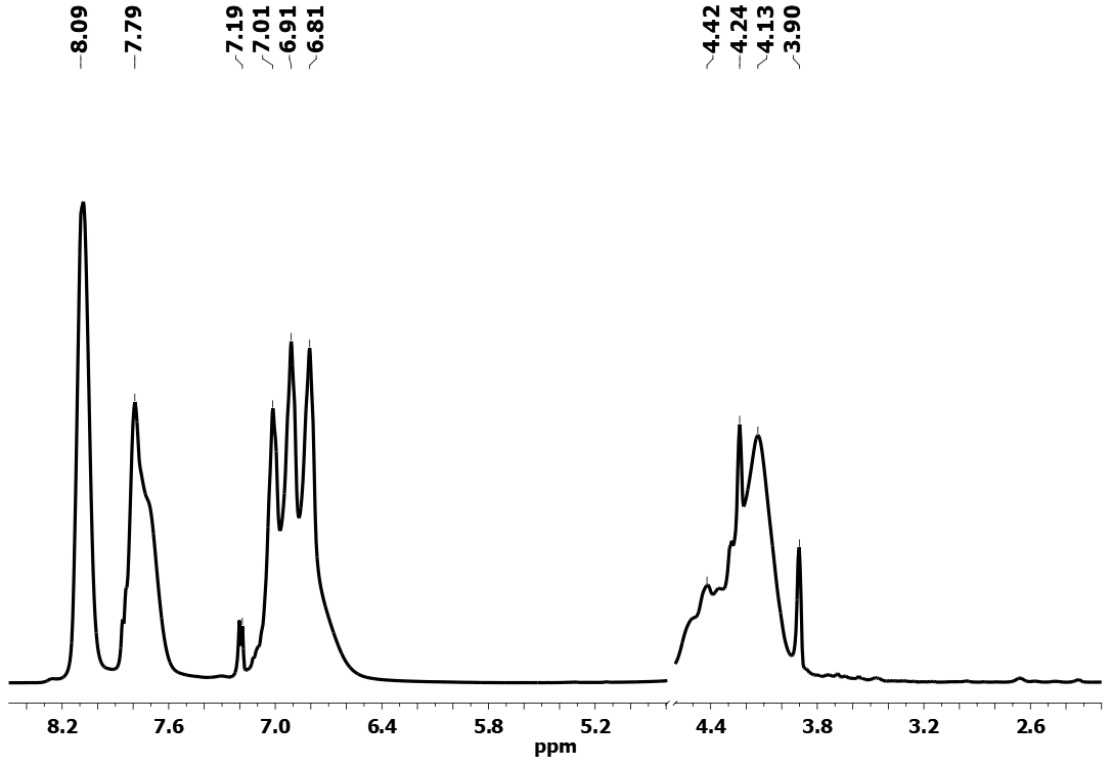
3.5.9 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (9a-d) Yapı Analizi

9a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumunda; ν= 3450 cm⁻¹ -OH titreşimlerine, ν= 2800-3100 cm⁻¹ C-H titreşimlerine, ν=1602, 1577, 1480 cm⁻¹ C=C titreşimlerine, ν=1337 cm⁻¹, 1137 cm⁻¹ ve ν=1084 cm⁻¹ karakteristik S=O titreşimlerine, ν=1172 cm⁻¹ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.51).

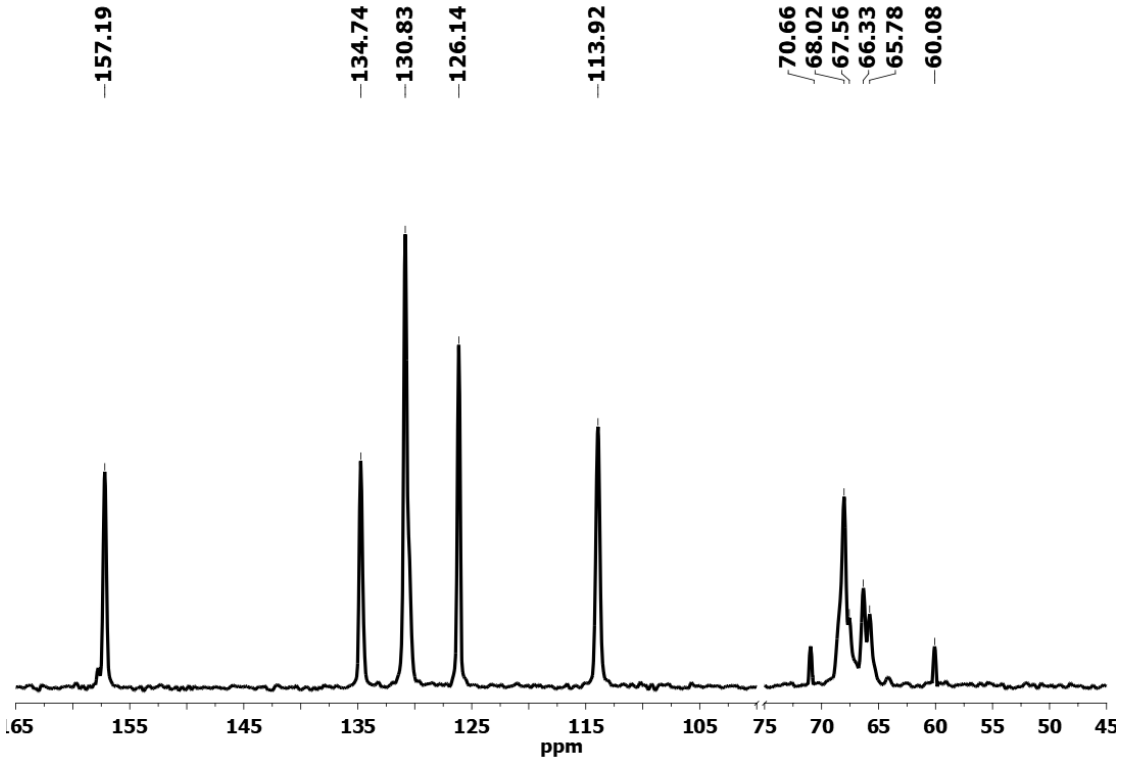


Şekil 3.51 9a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda EDOT monomeri ile hazırlanan 9a-d polimerlerinden örnek olarak 9d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.4-8.2$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta = 3.8-4.5$ ppm aralığında ise, alifatik protonlara ait yayvan pikler gözlenmektedir. Bu spektrum başlangıç polimeri 8'in ¹H NMR spektrumu ile kıyaslandığında; $\delta = 3.9$ ve 4.4 ppm merkezli yeni piklerin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.52).



Şekil 3.52 9d polimerinin ^1H NMR spektrumu



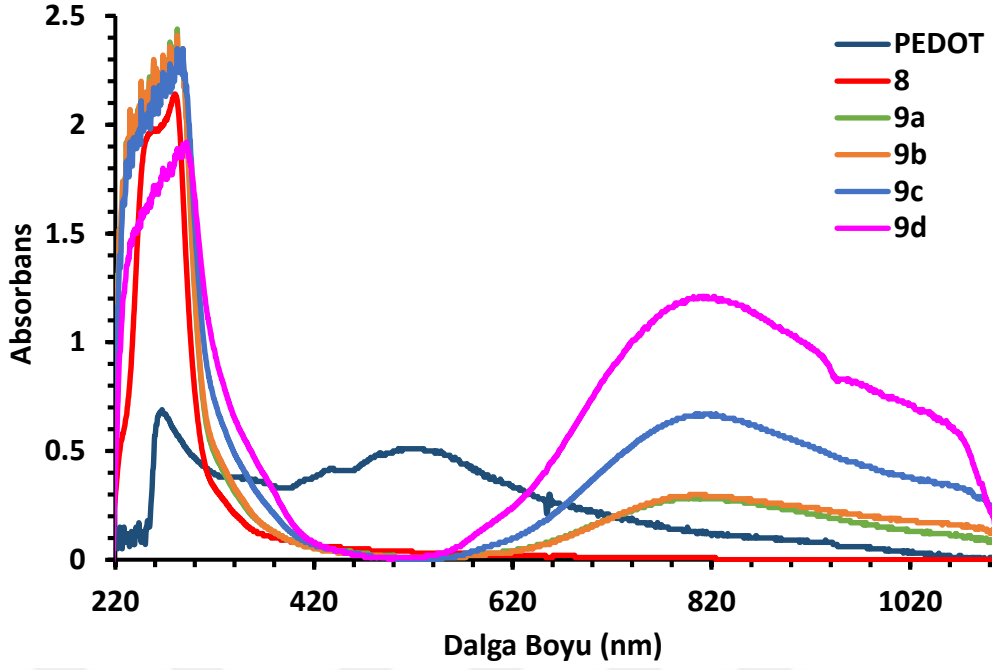
Şekil 3.53 9d polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

9d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu, başlangıç polimeri 8 ile kıyaslandığında aromatik bölgede benzer pikler gözlenirken, alifatik bölgede ise δ=60.0 ve 71.0 ppm merkezli iki yeni pik oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.53). Bu serideki bütün polimerlere ait 9a-d ³¹P ve ¹H NMR sonuçları Çizelge 3.12’de verildi.

Çizelge 3.12 9a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

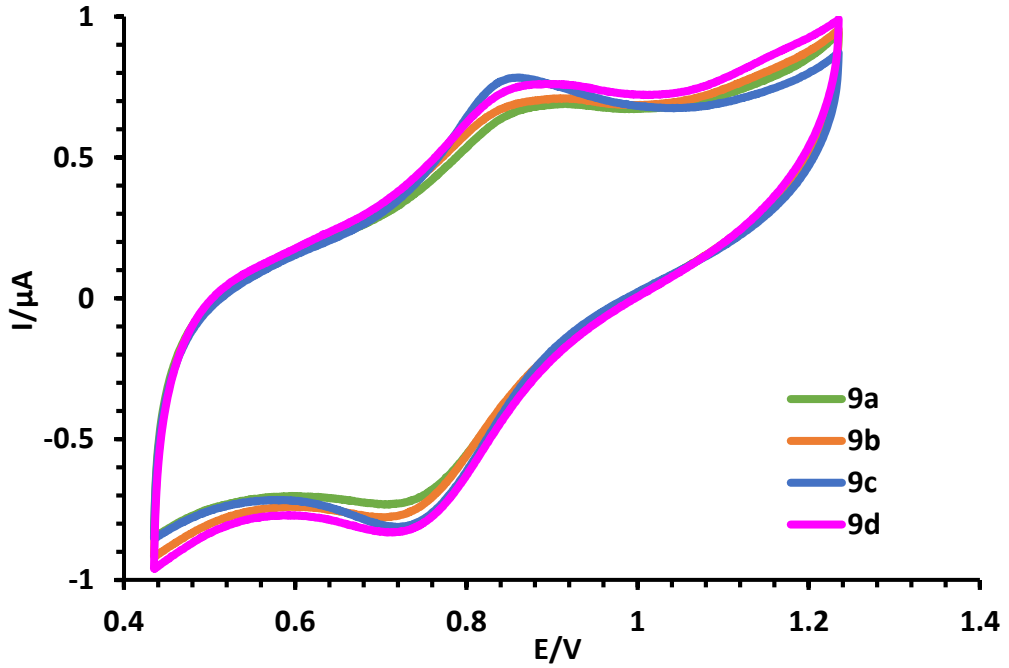
Polimer	³¹ P (δ)	¹ H (δ)
8	-7.5 (P=N, br, s)	6.5-8.3 (ArH, br, m), 3.9-4.7(-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
9a	-6.6 (P=N, br, s)	6.4-8.2 (ArH, br, m), 3.8-4.4(-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
9b	-6.7 (P=N, br, s)	6.4-8.2 (ArH, br, m), 3.9-4.4(-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
9c	-6.7 (P=N, br, s)	6.4-8.2 (ArH, br, m), 3.9- 4.4 (-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
9d	-6.7 (P=N, br, s)	6.4-8.2 (ArH, br, m), 3.8-4.5 (-CH ₂ CH ₂ -, br, m)

9a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken PEDOT’un DMSO içerisinde doygun çözeltisi hazırlandı ve süzöldü. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 8 polimeri üzerindeki aromatik grupların π-π* geçişlerine ait λ = 258 ve 293 nm’de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, PEDOT’un λ=270 nm de π-π* ve λ=520 nm’de bipolaron absorpsiyonları gözlenmektedir [288], [289]. 9a-d polimerlerinde ise PEDOT’un bipolaron geçişlerine ait maksimum absorpsiyonları ~300 nm kırmızıya kayarak λ = 820 nm’de gözlenmektedir. 9a-d polimerlerinde artan PEDOT miktarı ile hem π-π* hem de bipolaron bandı absorpsiyon şiddetinde beklendiği gibi artma gözlenmektedir (Şekil 3.54).

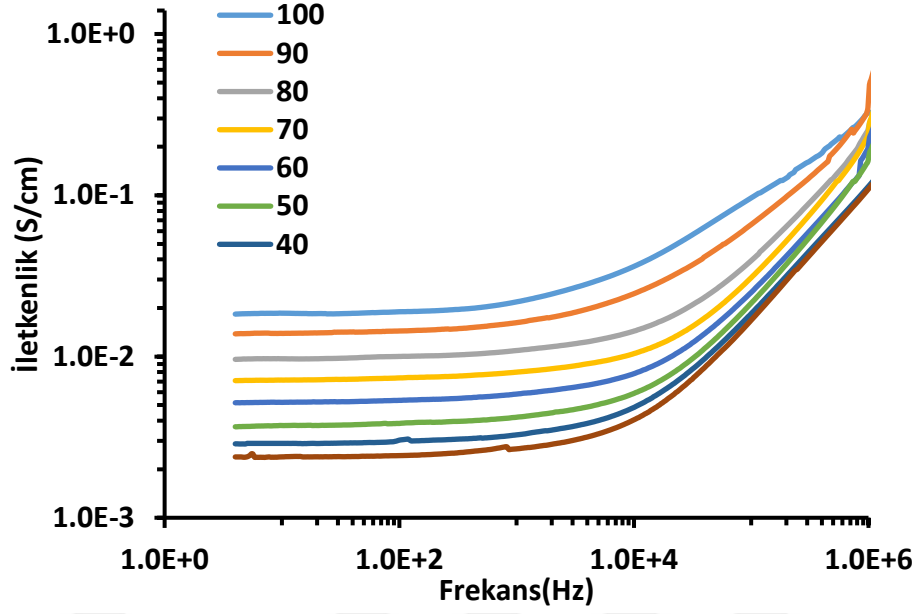


Şekil 3.54 9a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

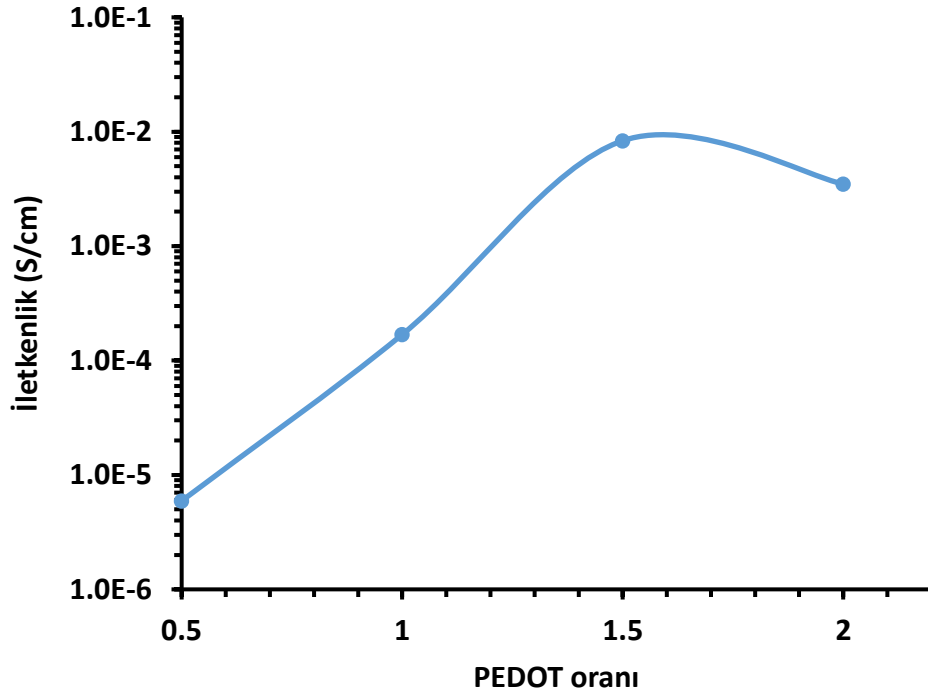
9a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.85 V'da bir yükseltgenme ve 0.73 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PEDOT zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup [289], indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.55).



Şekil 3.55 9a-d polimerlerinin CV grafikleri



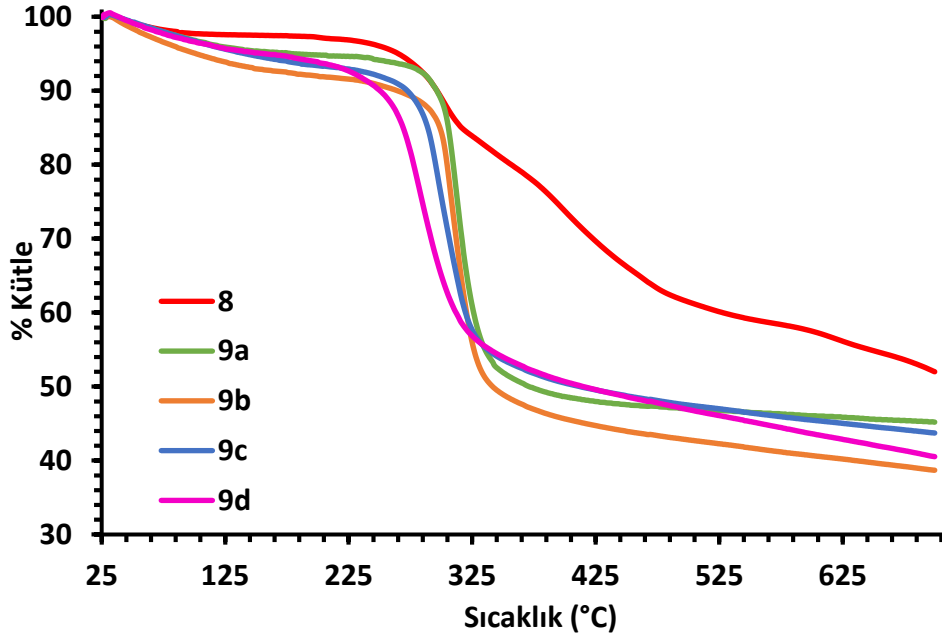
Şekil 3.56 9d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği



Şekil 3.57 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

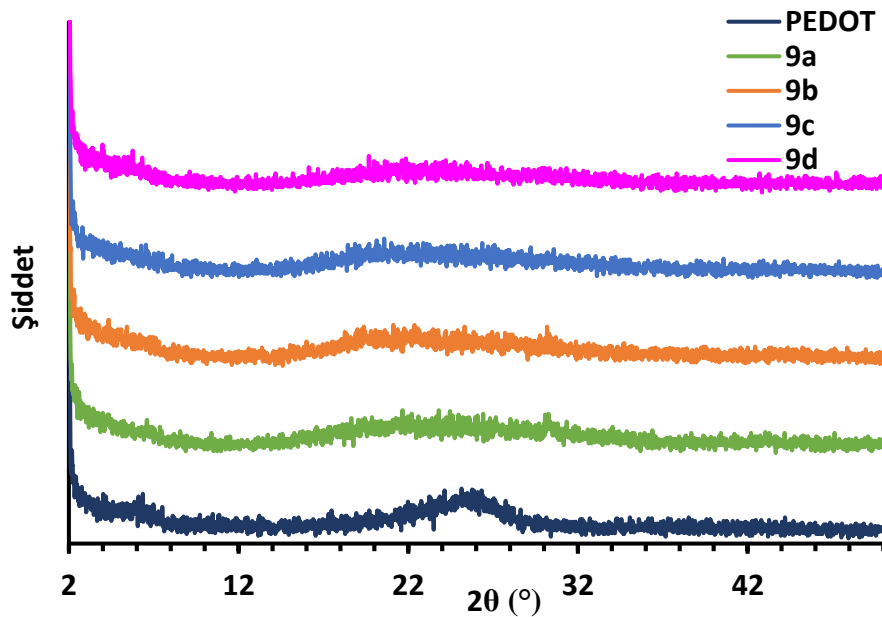
9a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. 9d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği Şekil 3.56'da verildi. Grafikten görüleceği üzere iletkenlik 100 °C'ye kadar artan sıcaklıkla artmaktadır. 9a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen artan PEDOT miktarına karşı çizilen DC iletkenlik grafiğinde; iletkenliğin belli bir PEDOT miktarına kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir (Şekil 3.57).

9a-d polimerlerinin Şekil 3.58'deki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının 298.3 °C (9a), 293.5 °C (9b), 277.1°C (9c) ve 253.4 °C (9d) olduğu ve 700 °C' de sırasıyla % 45.2, % 38.7, % 43.8, % 40.5'inin bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



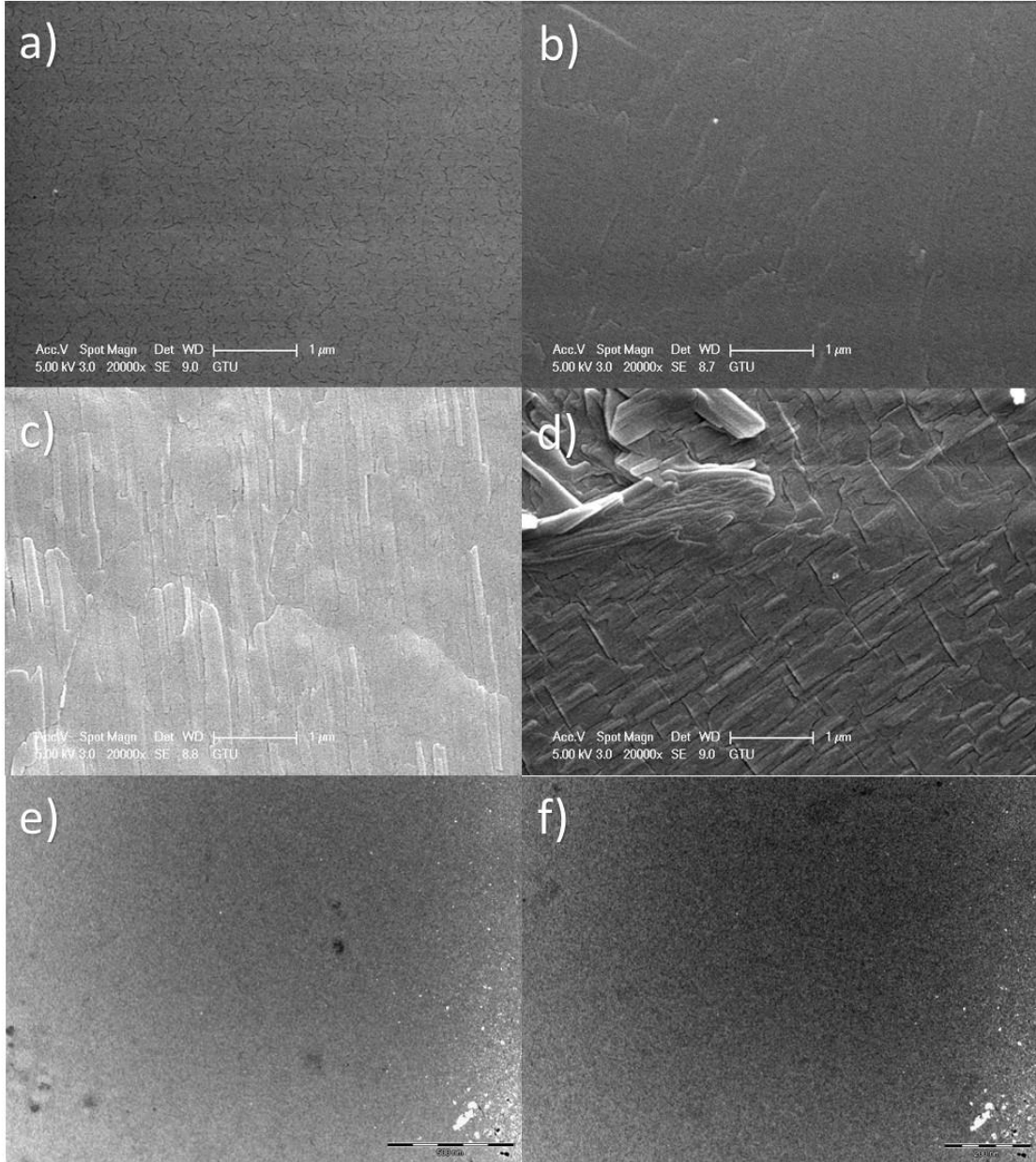
Şekil 3.58 9a-d polimerlerinin TGA termogramları

PEDOT'un XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 5.1$ ve 26.4° de yayvan pikler gözlenmektedir [289]. Diğer yandan 9a-d polimerlerinde ise $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan bir pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.59).



Şekil 3.59 9a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

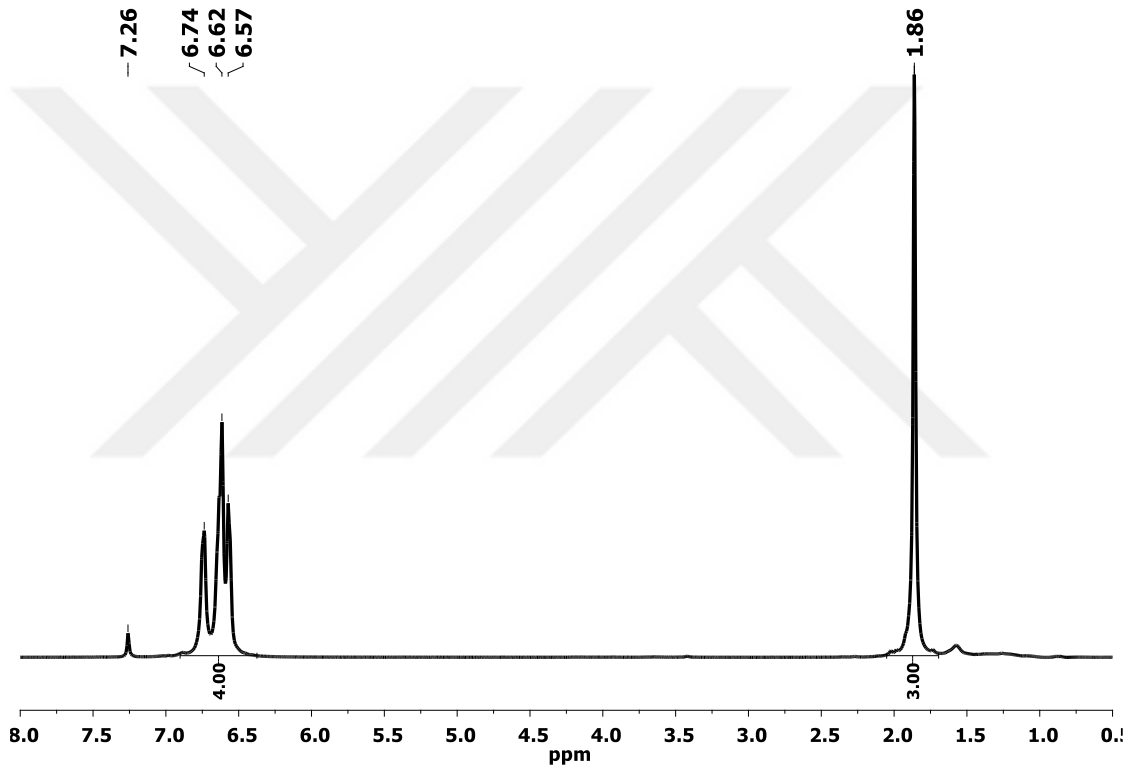
9a-d polimerlerinin SEM-TEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PEDOT oranının artışıyla birlikte yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.60 a-d). Bununla birlikte TEM mikrofotografaları farklı bileşimlere rağmen benzer morfolojiye sahip olduğundan örnek olarak 9a polimerinin mikro fotoğrafları incelendiğinde homojen film yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3.60 e-f).



Şekil 3.60 a)9a, b)9b, c)9c, d)9d polimerlerinin SEM ve 9a polimerinin e)500nm, f)200nm TEM mikro fotoğrafları

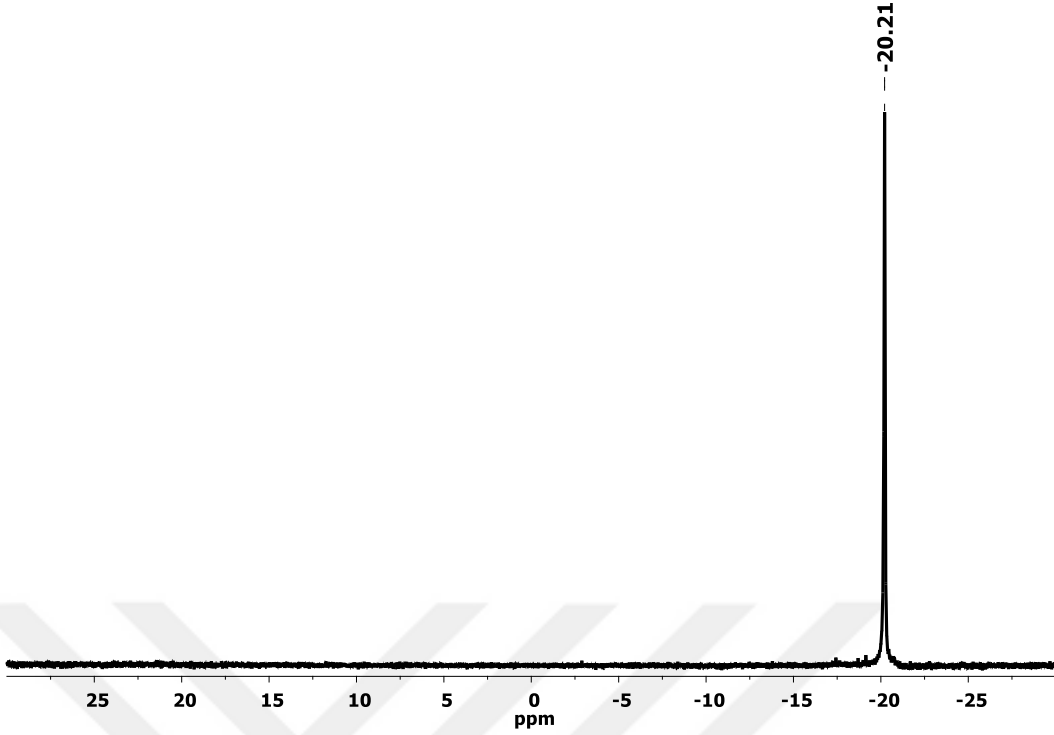
3.5.10 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) Yapı Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (10) polimerinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.4-7.0$ ppm aralığında disüstitüte benzen yapısını destekleyen aromatik protonlar, $\delta = 1.86$ ppm'de ise metil protonlarına ait pikler gözlenmektedir. Aromatik/alifatik proton integrasyon oranı 4:3 protona karşılık gelmekte ve önerilen polimer formülasyonunu desteklemektedir (Şekil 3.61).



Şekil 3.61 10 polimerinin ^1H NMR spektrumu

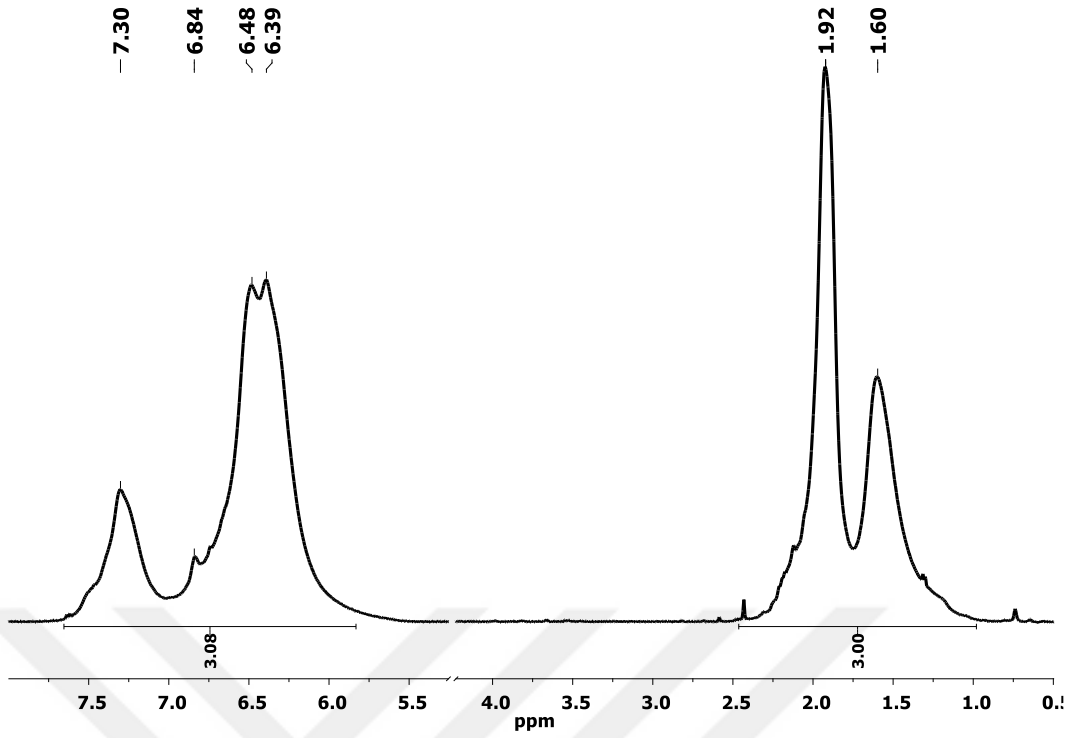
10 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[\text{NP}(\text{OAr})_2]$ $\delta = -20.21$ ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.62).



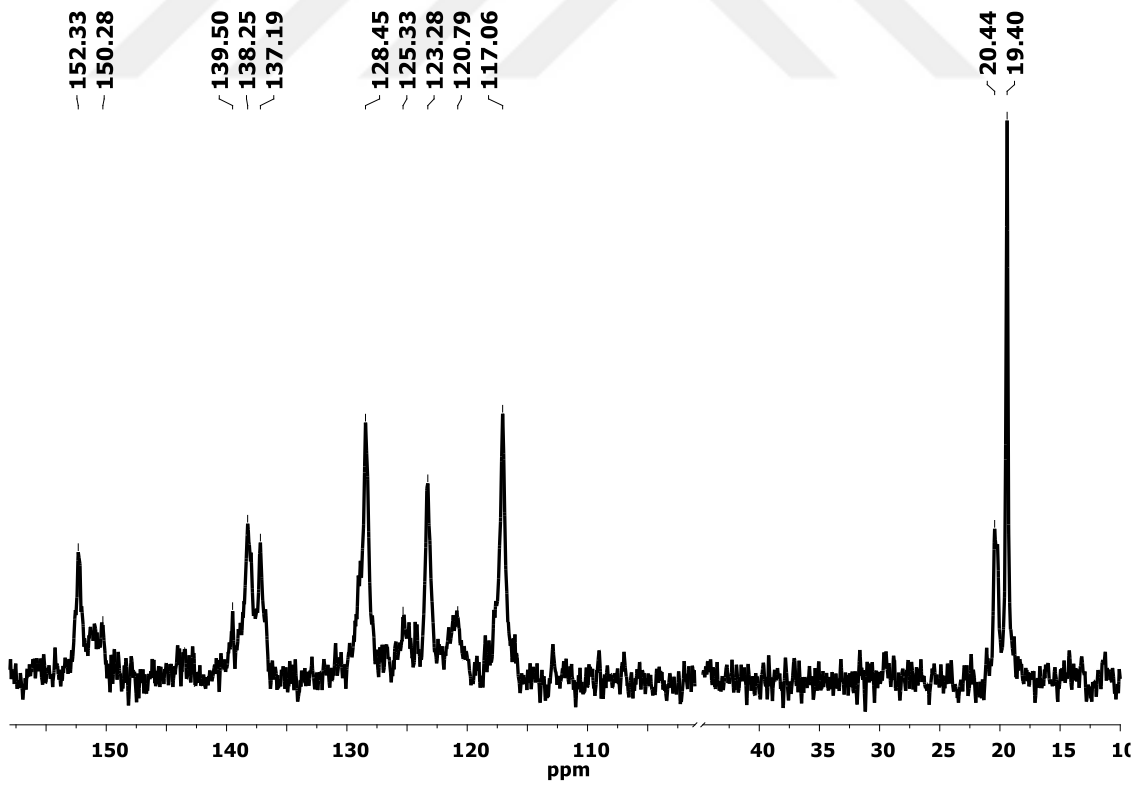
Şekil 3.62 10 polimerinin ³¹P NMR spektrumu

3.5.11 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11) Yapı Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (11) polimerinin oda sıcaklığında D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 5.9-7.6$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta = 1.6$ ve 1.9 ppm'de aromatik halkaya bağlı metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. 3-metilfenol halkası üzerine sülf grubunun farklı pozisyonlardan (2-, 3'- veya 4-) süstitüe olmasından dolayı farklı kimyasal çevreye sahip metil protonları iki farklı yayvan pik olarak gözlenmektedir. Alifatik protonların aromatik protonlara oranı 3/3.08 olup, polimer zinciri üzerindeki aromatik protonların %97 oranında sülfonik asit süstitüe olduğunu (IEC ile bulunan %98) desteklemektedir (Şekil 3.63).



Şekil 3.63 11 polimerinin ^1H NMR spektrumu

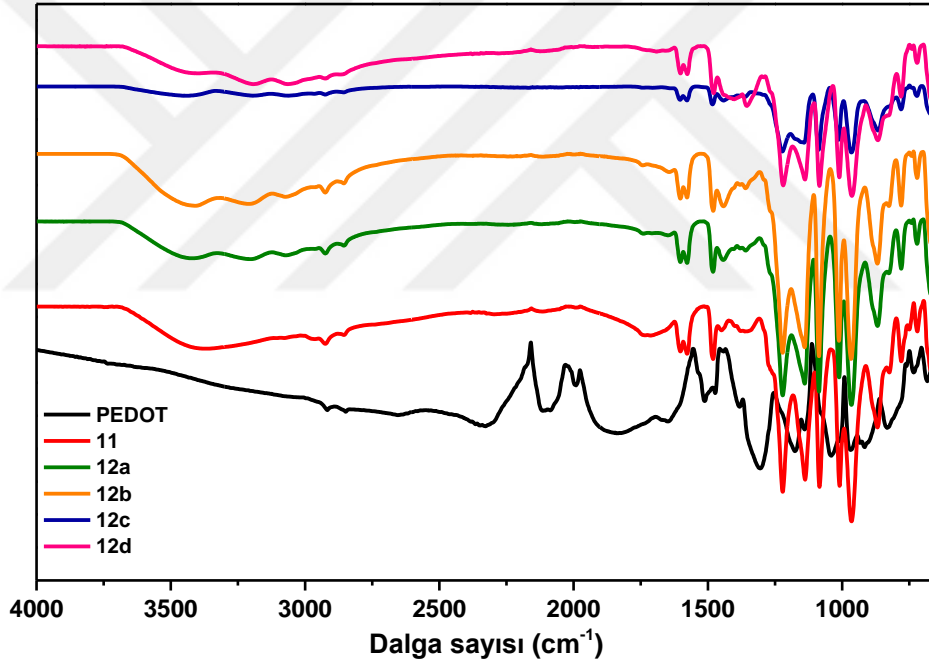


Şekil 3.64 11 polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

11 polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=116-140$ ppm aralığında farklı konumlardan süstitüe olmuş benzen halkası karbon atomlarına, $\delta=152.3$ ppm'de oksijen atomunun bağlı olduğu ipso karbon atomuna, $\delta=20.4$ ve $\delta=19.4$ ppm'de sülfö grubunun benzen halkasına farklı konumlarından sübistitüe olması sonucu farklı kimyasal çevreye sahip metil karbonlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.64).

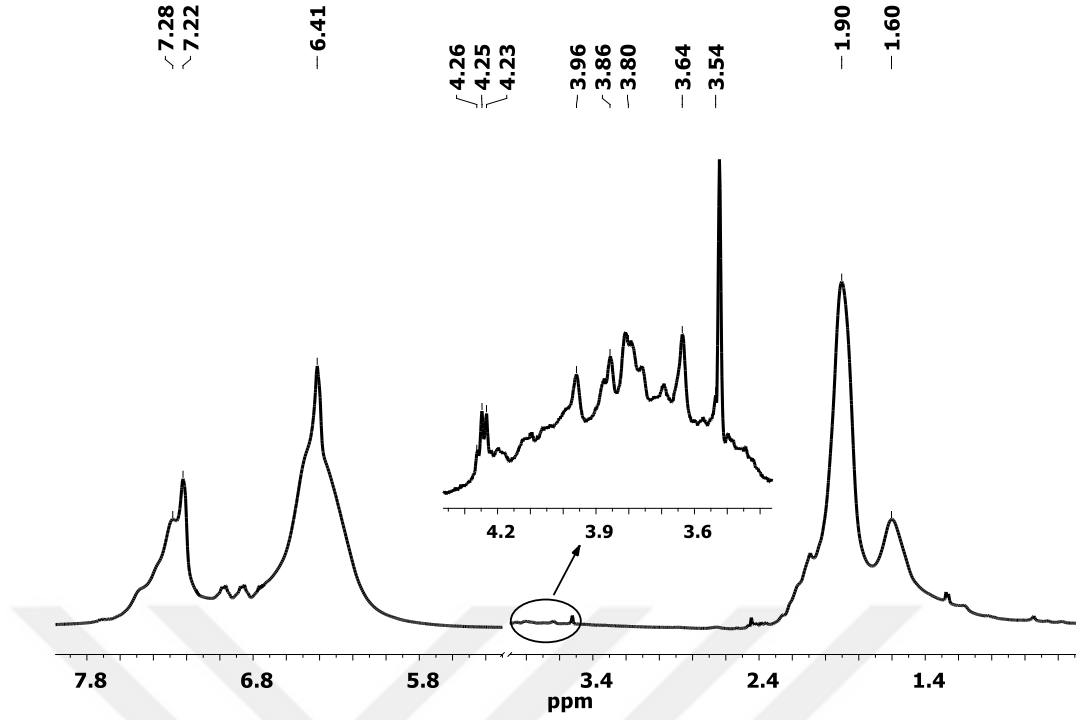
3.5.12 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (12a-d) Yapı Analizi

12a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumunda; $\nu=3450$ cm⁻¹ -OH titreşimlerine, $\nu=2800-3100$ cm⁻¹ C-H titreşimlerine, $\nu=1602, 1577, 1480$ cm⁻¹ C=C titreşimlerine, $\nu=1337, 1137$ cm⁻¹, 1084 cm⁻¹ karakteristik S=O titreşimlerine, $\nu=1221$ cm⁻¹ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.65).

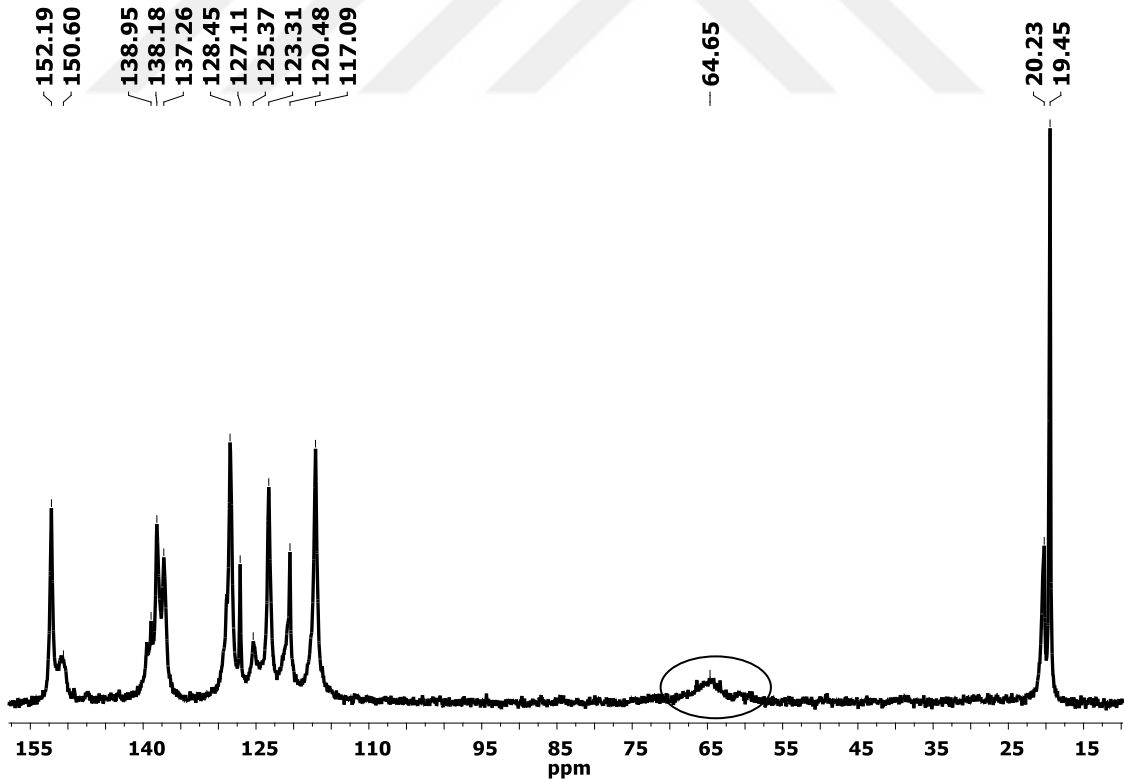


Şekil 3.65 12a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda EDOT monomeri ile hazırlanan 12a-d polimerlerinden örnek olarak 12d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.0-7.6$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta=1.6$ ve 1.9 ppm'de aromatik halkaya bağlı metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. Bununla birlikte $\delta=3.4-4.4$ ppm aralığında PEDOT'a ait metilen protonlarından kaynaklanan pik çokluğunun oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.66).



Şekil 3.66 12d polimerinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.67 12d polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

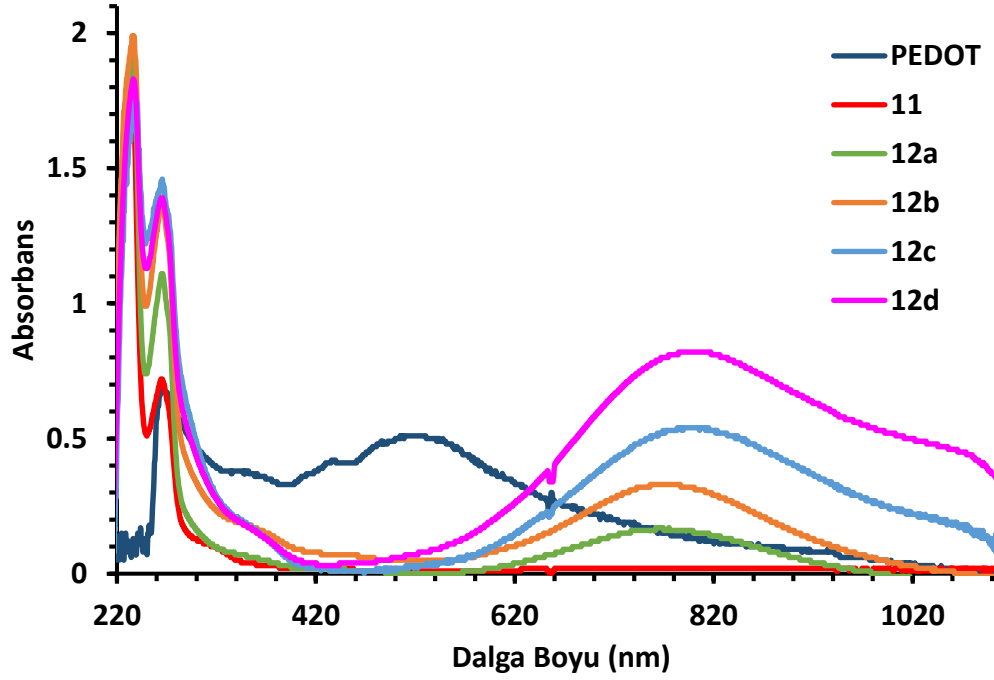
12d polimerinin D_2O içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu, başlangıç polimeri 11 ile kıyaslandığında aromatik bölgede benzer pikler gözlenirken, yapıya katılan PEDOT'tan

dolayı alifatik bölgede $\delta=64.7$ ppm merkezli yayvan pik olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.67). Bu serideki bütün polimerlere ait 12a-d ^{31}P ve ^1H NMR sonuçları Çizelge 3.13’de verildi.

Çizelge 3.13 12a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

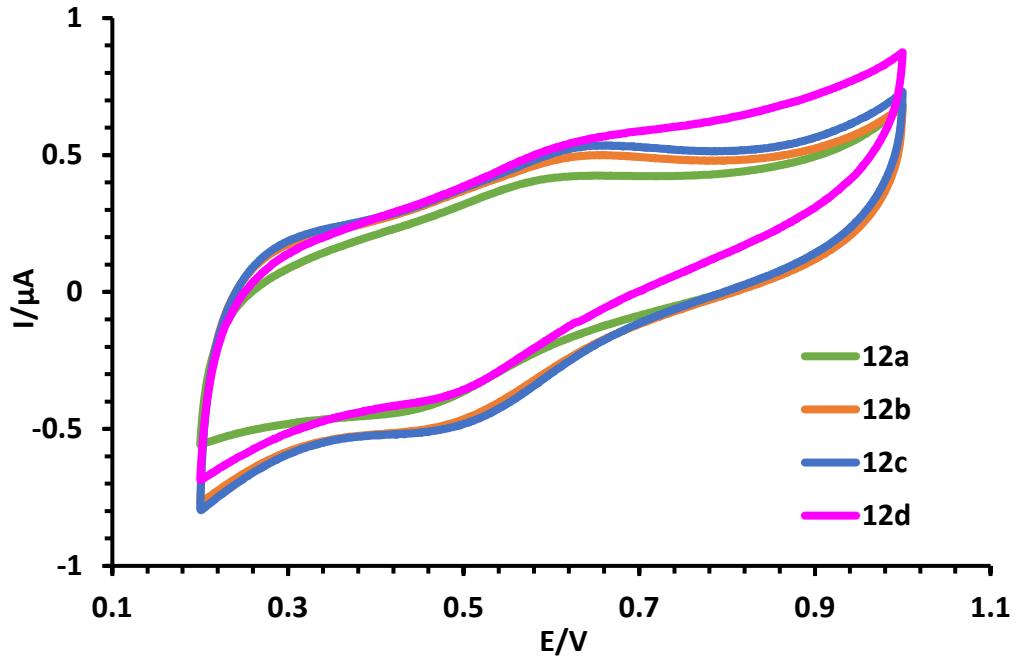
Polimer	^{31}P (δ)	^1H (δ)
11	-20.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	5.9-7.6 (ArH, br, m), 1.6, 1.9 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, br, m)
12a	-19.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.4-7.8 (ArH, br, m) 1.6, 1.9 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, br, m) 3.4-4.4 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
12b	-20.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.4-7.8 (ArH, br, m) 1.6, 1.9 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, br, m) 3.4-4.4 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
12c	-20.1 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.4-7.8 (ArH, br, m) 1.6, 1.9 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, br, m) 3.4-4.4 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
12d	-20.1 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.3-7.8 (ArH, br, m) 1.6, 1.9 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, br, m) 3.4-4.4 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)

12a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken PEDOT’un DMSO içerisinde doğun çözeltisi hazırlandı ve süzöldü. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 11 polimeri üzerindeki aromatik grupların $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm’de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, PEDOT’un $\lambda=270$ nm’de $\pi-\pi^*$ ve $\lambda=520$ nm’de polaron-bipolaron geçişlerine ait absorpsiyonu gözlenmektedir [288], [289]. 12a-d polimerlerinde ise PEDOT’un polaron-bipolaron geçişlerine ait maksimum absorpsiyonu ~ 260 nm kırmızıya kayarak $\lambda = 780$ nm’de gözlenmektedir. 12a-d polimerlerinde artan PEDOT miktarı ile hem $\pi-\pi^*$ hem de π -polaron bandı absorpsiyon şiddetinde beklendiği gibi artma gözlenmektedir (Şekil 3.68).

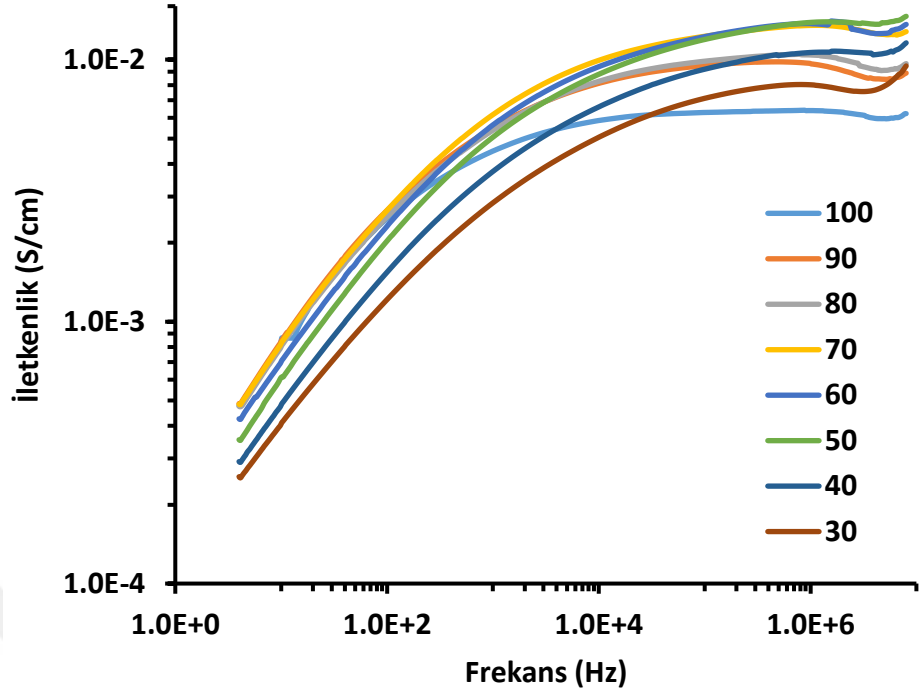


Şekil 3.68 12a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

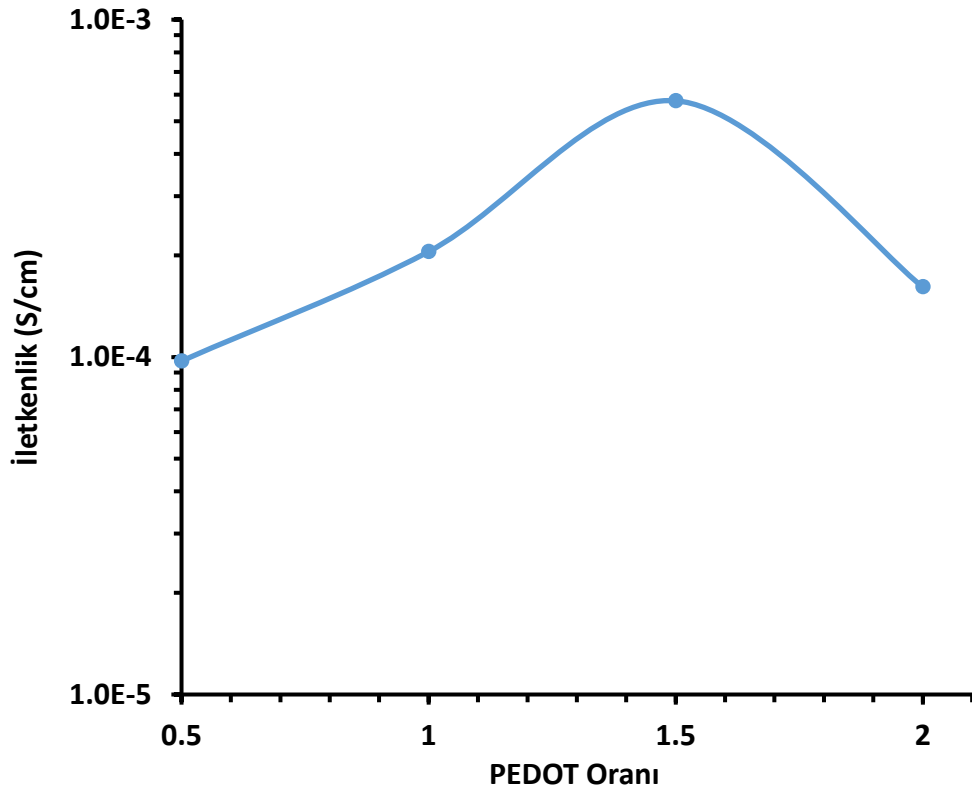
12a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.60 V'da bir yükseltgenme ve 0.47 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PEDOT zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup [289], indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.69).



Şekil 3.69 12a-d aşılı polimerlerinin CV grafikleri



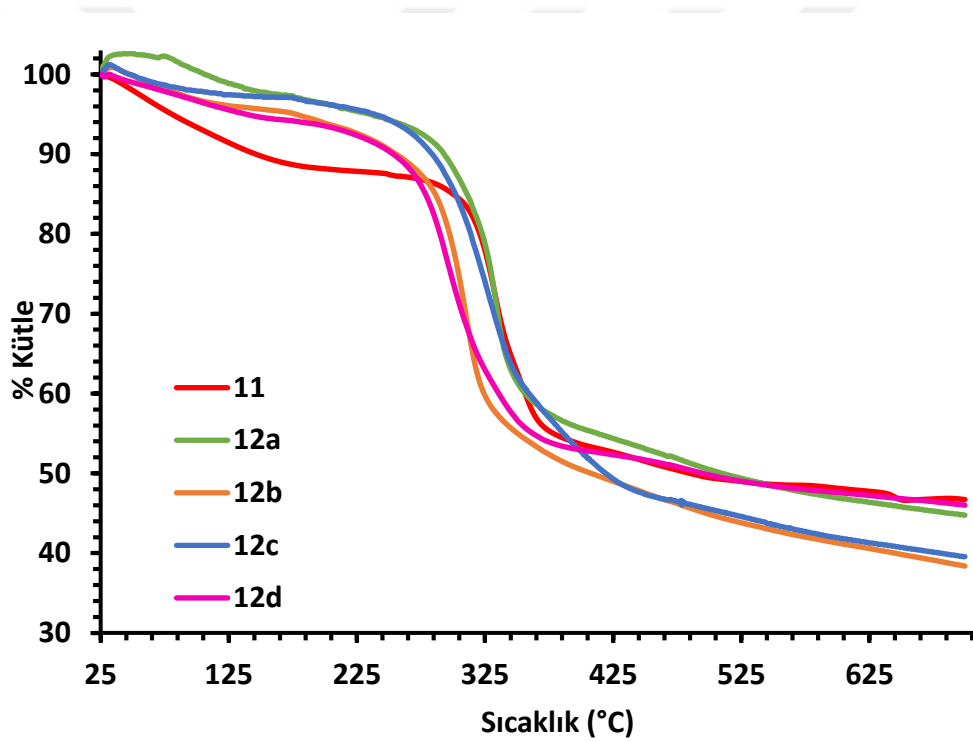
Şekil 3.70 12d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği



Şekil 3.71 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

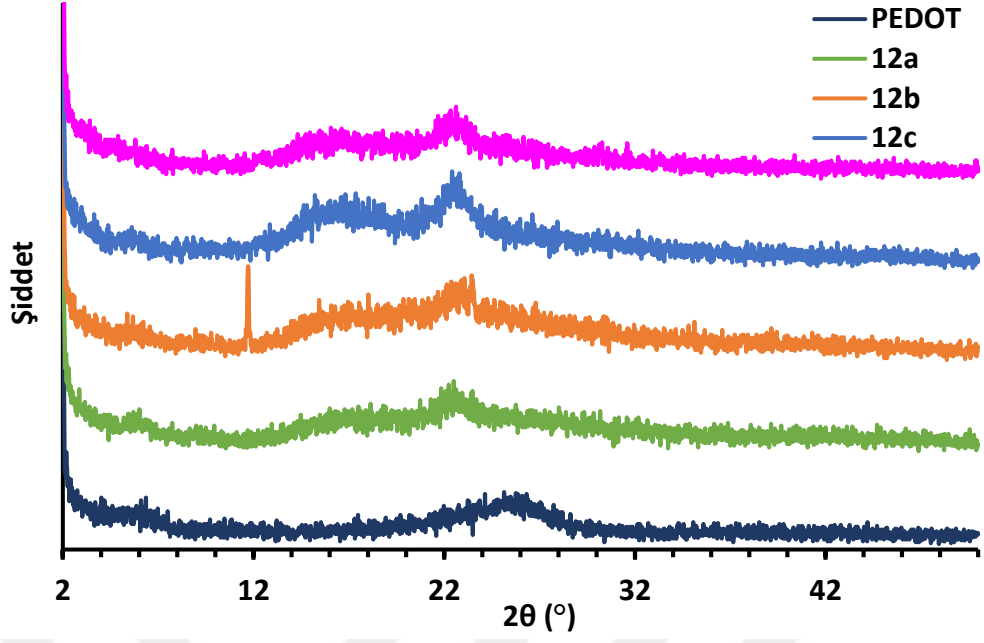
12a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 12d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği incelendiğinde; 80 °C'ye kadar iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı ve bu sıcaklıktan sonra şarj taşıyıcıların termal doyuma ulaşması nedeniyle iletkenliğin azaldığı gözlenmektedir (Şekil 3.70). 12a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen artan PEDOT miktarına karşı çizilen DC iletkenlik grafiğinde; iletkenliğin belli bir PEDOT miktarına kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir (Şekil 3.71).

12a-d polimerlerinin Şekil 3.72'deki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının (T_{d10}) sırasıyla 293.2 °C, 255.4 °C, 283.8 °C ve 252.9 °C olduğu ve 700 °C'de sırasıyla % 44.8, % 38.4, % 39.6, % 46.1'inin bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



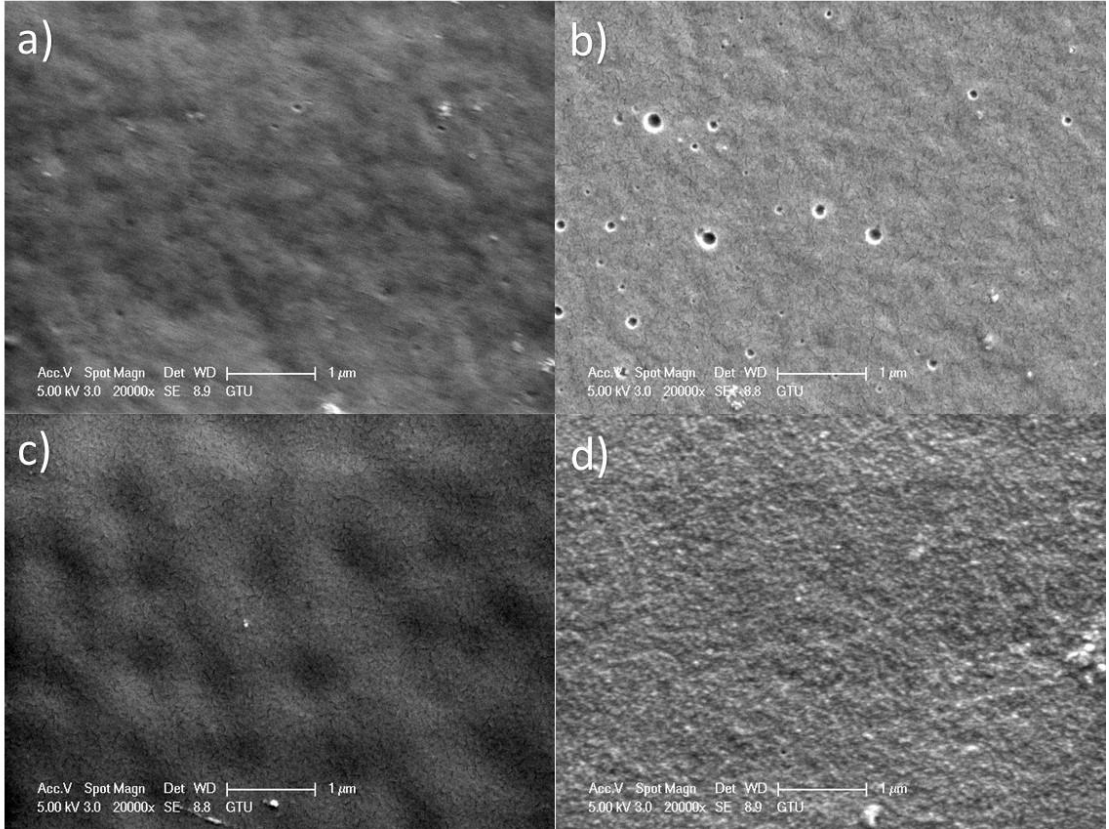
Şekil 3.72 12a-d polimerlerinin TGA termogramları

PEDOT'un XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 5.1$ ve 26.4° de yayvan pikler gözlenmektedir [289]. Diğer yandan 12a-d polimerlerinde ise, $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.73).



Şekil 3.73 12a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

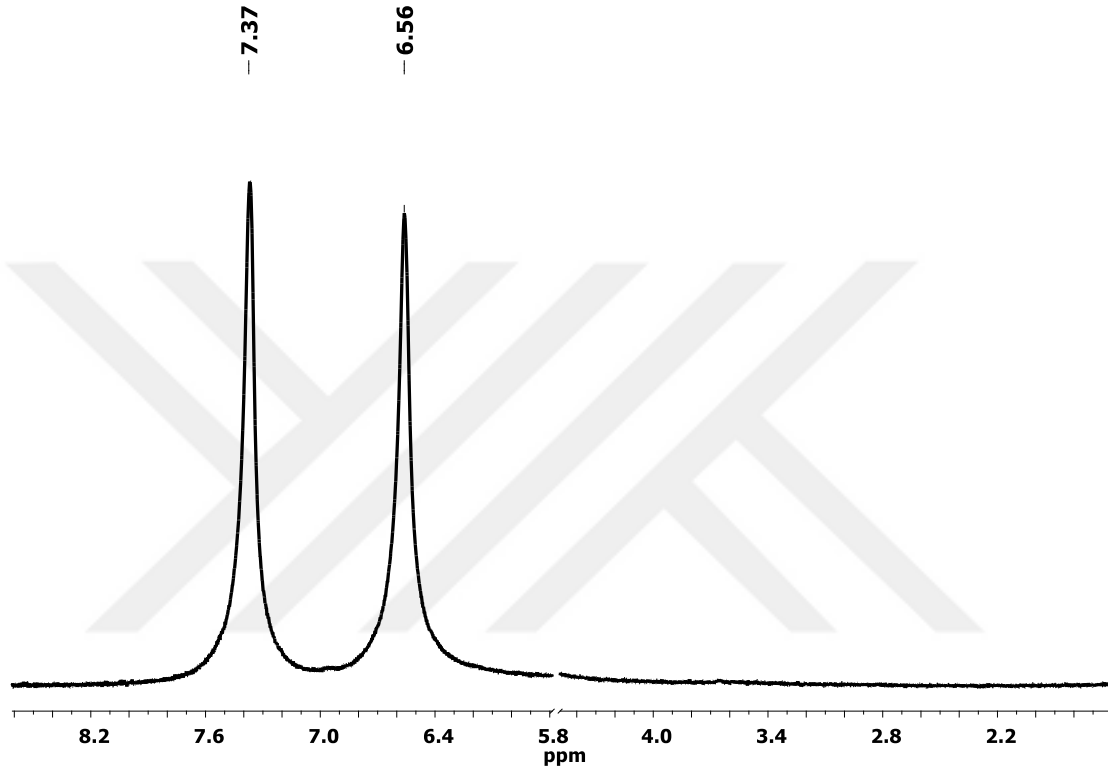
12a-d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PEDOT oranının artışına bağlı olarak yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.74 a-d).



Şekil 3.74 a)12a, b)12b, c)12c, d)12d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları

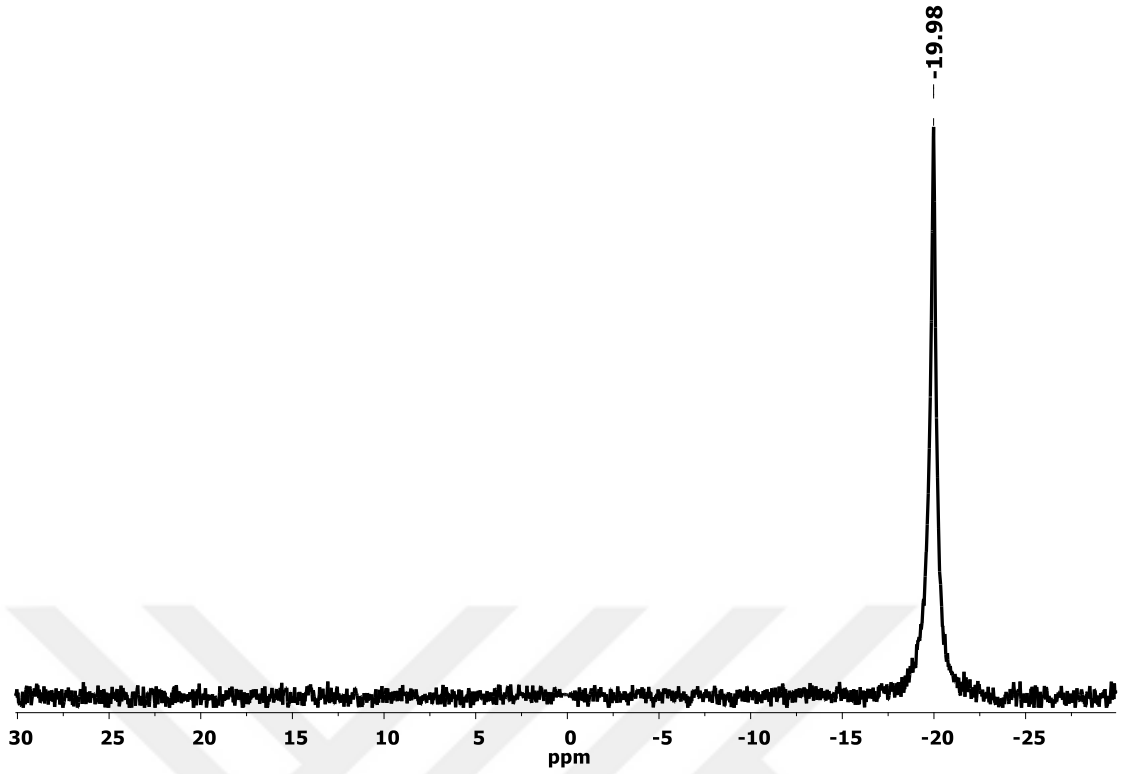
3.5.13 Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (13) Yapı Analizi

Poli[4-(tiyofen-3-il)fenoksi][(4-hidroksibenzen)sülfonik asit]fosfazen (13) polimerinin oda sıcaklığında D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; δ= 6.3-7.8 ppm aralığında aromatik protonlara ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 3.75).



Şekil 3.75 13 polimerinin ¹H NMR spektrumu

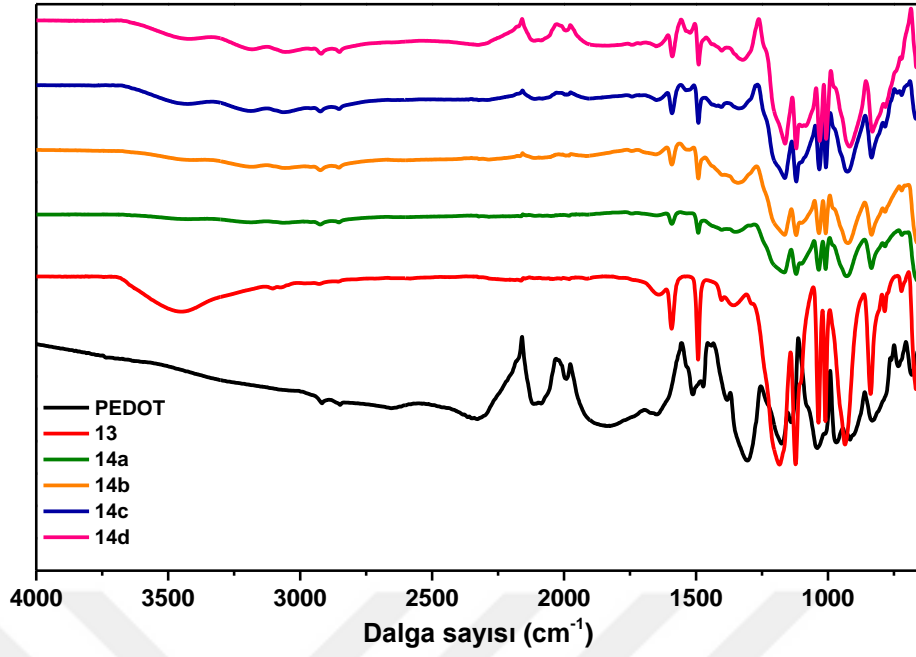
13 polimerinin D₂O içerisinde alınan ³¹P NMR spektrumunda, fenol gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları [NP(OAr)₂] δ= -19.98 ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.76).



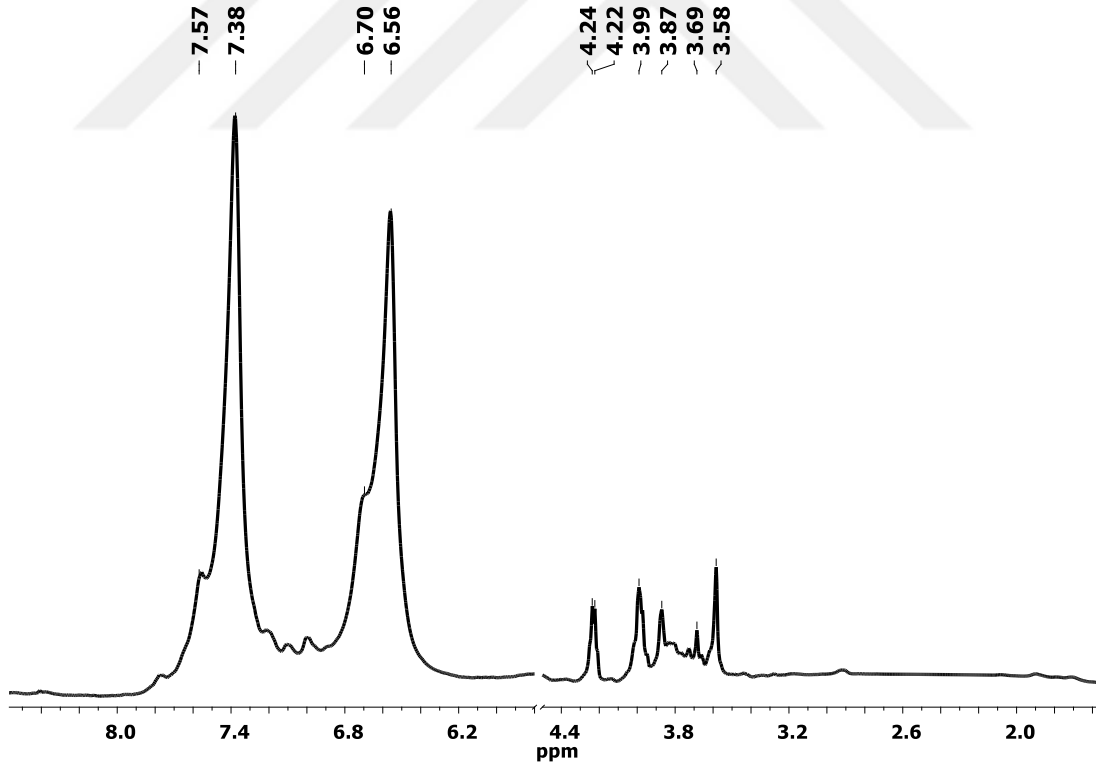
Şekil 3.76 13 polimerinin ³¹P NMR spektrumu

3.5.14 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-PEDOT (14a-d) Yapı Analizi

14a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumunda; $\nu = 3450$ cm⁻¹ -OH titreşimlerine, $\nu = 2860-3105$ cm⁻¹ C-H titreşimlerine, $\nu = 1590, 1490$ cm⁻¹ C=C titreşimlerine, $\nu = 1365$ cm⁻¹ ve 1040 cm⁻¹ karakteristik S=O titreşimlerine, $\nu = 1190$ cm⁻¹ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.77).



Şekil 3.77 14a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

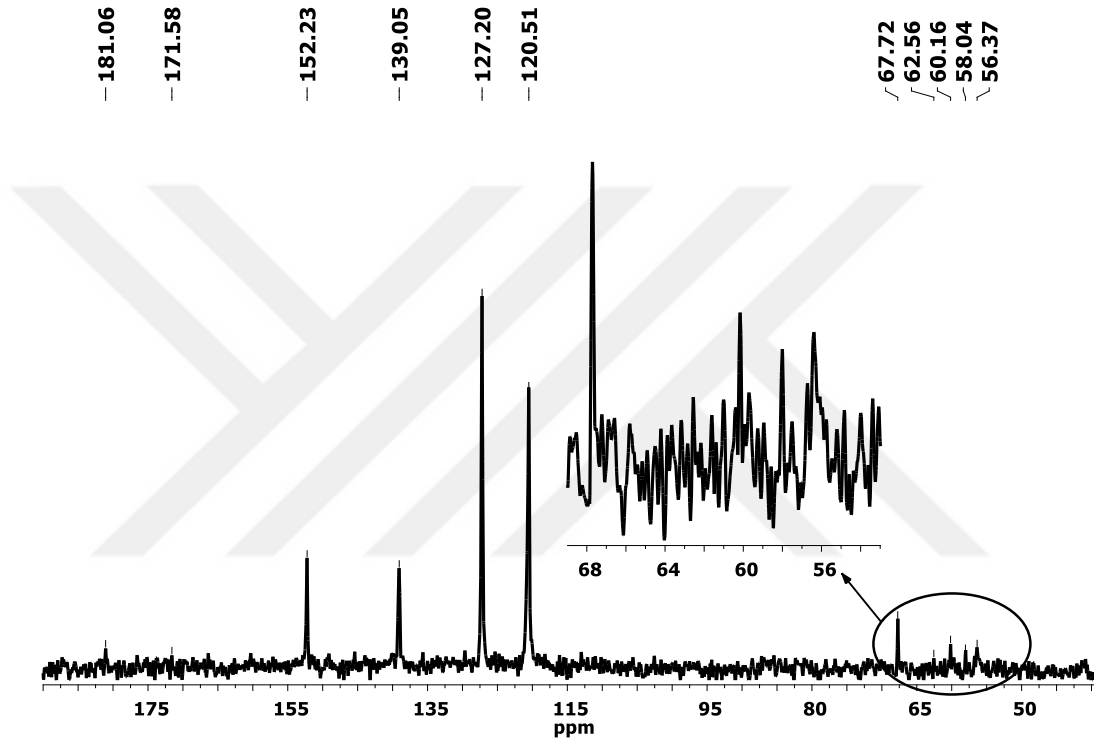


Şekil 3.78 14d polimerinin ^1H NMR spektrumu

Farklı oranlarda EDOT monomeri ile hazırlanan 14a-d polimerlerinden örnek olarak 14d polimerinin D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.3\text{-}7.8$ ppm aralığında aromatik protonlara ait yayvan pikler gözlenmektedir. Bununla birlikte $\delta = 3.4\text{-}$

4.4 ppm aralığında gözlenen pik çoklukları metilen gruplarına ait olup, PEDOT'un ana polimer zincirine dahil olduğuna işaret etmektedir (Şekil 3.78).

14d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde temel olarak aromatik bölgede disüstitüe benzen yapısına ait karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Ancak, yapıya katılan PEDOT'tan dolayı alifatik bölgede δ= 56-68 ppm aralığında pikler oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.79). Bu serideki bütün polimerlere ait ³¹P ve ¹H NMR sonuçları Çizelge 3.14'de verildi.

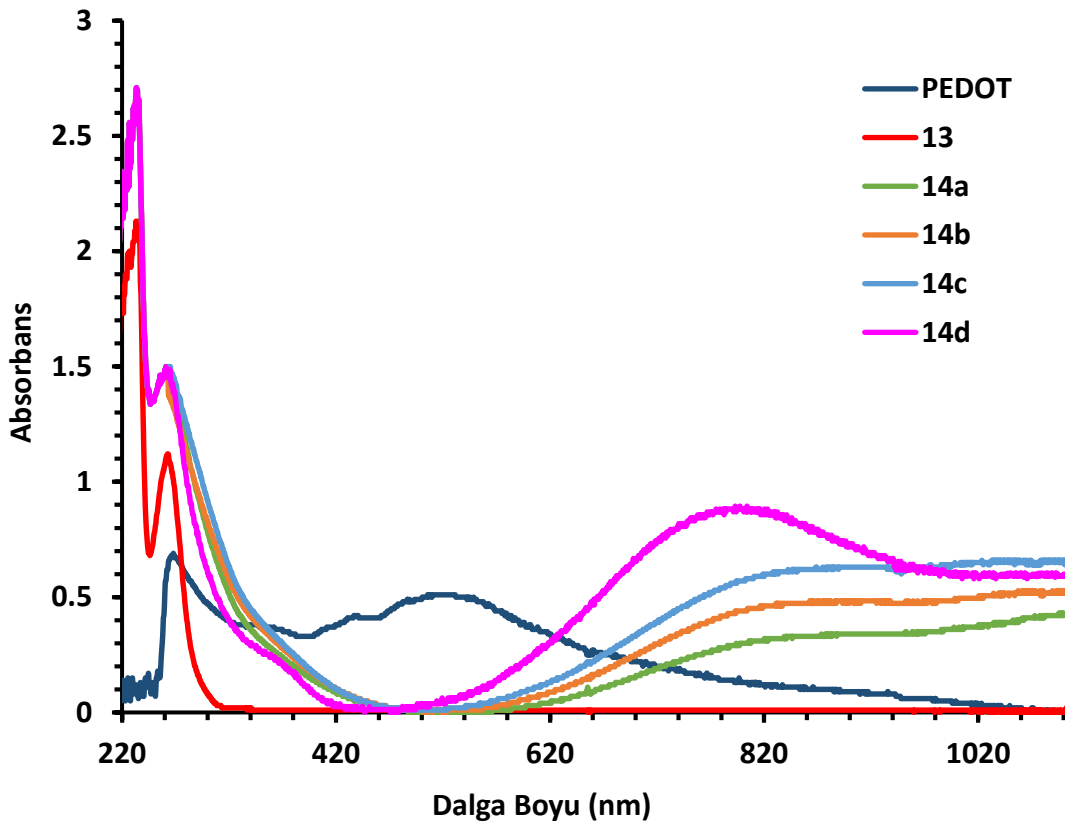


Şekil 3.79 14d polimerinin ¹³C NMR spektrumu

Çizelge 3.14 14a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

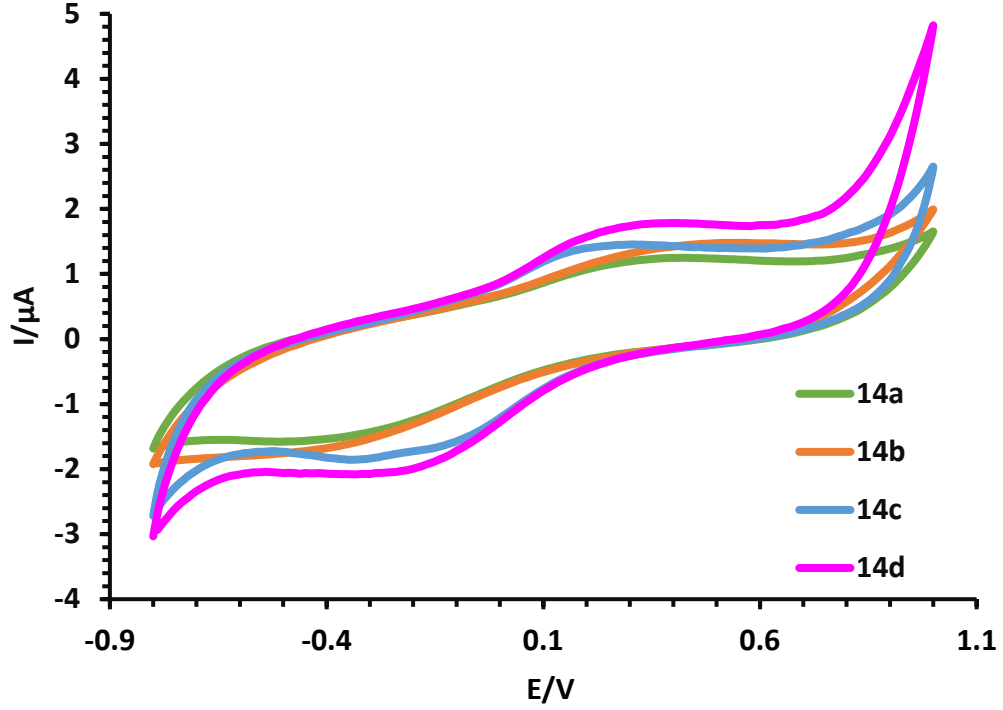
Polimer	³¹ P (δ)	¹ H (δ)
13	-20.0 (P=N, br, s)	6.3-7.8 (ArH, br, m),
14a	-19.8 (P=N, br, s)	6.4-7.8 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
14b	-19.9 (P=N, br, s)	6.4-7.8 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
14c	-20.0 (P=N, br, s)	6.4-7.8 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (-CH ₂ CH ₂ -, br, m)
14d	-20.1 (P=N, br, s),	6.3-7.8 (ArH, br, m) 3.4-4.4 (-CH ₂ CH ₂ -, br, m)

14a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken PEDOT'un DMSO içerisinde doygun çözeltisi hazırlandı ve süzöldü. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 13 polimeri üzerindeki aromatik grupların π - π^* geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, PEDOT'un $\lambda=270$ nm'de π - π^* ve $\lambda=520$ nm'de polaron-bipolaron geçişlerine ait absorpsiyonu gözlenmektedir [288], [289]. 14a-d polimerlerinde ise PEDOT'un polaron-bipolaron geçişlerine ait maksimum absorbansı ~ 260 nm kırmızıya kayarak $\lambda = 780$ nm'de gözlenmektedir. 14a-d polimerlerinde artan PEDOT miktarı ile hem π - π^* hem de π -polaron bandı absorpsiyon şiddetinde beklendiği gibi artma gözlenmektedir (Şekil 3.80).



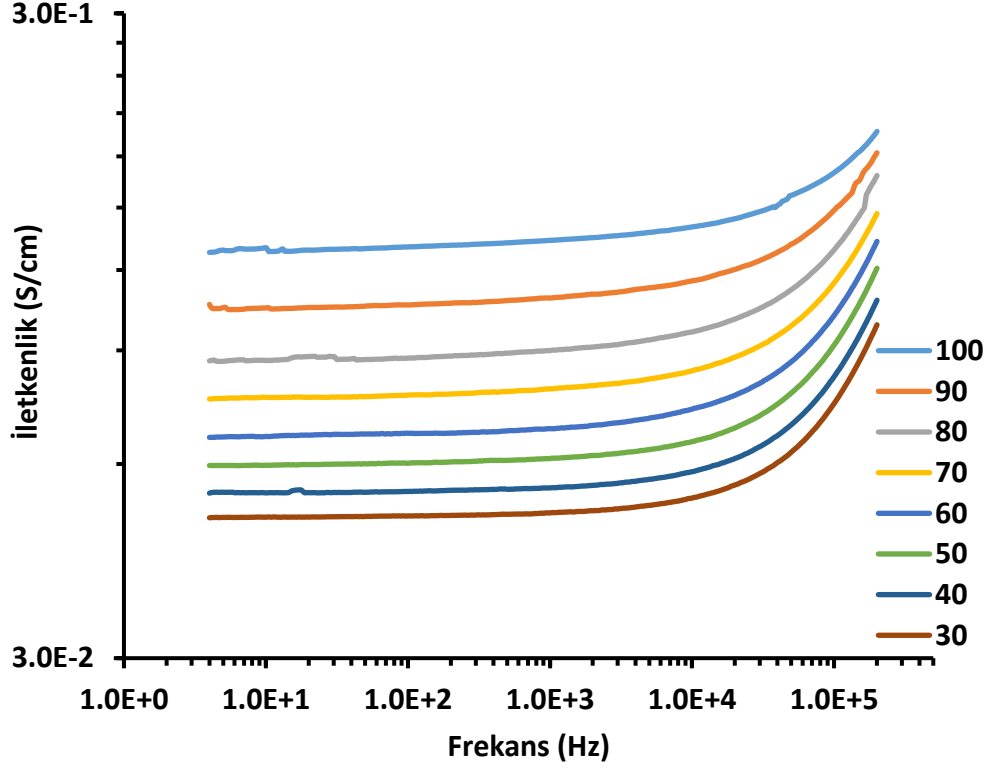
Şekil 3.80 14a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

14a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.3 V'da bir yükseltgenme ve -0.2 V'da bir indirgenme piki görölmektedir. Bu pikler, PEDOT zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup [289], indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.81).

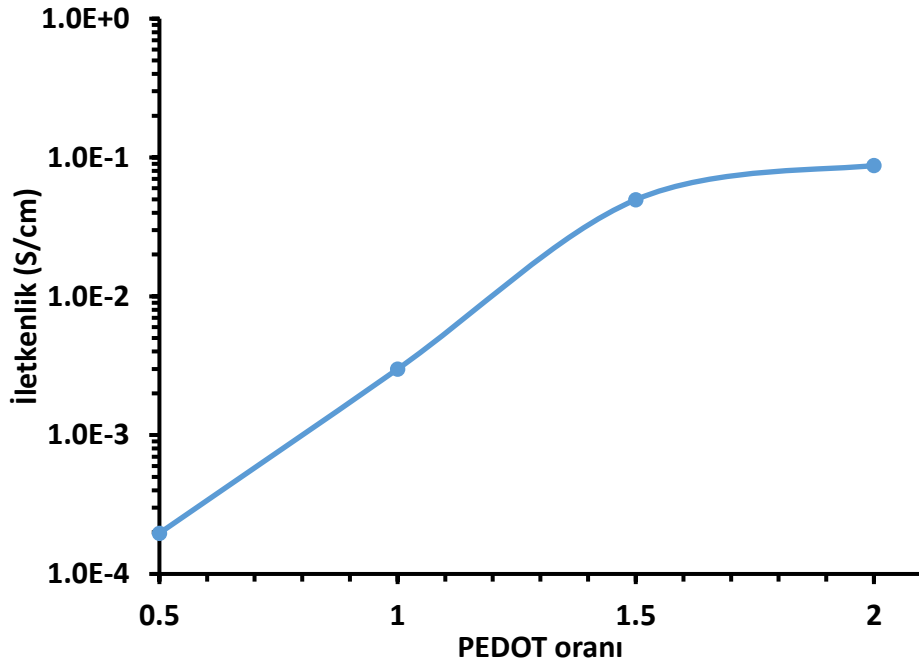


Şekil 3.81 14a-d aşısı polimerlerinin CV grafikleri

14a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 14d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği incelendiğinde artan sıcaklıkla iletkenliğin arttığı gözlenmektedir (Şekil 3.82). 14a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen DC iletkenliklerinin artan iletken polimer miktarı ile arttığı görülmektedir (Şekil 3.83).

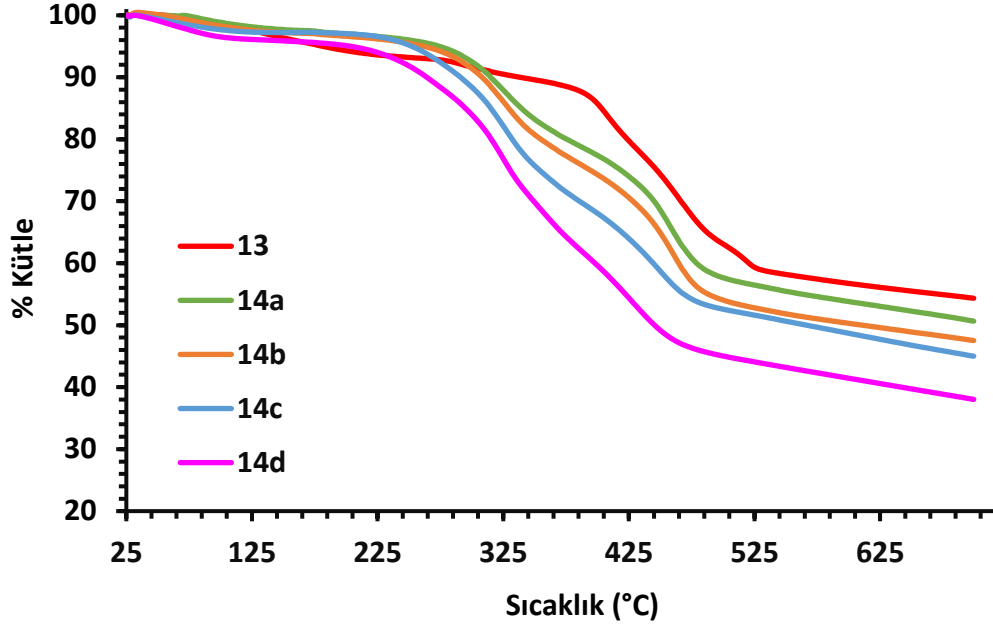


Şekil 3.82 14d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği



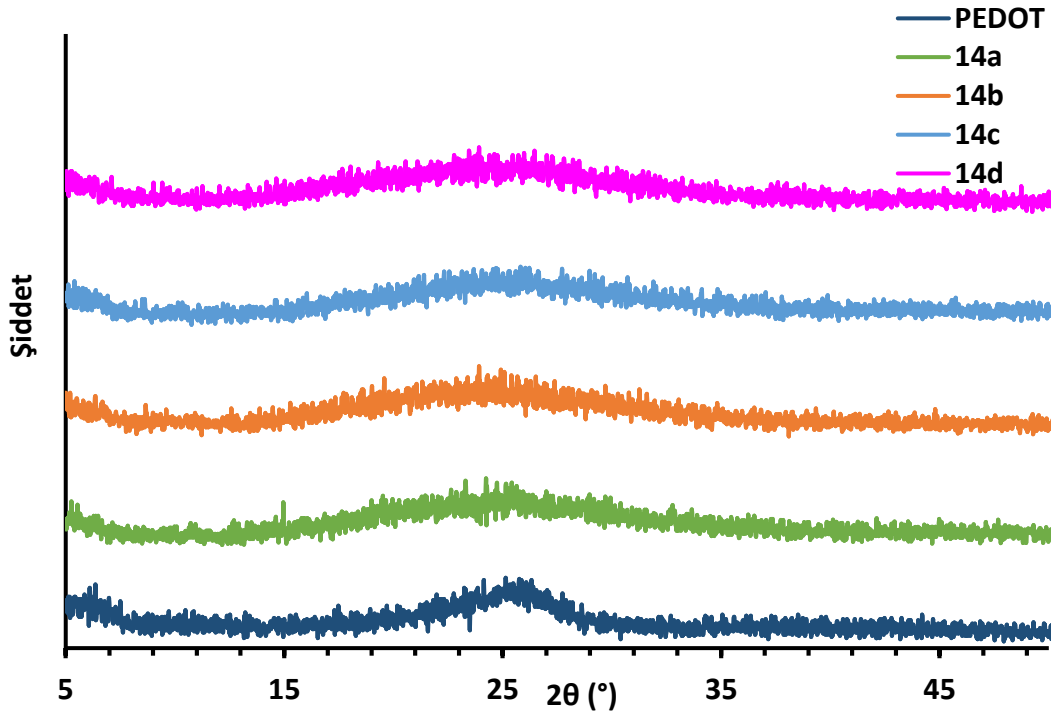
Şekil 3.83 Artan PEDOT miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

14a-d polimerlerinin Şekil 3.84'deki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının (T_{d10}) sırasıyla 316 °C, 306 °C, 292 °C ve 269 °C olduğu ve 700 °C'de sırasıyla % 50.6, % 47.5, % 45.2, % 38.1'inin bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



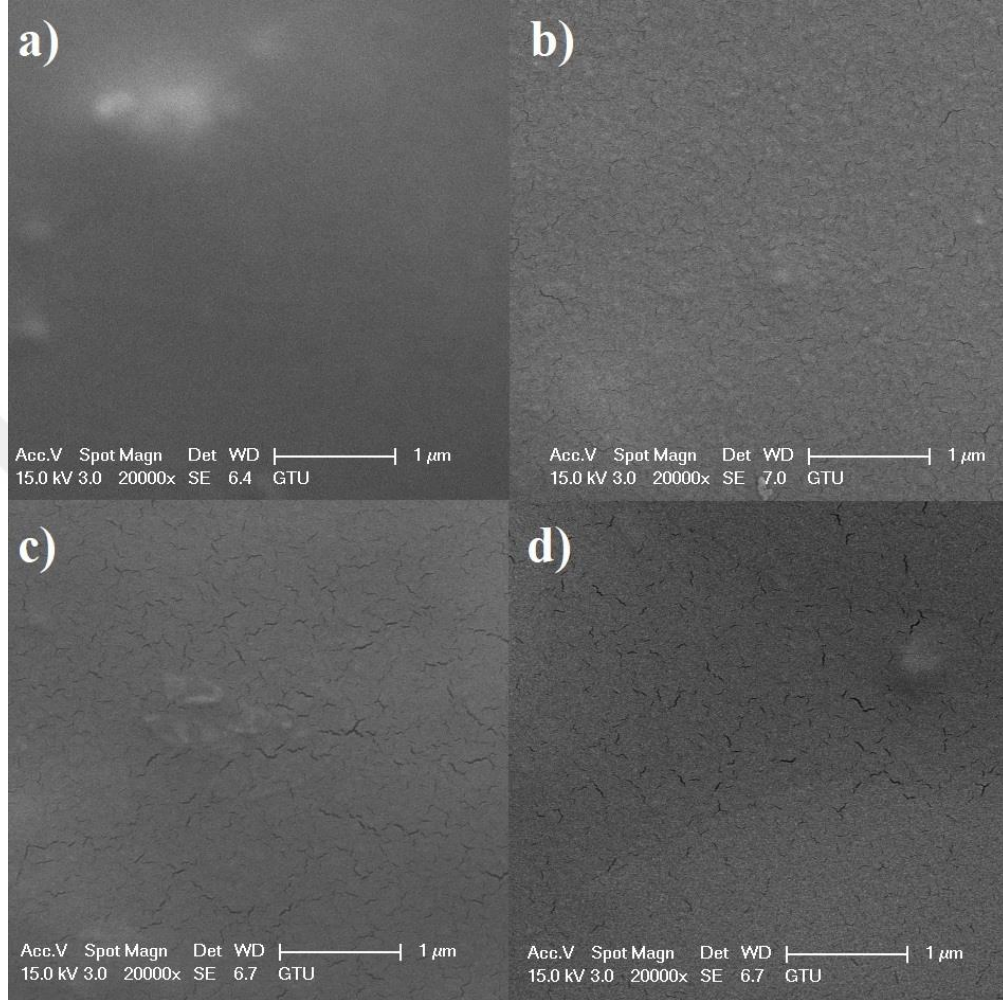
Şekil 3.84 14a-d polimerlerinin TGA termogramları

PEDOT'un XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 5.1$ ve 26.4° de yayvan pikler gözlenmektedir [289]. Diğer yandan 14a-d polimerlerinde ise, $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.85).



Şekil 3.85 14a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

14a-d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PEDOT oranının artışına bağlı olarak yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.86 a-d).

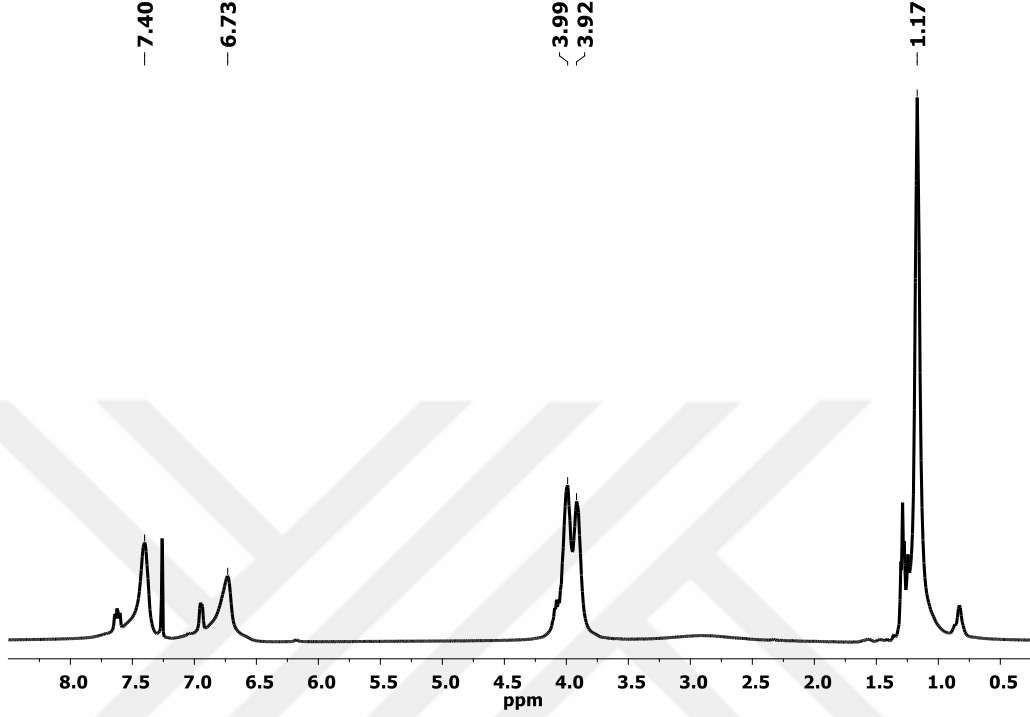


Şekil 3.86 a)14a, b)14b, c)14c, d)14d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları

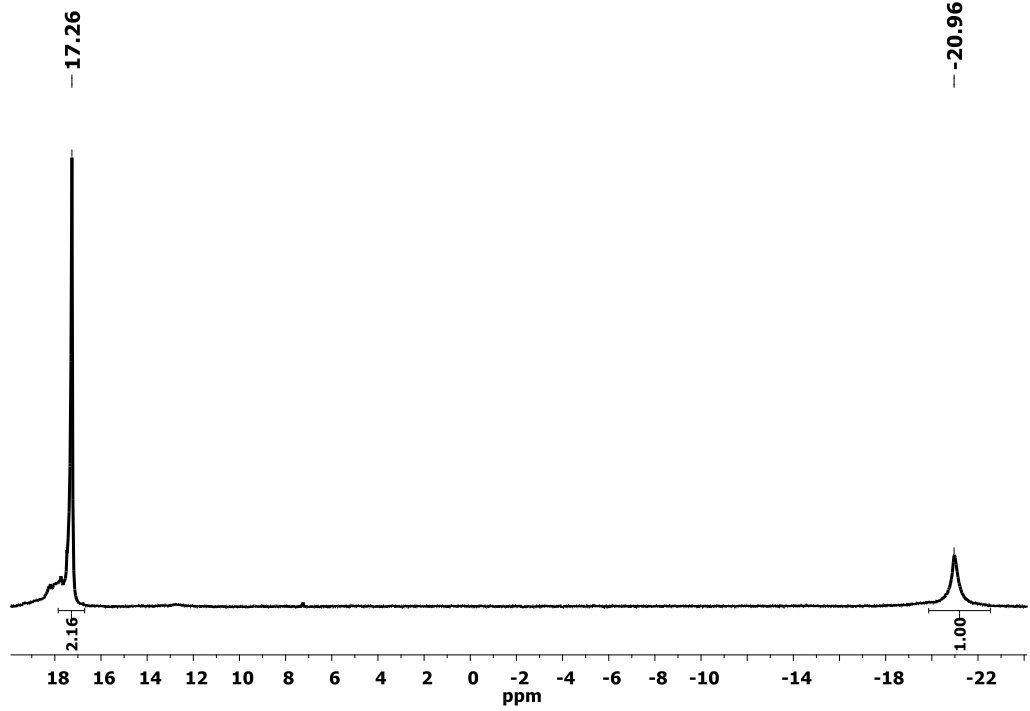
3.5.15 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(dietilfosfonato)fenoksi]fosfazen (15) Yapı Analizi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(dietilfosfonato)fenoksi]fosfazen bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.5-7.7$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta = 3.8-4.2$ ppm'de dietilfosfonat grubu üzerindeki metilen protonları ve $\delta = 1.2$ ppm'de ise, metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 3.87). Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(dietilfosfonato)fenoksi]fosfazen bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = -20.9$ ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirine süstitüe olmuş fenol grubu taşıyan fosfor

atomlarına aittir. $\delta = 17.3$ ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan dietilfosfonat grubundaki fosfor atomlarına aittir. İntegrasyon oranları sırasıyla 1:2 olup polimerin reaktifler ile süstitüe olduğunu desteklemektedir (Şekil 3.88).



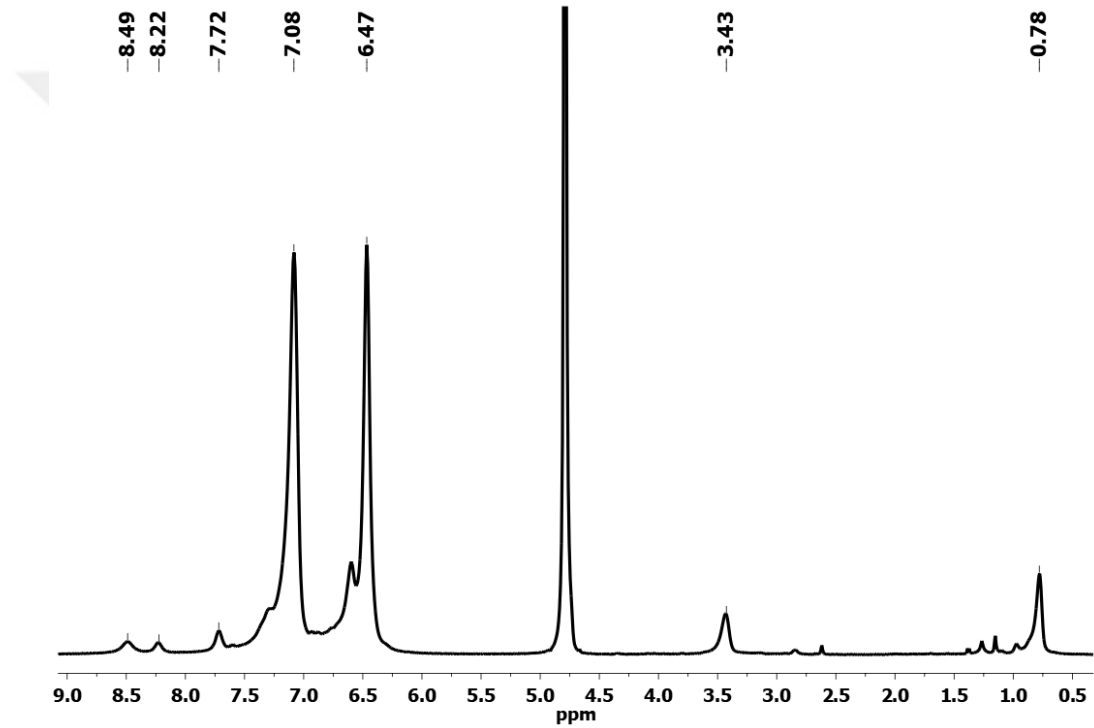
Şekil 3.87 15 polimerinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.88 15 polimerinin ³¹P NMR spektrumu

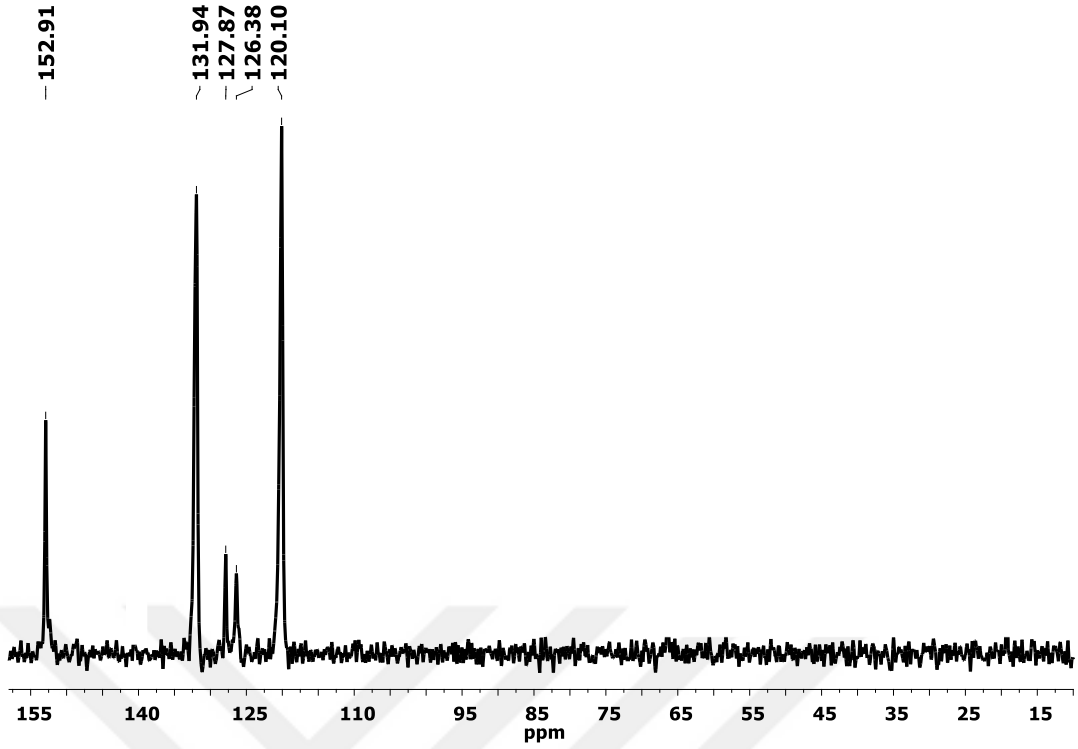
3.5.16 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(fosfonik asit)fenoksi]fosfazen (16) Yapı Analizi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(fosfonik asit)fenoksi]fosfazen (16) polimerinin oda sıcaklığında D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.2-7.7$ ppm aralığında aromatik protonlar ($\delta = 4.8$ ppm'de gözlenen pik NMR çözücüsü içindeki H₂O, $\delta = 3.43$ ppm ve $\delta = 0.78$ ppm'deki pikler diyaliz sonrasında kalan etanole aittir) gözlenmektedir (Şekil 3.89).



Şekil 3.89 16 polimerinin ¹H NMR spektrumu

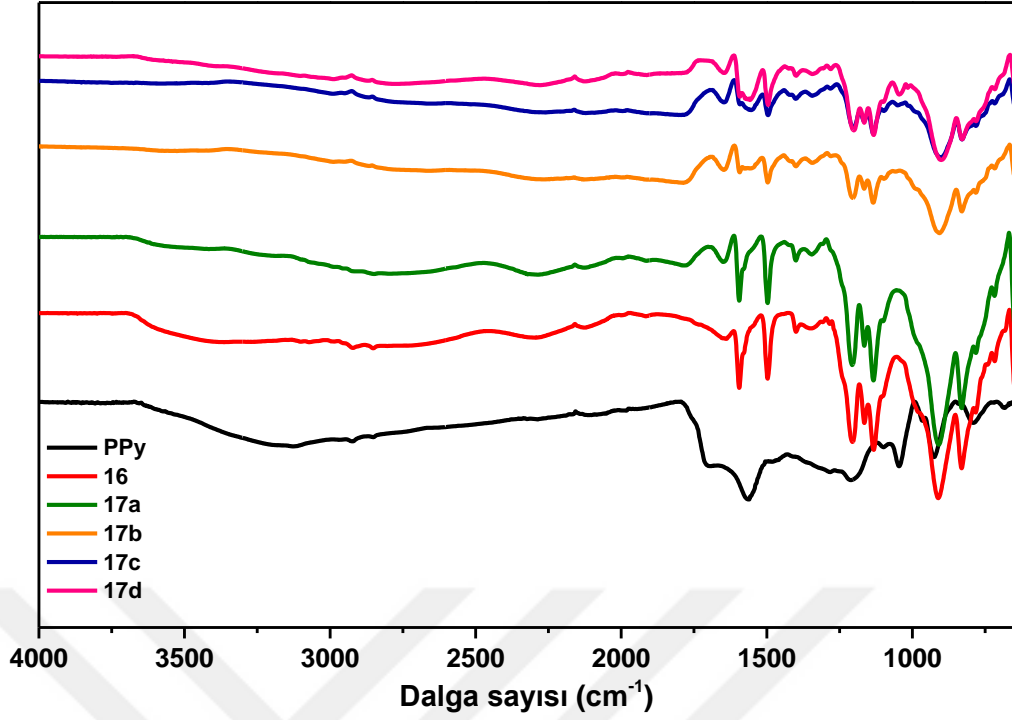
Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-(fosfonik asit)fenoksi]fosfazen (16) bileşiğinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 132.0$ ppm ve $\delta = 120.1$ ppm'de disüstitüe benzen halkasındaki süstitüe olmamış karbon atomlarına, $\delta = 153.0$ ve $\delta = 127.5$ ppm'de sırasıyla oksijen (C-O) ve fosfor (C-P) ve bağlı ipso karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.90).



Şekil 3.90 16 polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

3.5.17 Poli[4-oksibenzenfosfonik asit]fosfazen-g-polipirol (17a-d) Yapı Analizi

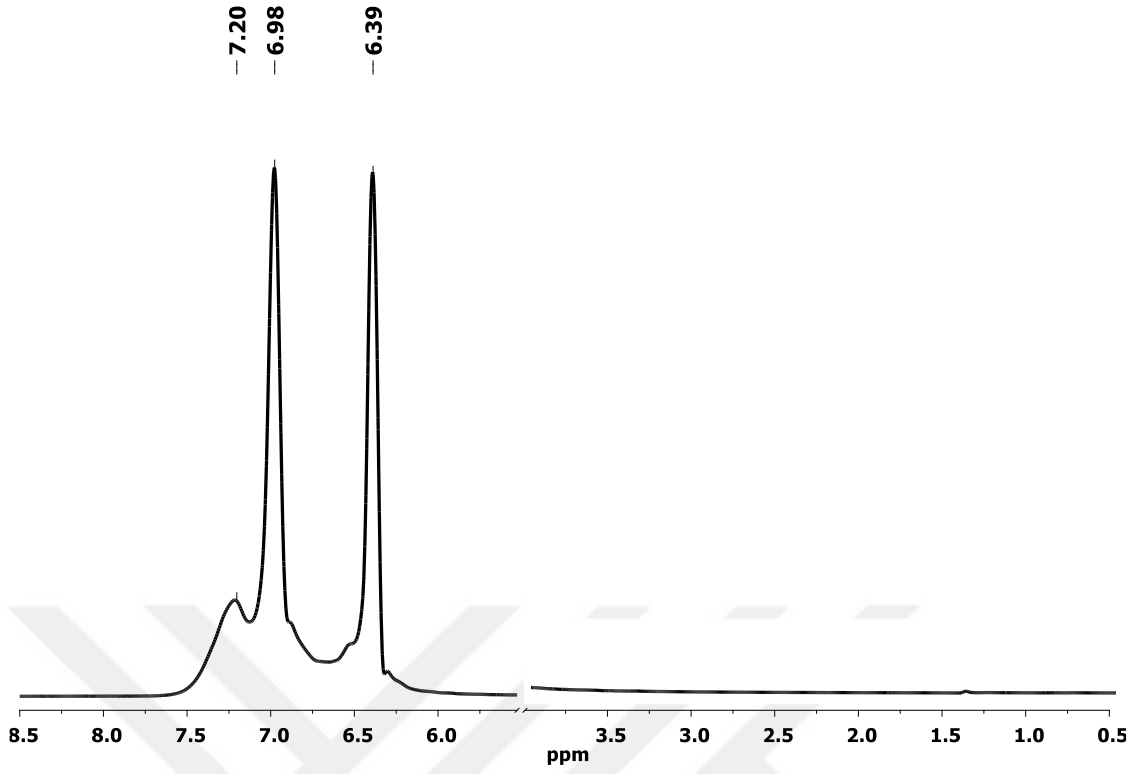
17a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda spektrumunda polipirol ve polifosfazen zincirine ait karakteristik pikler gözlenmektedir. $\nu=3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ -NH ve -OH titreşimlerine, $\nu=2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ C-H titreşimlerine, $\nu=1602, 1577, 1480\text{ cm}^{-1}$ C=C titreşimlerine ve $\nu=1206\text{ cm}^{-1}$ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.91).



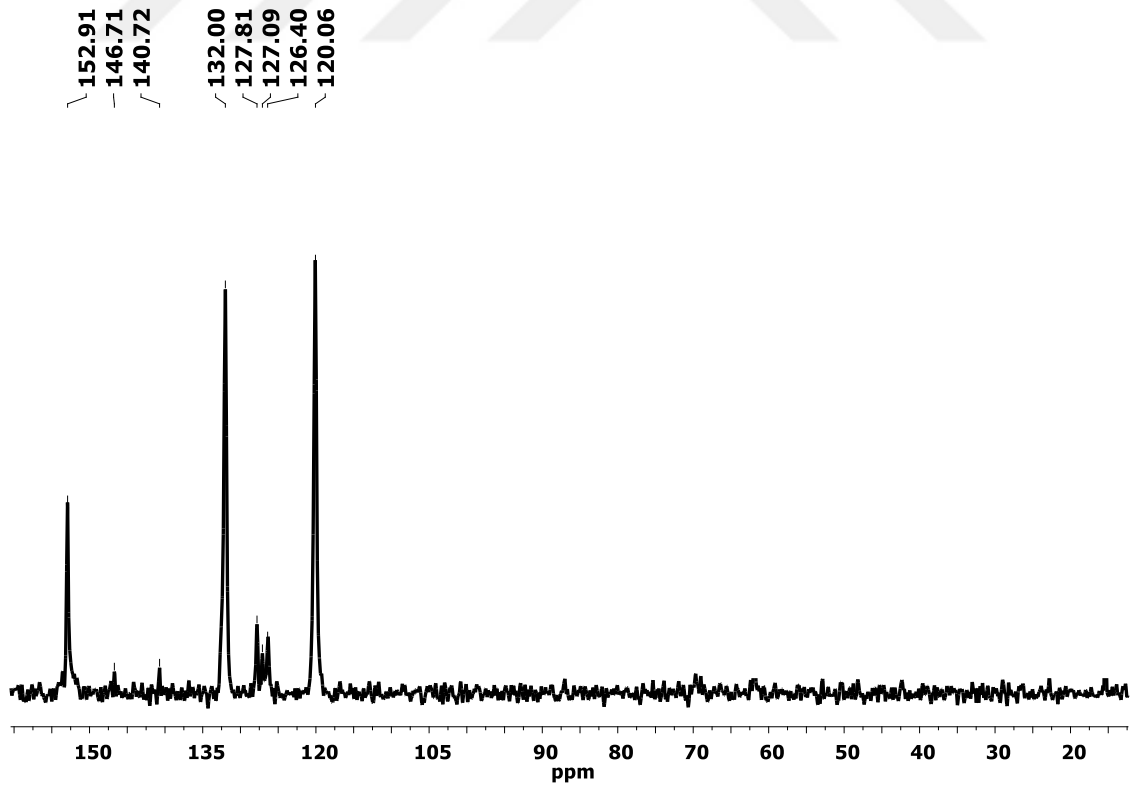
Şekil 3.91 17a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda pirol monomeri ile hazırlanan 17a-d polimerlerinden örnek olarak 17d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.2-7.6$ ppm aralığında aromatik protonlar yayvan pikler şeklinde gözlenmektedir. Bununla birlikte pirol aromatik halkasının ana zincir üzerinde polimerizasyonu nedeniyle $\delta = 7.20$ ppm merkezli yayvan bir pik çokluğunun olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.92).

17d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 132.2$ ppm ve $\delta = 120.2$ ppm'de disüstitüe benzen halkasındaki süstitüe olmamış karbon atomlarına, $\delta = 153.0$ ve $\delta = 127.5$ ppm'de sırasıyla oksijen (C-O) ve fosfor (C-P) ve bağlı ipso karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Ayrıca, yapıya katılan polipiroiden dolayı aromatik bölgede $\delta = 140.7$ ve 146.7 ppm merkezli yeni piklerin olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.93). Bu serideki bütün polimerlere ait ³¹P ve ¹H NMR sonuçları Çizelge 3.15'de verildi.



Şekil 3.92 17d polimerinin ^1H NMR spektrumu

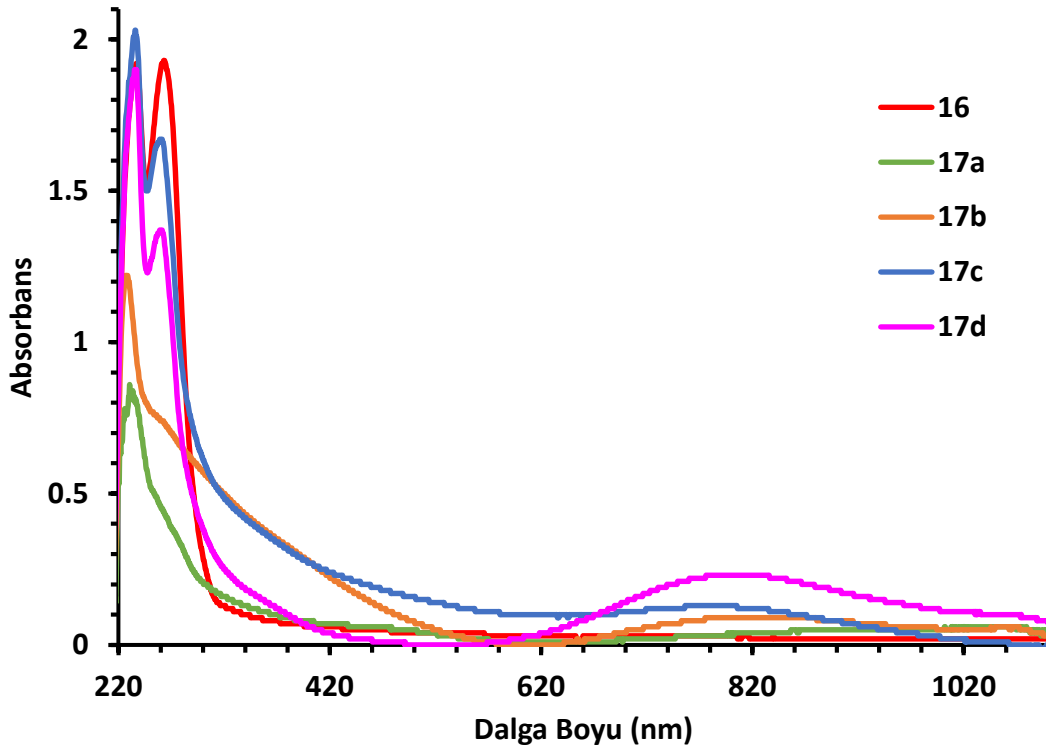


Şekil 3.93 17d polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

Çizelge 3.15 17a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

Polimer	^{31}P (δ)	^1H (δ)
16	-20.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s), 15.8 ($-\underline{\text{P}}\text{O}_3\text{H}$, br, s)	6.2-7.7 (ArH, br, m)
17a	-20.4 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s), 14.7 ($-\underline{\text{P}}\text{O}_3\text{H}$, br, s)	6.2-7.6 (ArH, br, m)
17b	-20.6 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s), 14.8 ($-\underline{\text{P}}\text{O}_3\text{H}$, br, s)	6.2-7.6 (ArH, br, m)
17c	-20.5 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s), 15.0 ($-\underline{\text{P}}\text{O}_3\text{H}$, br, s)	6.2-7.6 (ArH, br, m)
17d	-20.13 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s), 15.1 ($-\underline{\text{P}}\text{O}_3\text{H}$, br, s)	6.2-7.6 (ArH, br, m)

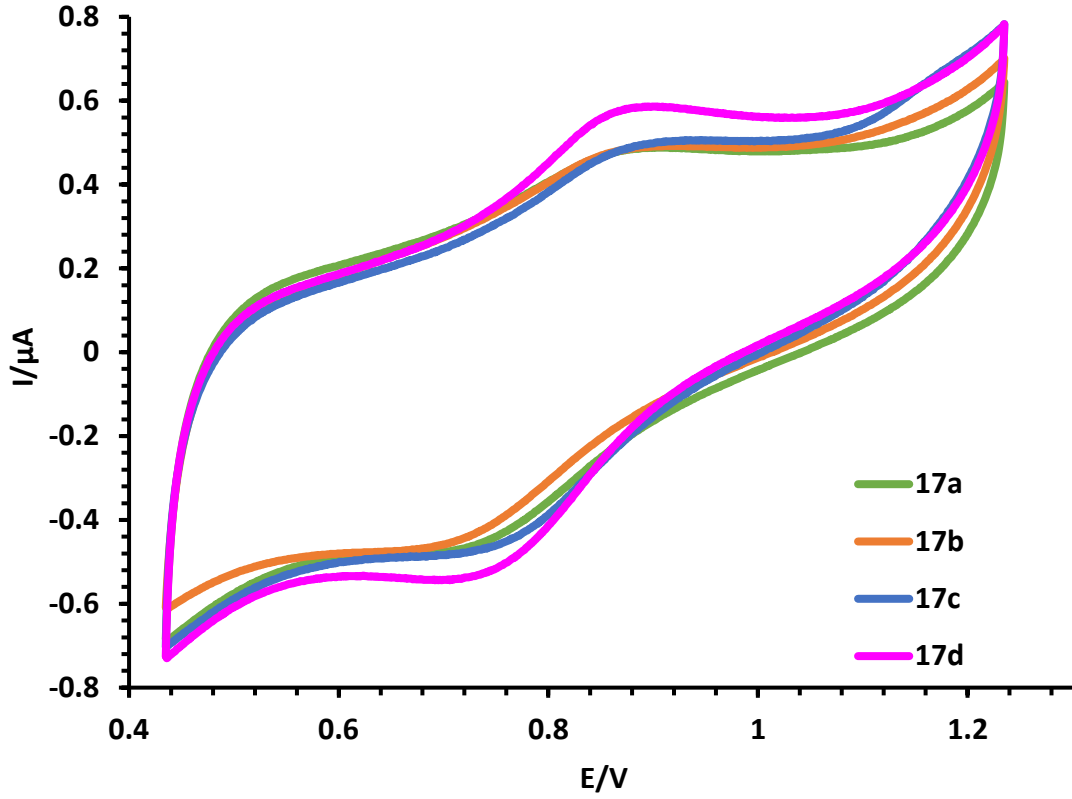
17a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlandı. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 16 polimeri üzerindeki aromatik grupların $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, 17a-d polimerlerinde ise, PPy polimerinin bipolaron bandı maksimum absorpsiyon $\lambda = 800$ nm'de gözlenmektedir [290]. 17a-d polimerlerinde artan PPy miktarı ile hem $\pi-\pi^*$ hem de polaron-bipolaron bandı absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmektedir (Şekil 3.94).



Şekil 3.94 17a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

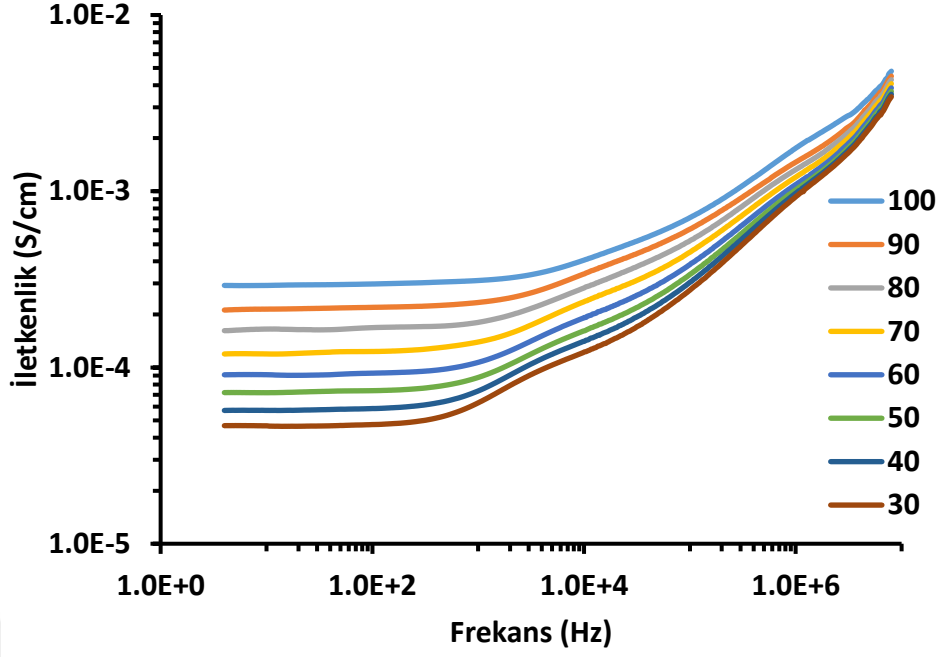
17a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.88 V'da bir yükseltgenme ve 0.73 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PPy zinciri

üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup, indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.95).

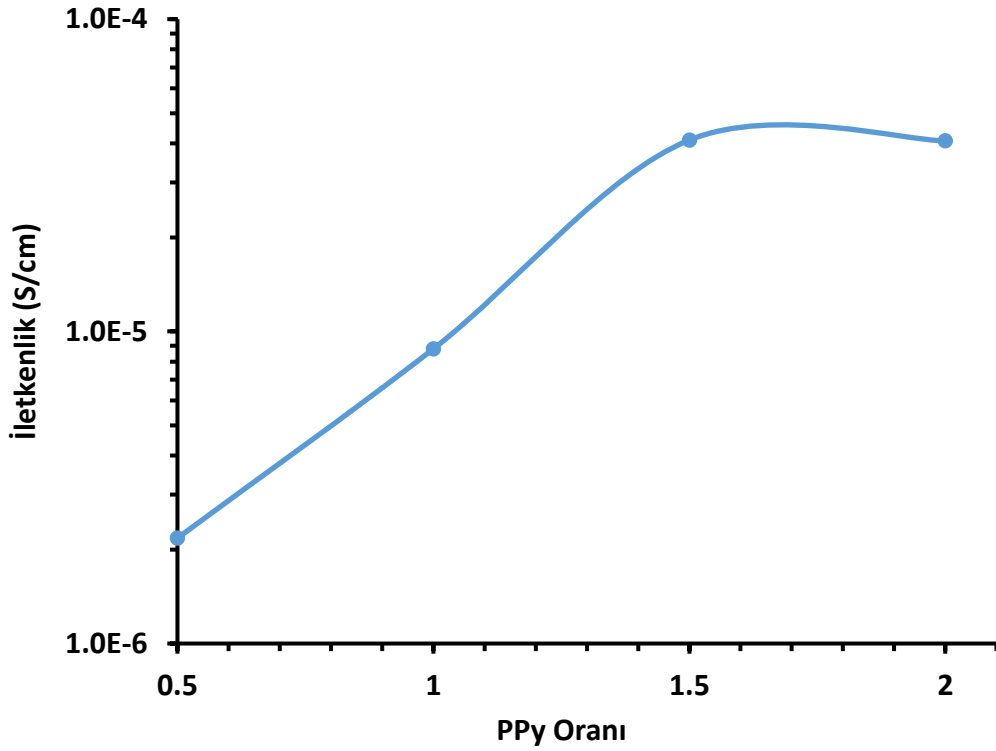


Şekil 3.95 17a-d polimerlerinin CV grafikleri

17a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 17d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği incelendiğinde artan sıcaklıkla iletkenliğin arttığı gözlenmektedir (Şekil 3.96). 17a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen artan polipirol miktarına karşı çizilen DC iletkenlik grafiğinde; iletkenliğin belli bir PPy miktarına kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir (Şekil 3.97).

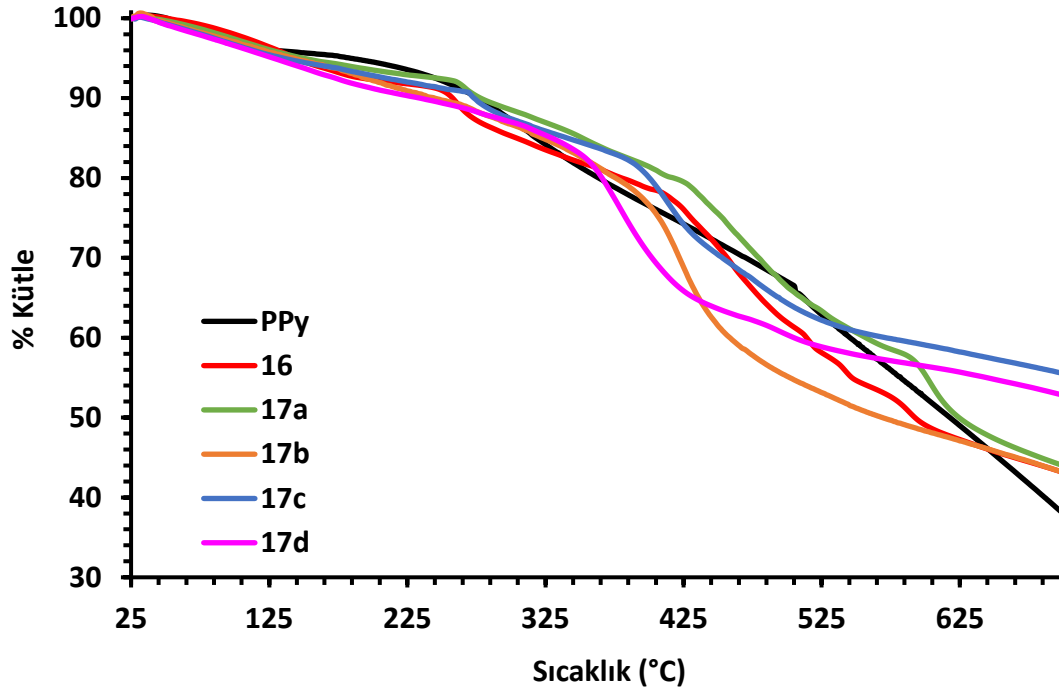


Şekil 3.96 17d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği



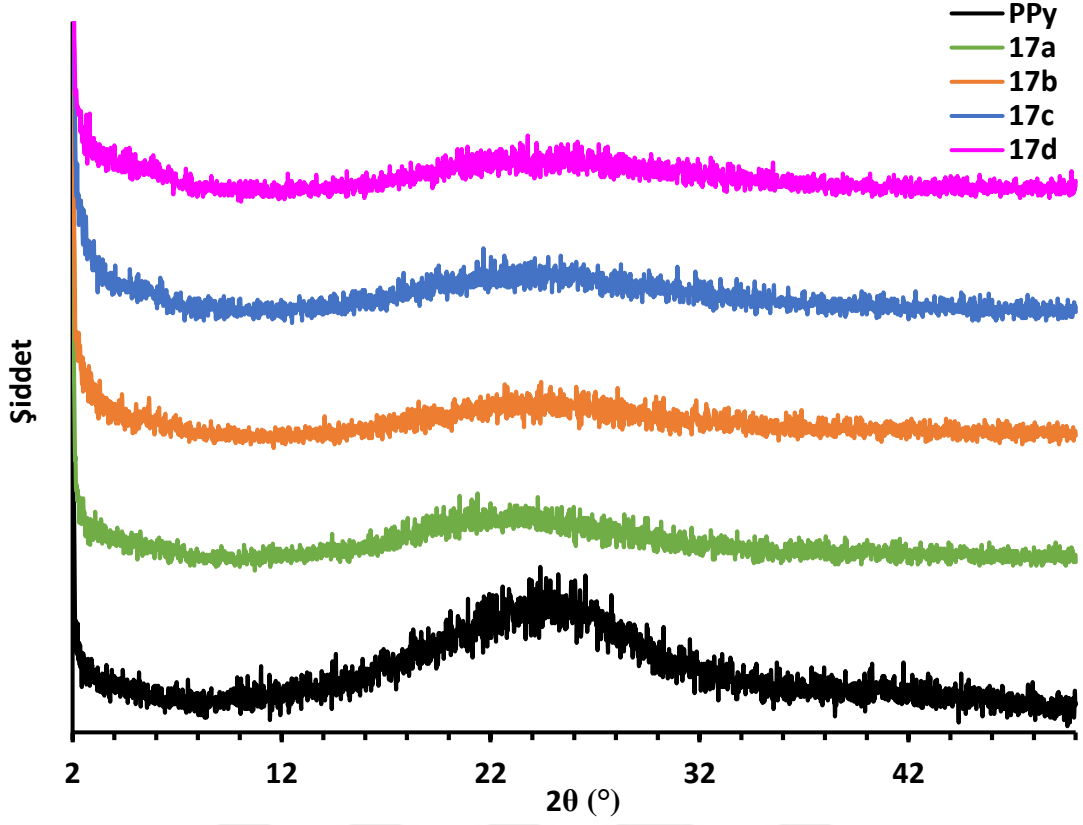
Şekil 3.97 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

17a-d polimerlerinin Şekil 3.98'deki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının (T_{d10}) 276.6 °C, 240.4 °C, 272.4 °C ve 229.4 °C olduğu ve 700 °C'de sırasıyla % 44.5, % 43.2, % 55.5, % 52.8'inin bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



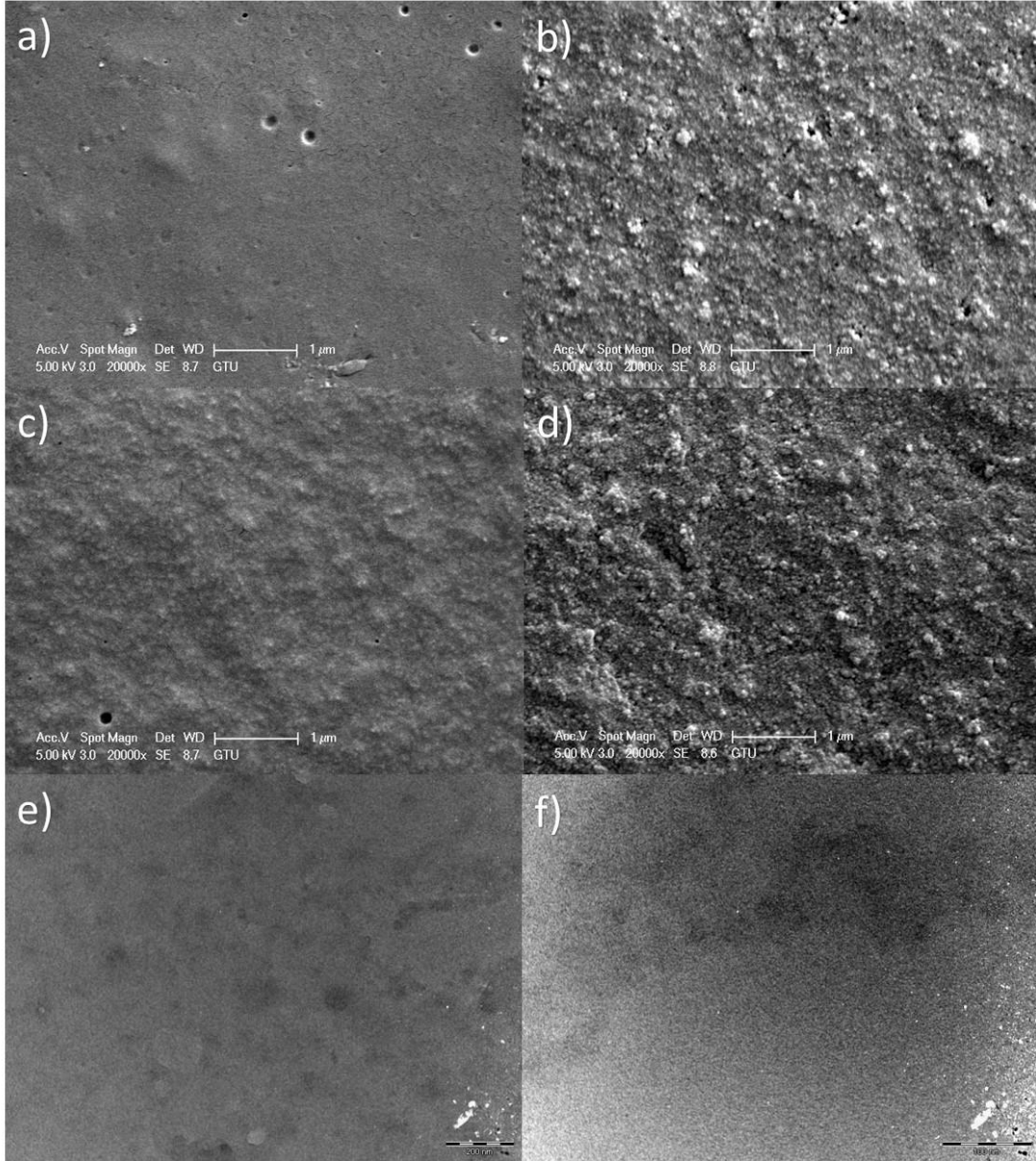
Şekil 3.98 17a-d polimerlerinin TGA termogramları

Polipirolün XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 24^\circ$ de yayvan pikler gözlenmektedir [291]. Bu durum elde edilen polimerin genellikle amorf özellikte olduğunu, kısmen ise kristalin bölgeler içerdiğini göstermektedir. Diğer yandan 17a-d polimerlerinde ise, $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan bir pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.99).



Şekil 3.99 17a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

17a-d polimerlerinin SEM-TEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PPy oranının artışına bağlı olarak yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.100 a-d). Bununla birlikte TEM fotoğrafları farklı bileşimlere rağmen benzer morfolojiye sahip olduğundan örnek olarak 17a polimerinin mikro fotoğrafları incelendiğinde homojen film yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3.100 e-f).



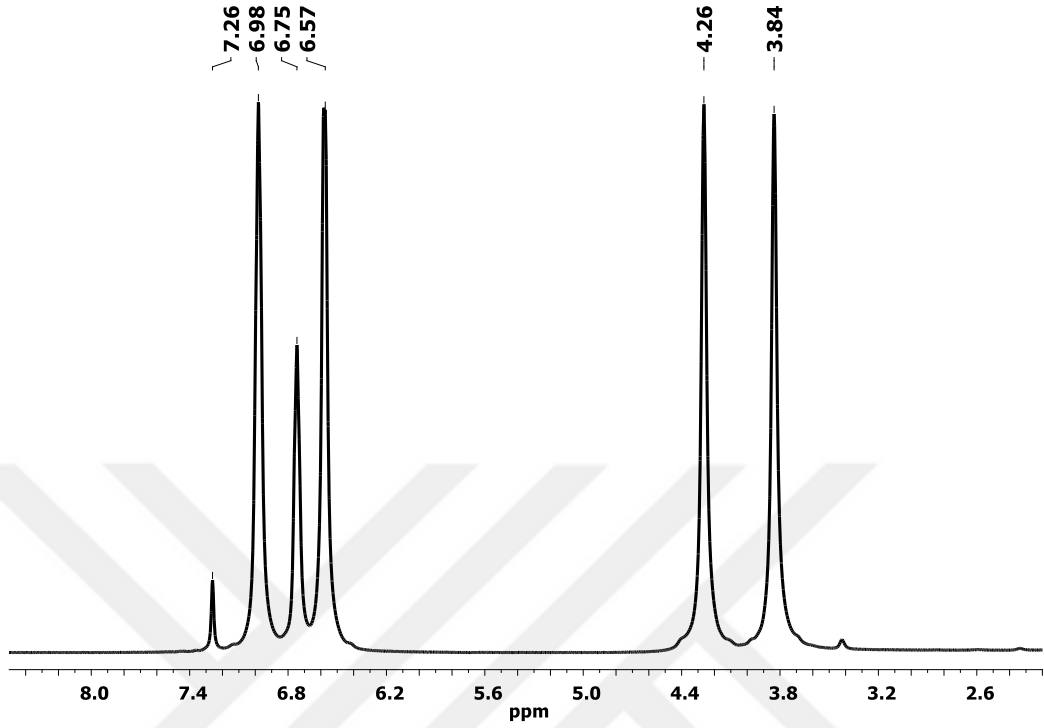
Şekil 3.100 a)17a, b)17b, c)17c, d)17d polimerlerinin SEM ve 17a polimerinin e)200nm, f)100nm TEM mikro fotoğrafları

3.5.18 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen (18) Yapı Analizi

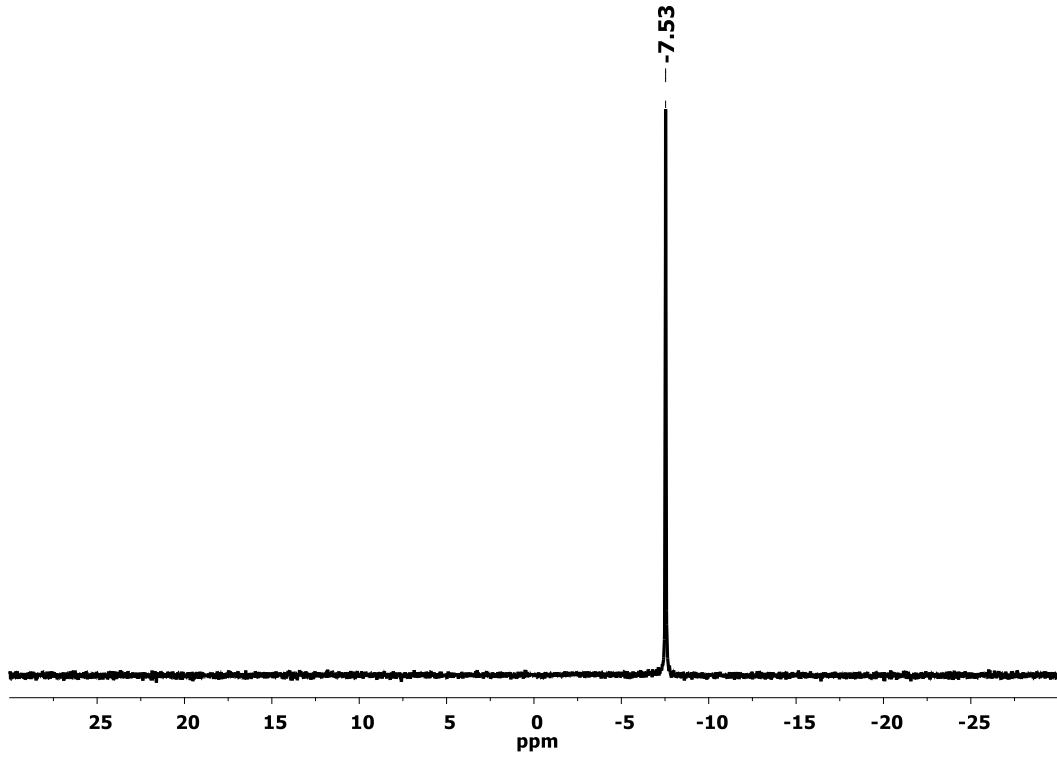
Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][2-fenoksietoksi]fosfazen bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta= 6.4-7.2$ ppm aralığında fenol halkası üzerindeki aromatik protonlar, $\delta= 3.8$ ve 4.3 ppm'de dietilenoksi grubu üzerindeki alifatik metilen protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 3.101).

18 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=-7.5$ ppm'deki pik $[\text{NP}(\text{OR})_2]$ gruplarının bağlı olduğu polimer ana

zincirindeki fosfor atomlarına ait olup polimer zincirinin reaktiflerle süstitüe olduğunu desteklemektedir (Şekil 3.102).



Şekil 3.101 18 polimerinin ¹H NMR spektrumu

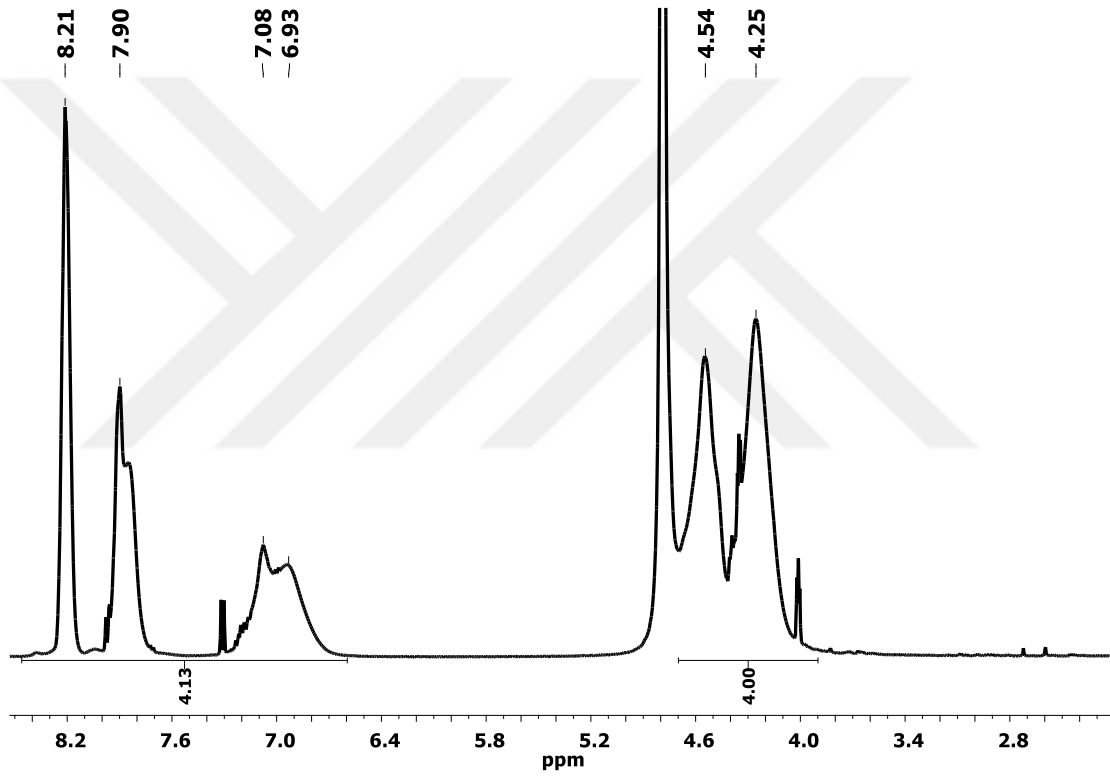


Şekil 3.102 18 polimerinin ³¹P NMR spektrumu

3.5.19 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen (19)

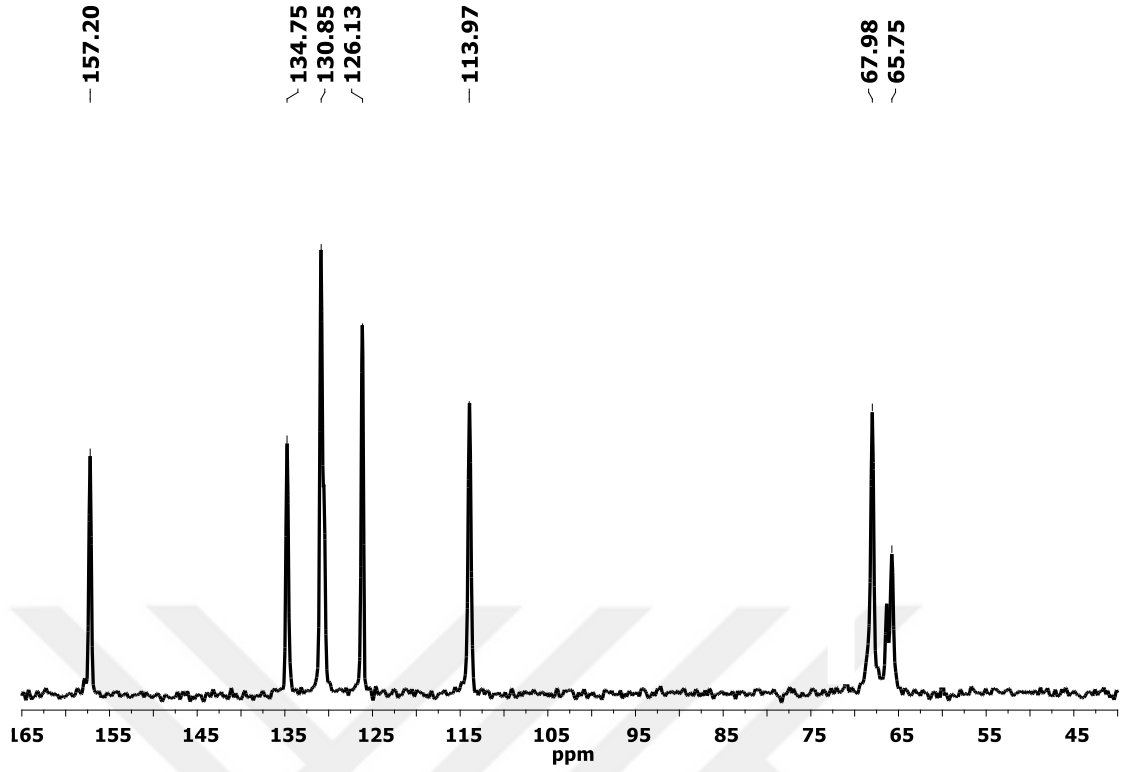
Yapı Analizi

19 polimerinin oda sıcaklığında D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; δ= 6.6-8.4 ppm aralığında aromatik protonlar, δ= 3.9-4.8 ppm aralığında fenoksietanol grubu üzerindeki alifatik metilen protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. İntegrasyon oranları sırasıyla 4:4 (aromatik/alifatik) protona karşılık gelmekte ve yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.103).



Şekil 3.103 19 polimerinin ¹H NMR spektrumu

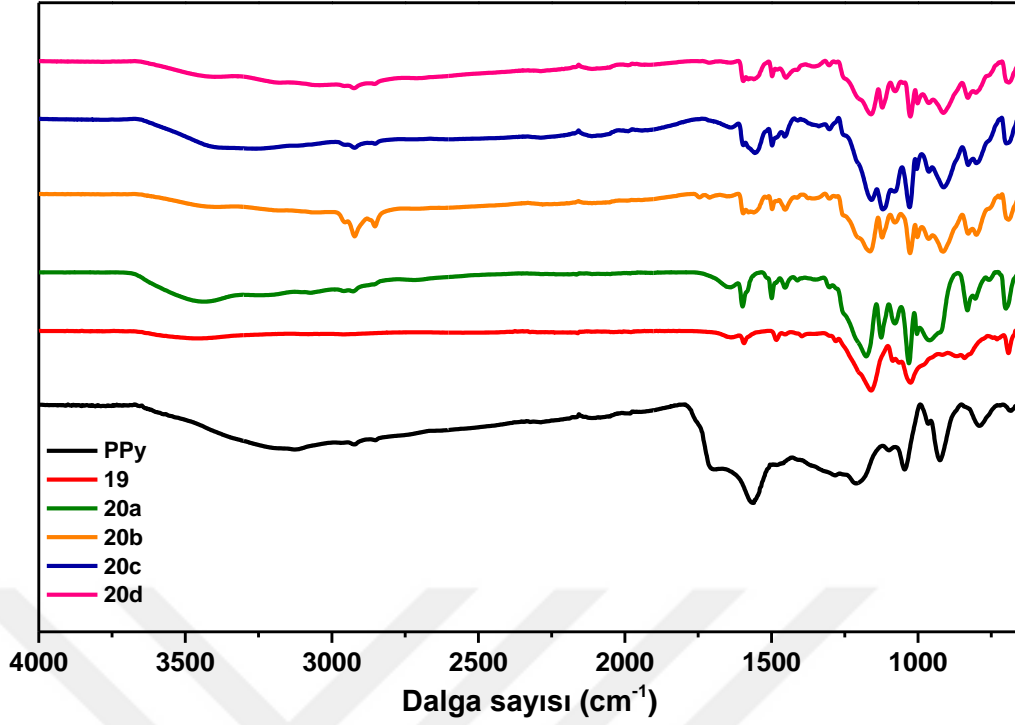
19 polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; δ=113-135 ppm aralığında farklı konumlardan süstitüe olmuş benzen halkası karbon atomlarına, δ=157.2 ppm'de oksijen atomunun bağlı olduğu ipso karbon atomuna, δ=65.8 ve δ=67.9 ppm'de alifatik metilen karbonlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.104).



Şekil 3.104 19 polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

3.5.20 Poli[(2-fenoksietoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (20a-d) Yapı Analizi

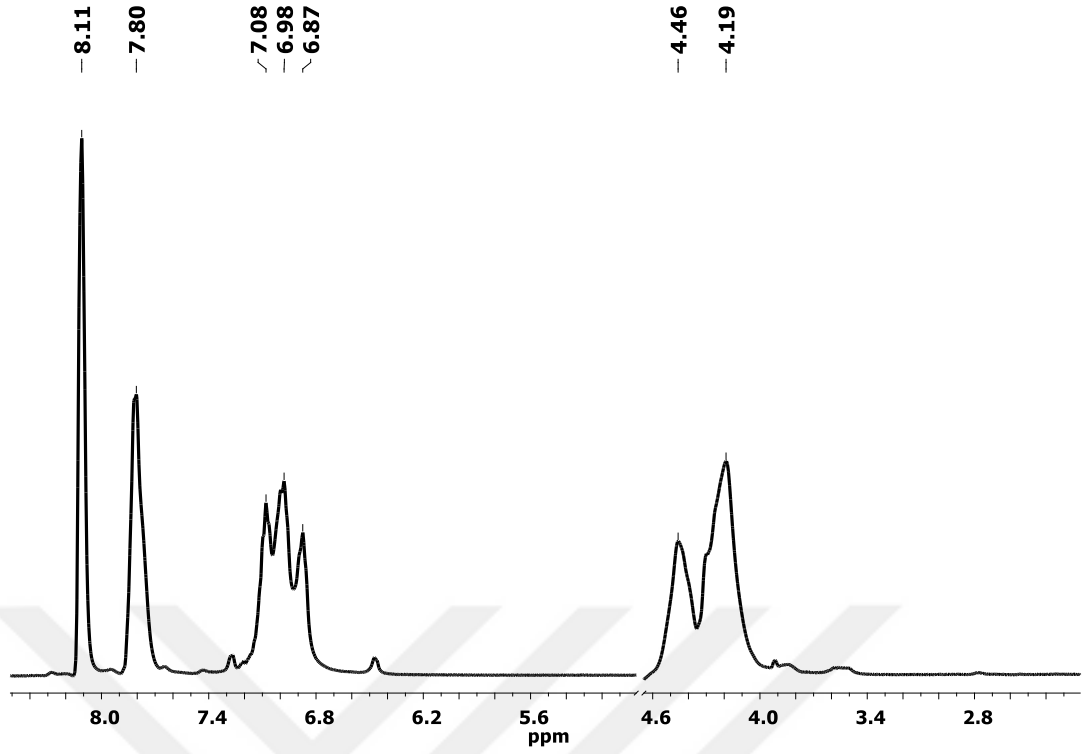
20a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda; $\nu=3200-3400\text{ cm}^{-1}$ -NH ve -OH titreşimlerine, $\nu=2800-3100\text{ cm}^{-1}$ C-H titreşimlerine, $\nu=1602, 1577, 1480\text{ cm}^{-1}$ C=C titreşimlerine, $\nu=1337, 1137, 1084\text{ cm}^{-1}$ karakteristik S=O titreşimlerine, $\nu=1158\text{ cm}^{-1}$ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.105).



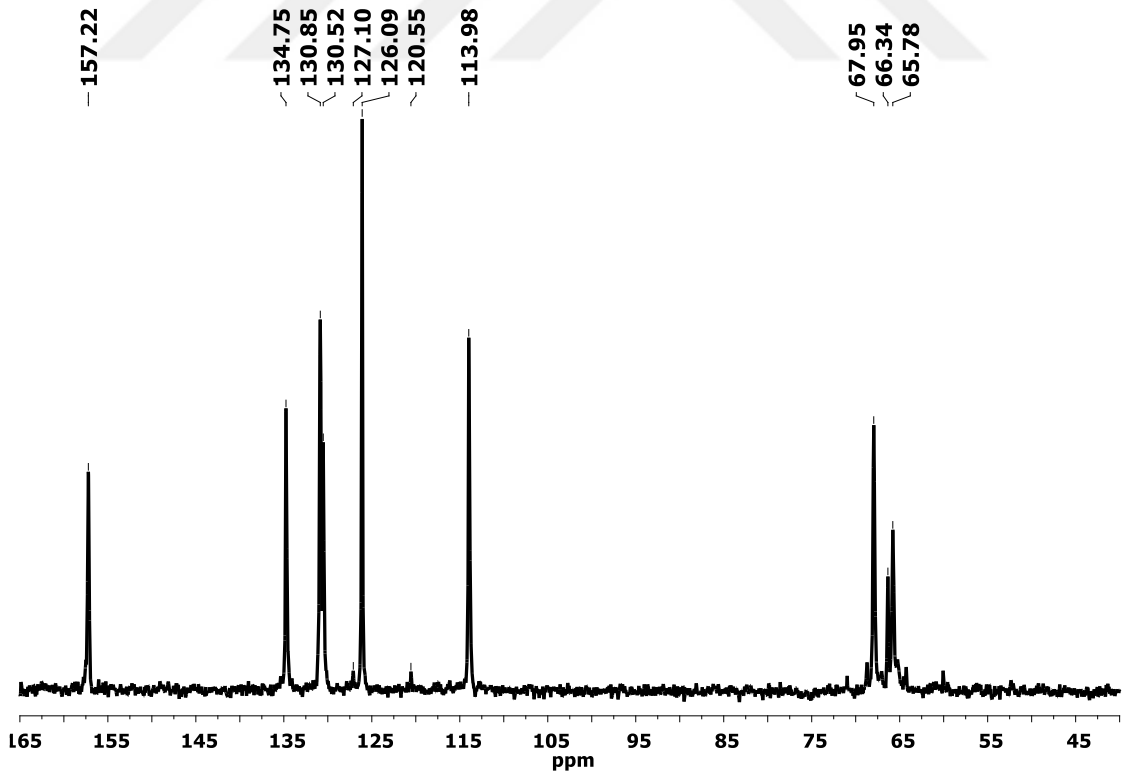
Şekil 3.105 20a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda pirol monomeri ile hazırlanan 20a-d polimerlerinden örnek olarak 20d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.7-8.2$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta = 4.2$ ve 4.5 ppm'de fenoksietanol grubu üzerindeki metilen protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. Ayrıca, yapı üzerinde pirolün polimerize olması nedeniyle $\delta = 6.87$ ppm'de yayvan bir pik oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.106).

20d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu, başlangıç polimeri 19 ile kıyaslandığında alifatik bölgede benzer pikler gözlenirken, aromatik bölgede ise $\delta = 130.5, 127.1$ ve 120.5 ppm merkezli yeni piklerin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.107). Bu serideki bütün polimerlere (20a-d) ait ³¹P ve ¹H NMR sonuçları Çizelge 3.16'da verildi.



Şekil 3.106 20d polimerinin ^1H NMR spektrumu

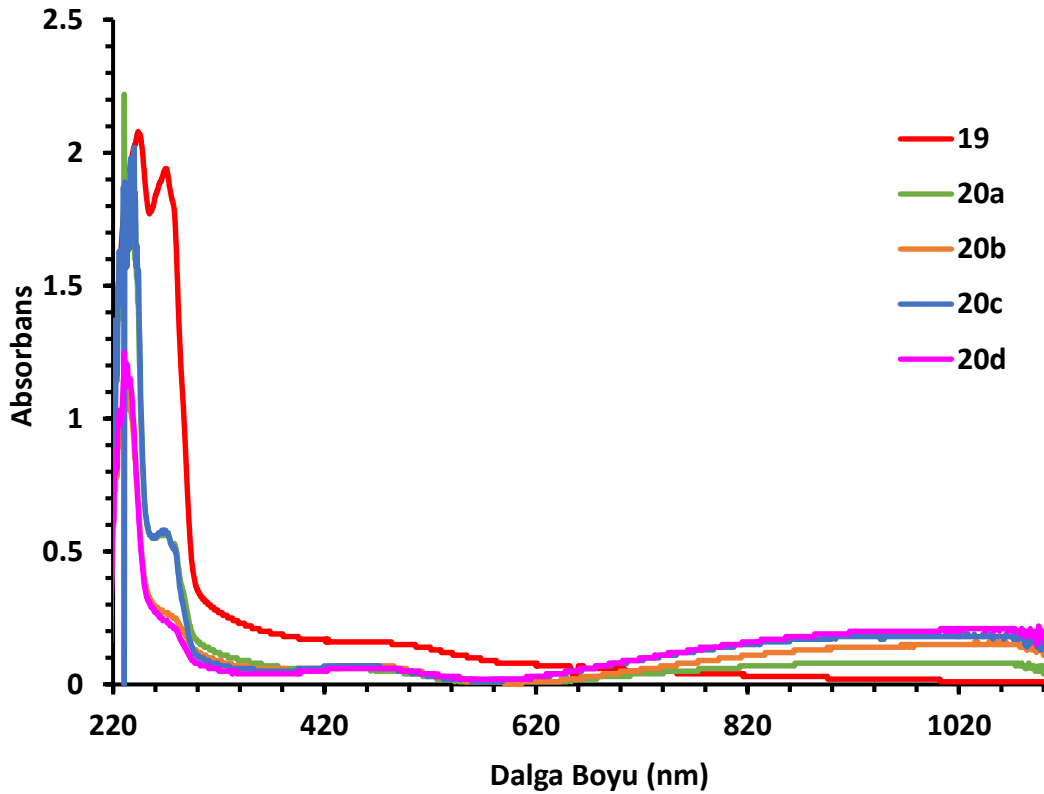


Şekil 3.107 20d polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

Çizelge 3.16 20a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

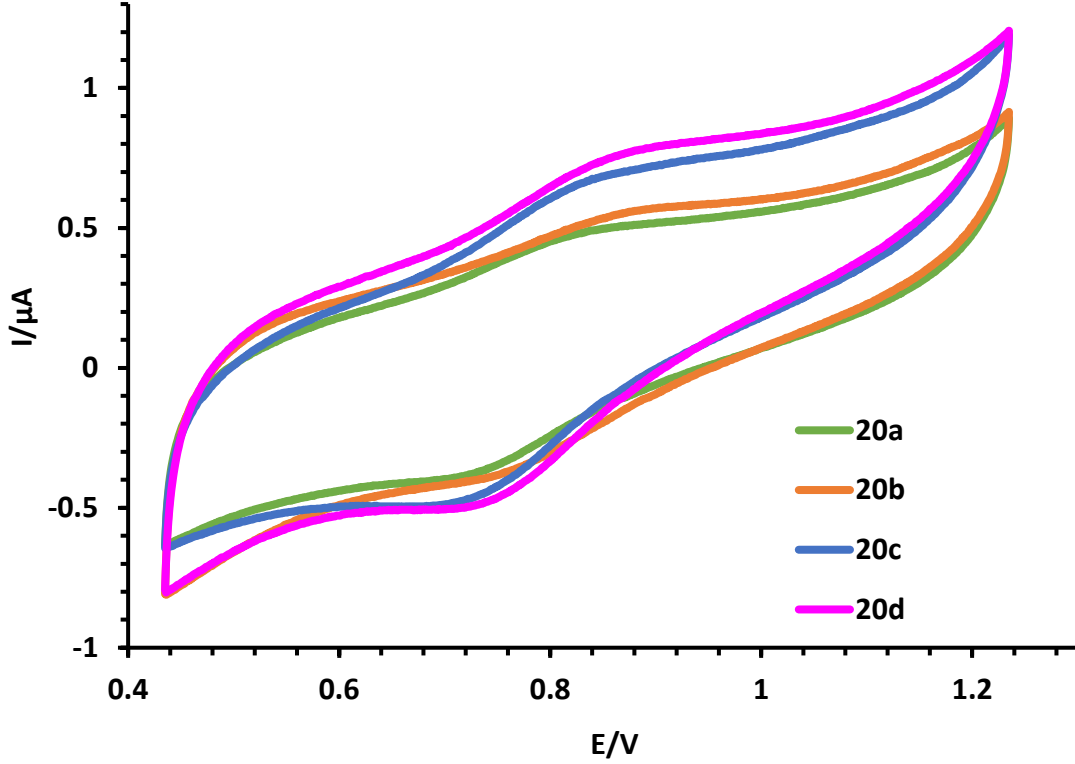
Polimer	^{31}P (δ)	^1H (δ)
19	0.7,-1.9,-3.1,-7.1 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, m)	6.6-8.4 (ArH, br, m), 4.3, 4.6 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
20a	-2.7, 6.8 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, m)	6.6-8.2 (ArH, br, m), 4.1, 4.4 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
20b	-2.7, -6.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, m)	6.6-8.2 (ArH, br, m), 4.1, 4.4 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
20c	-2.7, -6.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, m)	6.7-8.2 (ArH, br, m), 4.2, 4.5 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)
20d	-2.7, -7.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, m)	6.7-8.2 (ArH, br, m), 4.2, 4.5 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, br, m)

20a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlandı. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 19 polimeri üzerindeki aromatik grupların $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, 20a-d polimerlerinde ise maksimum absorbans $\lambda = 920$ nm' de gözlenmektedir [290]. 20a-d polimerlerinde artan PPy miktarı ile hem $\pi-\pi^*$ hem de polaron-bipolaron bandı absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmektedir (Şekil 3.108).



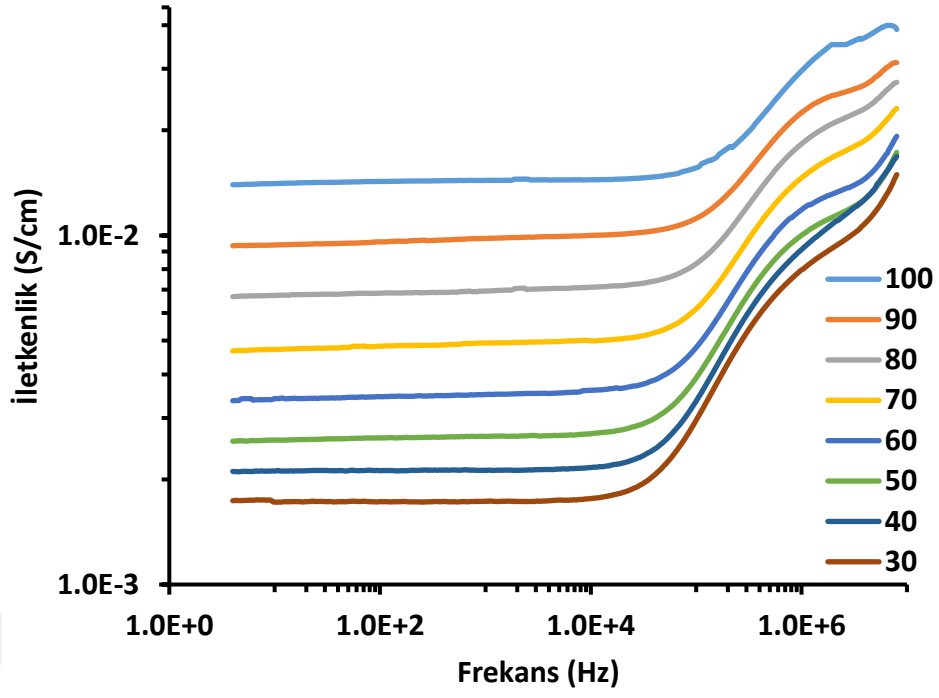
Şekil 3.108 20a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

20a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.88 V'da bir yükseltgenme ve 0.73 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PPy zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup, indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.109).

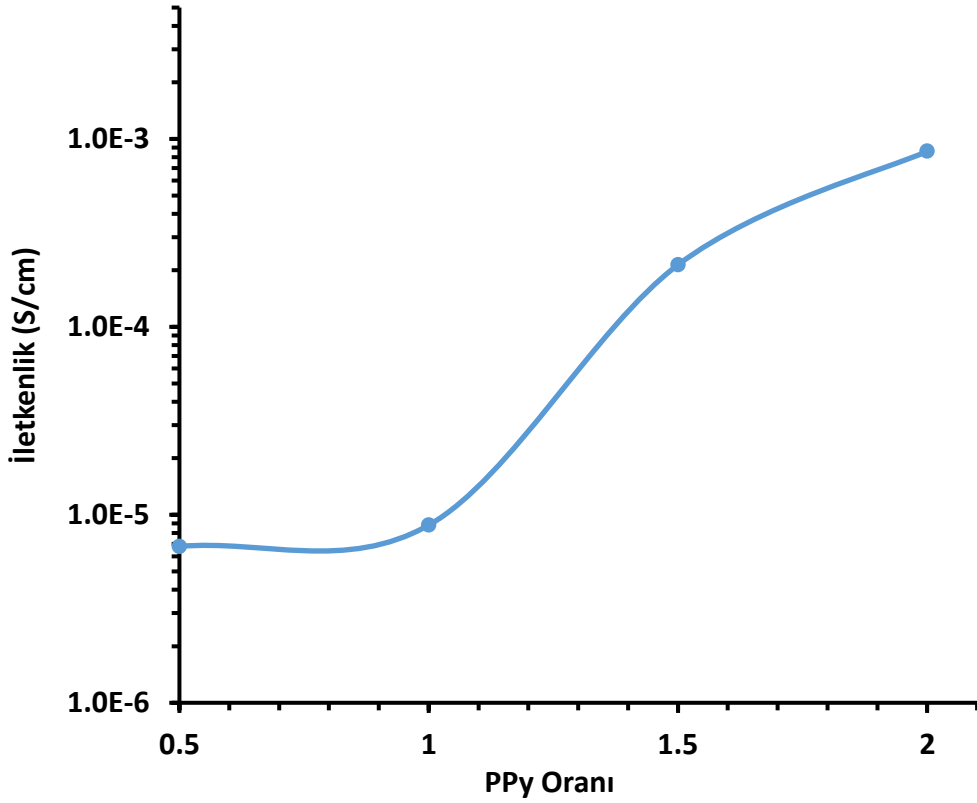


Şekil 3.109 20a-d aşısı polimerlerinin CV grafikleri

20a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 20d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği incelendiğinde; iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir (Şekil 3.110). 20a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen DC iletkenliklerinin artan iletken polimer miktarı ile arttığı görülmektedir (Şekil 3.111).

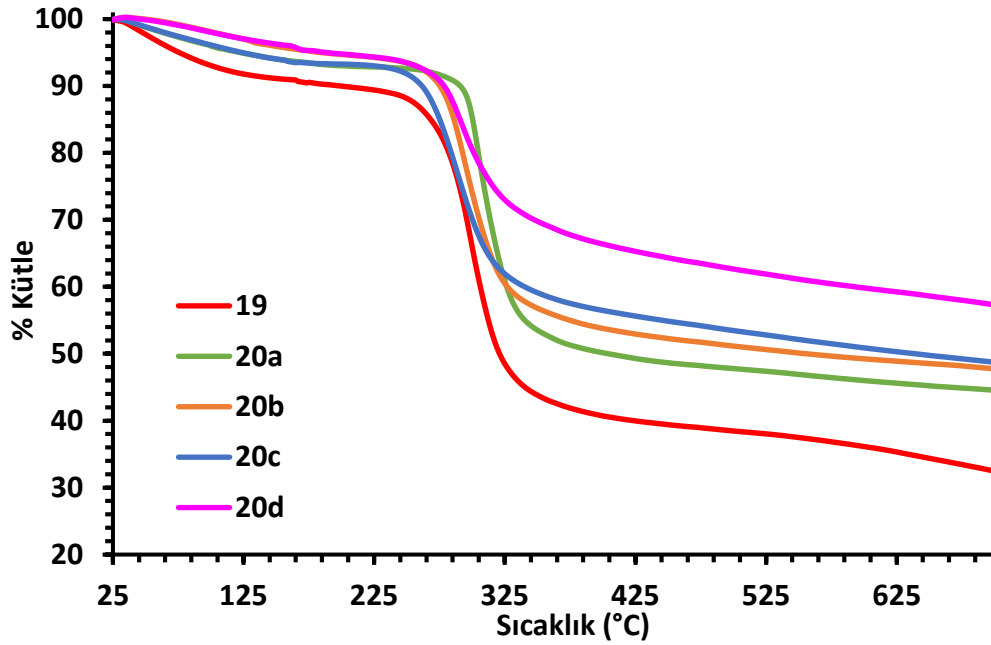


Şekil 3.110 20d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği

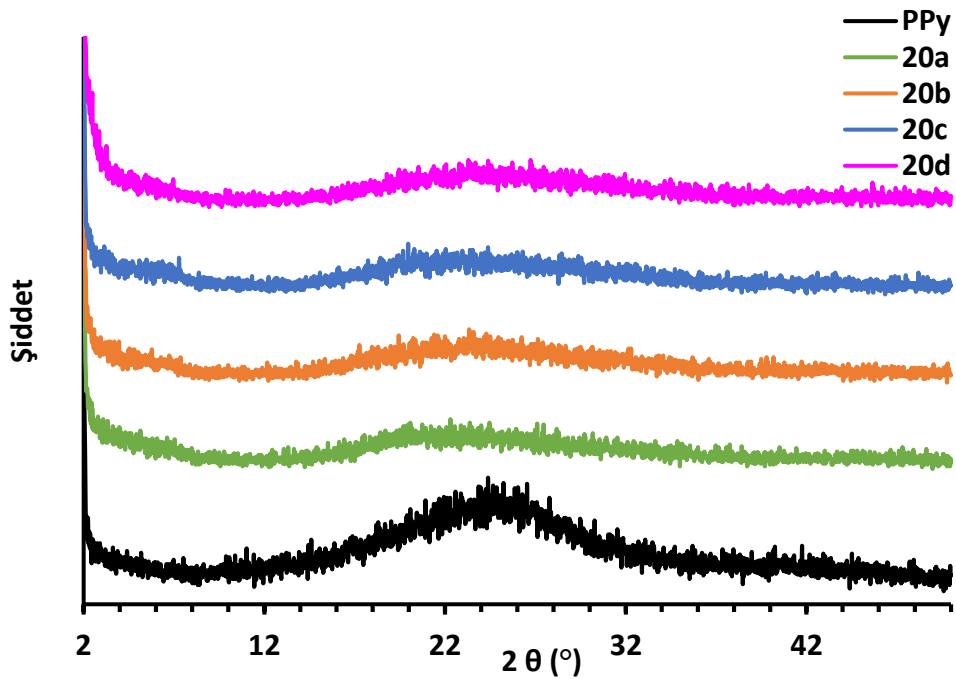


Şekil 3.111 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

20a-d polimerlerinin Şekil 3.112'deki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının 292.5 °C, 264.5 °C, 259.5 °C ve 265.5 °C olduğu ve 700 °C'de sırasıyla % 44.5, % 47.7, % 48.7, % 57.3'ünün bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



Şekil 3.112 20a-d polimerlerinin TGA termogramları

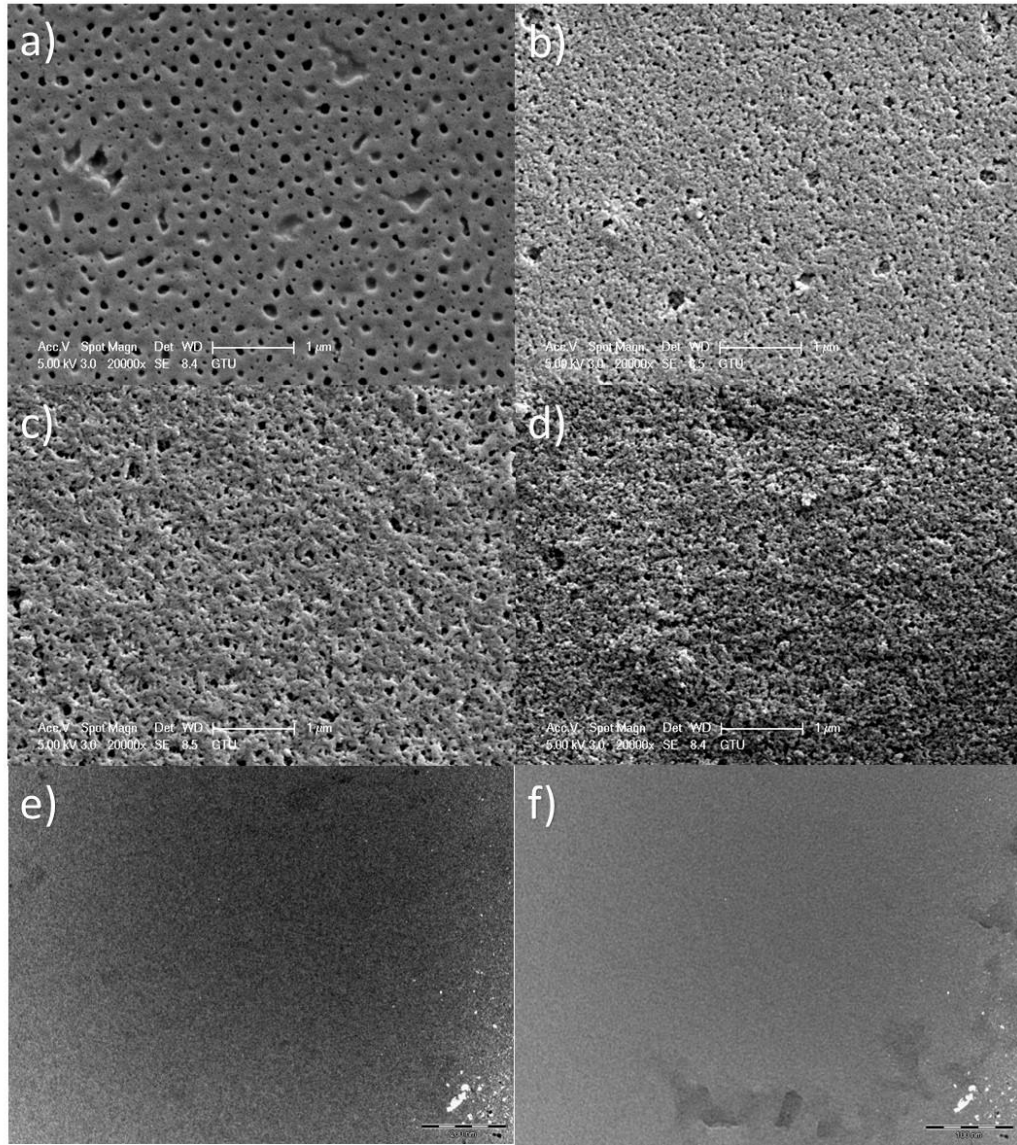


Şekil 3.113 20a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

Polipirolün XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta=24^\circ$ de yayvan pikler gözlenmektedir [291]. Bu durum elde edilen polimerin genellikle amorf özellikte olduğunu, kısmen de

kristalin bölgeler içerdiğini göstermektedir. Diğer yandan 20a-d polimerlerinde ise, $2\theta=22^\circ$ merkezli oldukça yaygın bir pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.113).

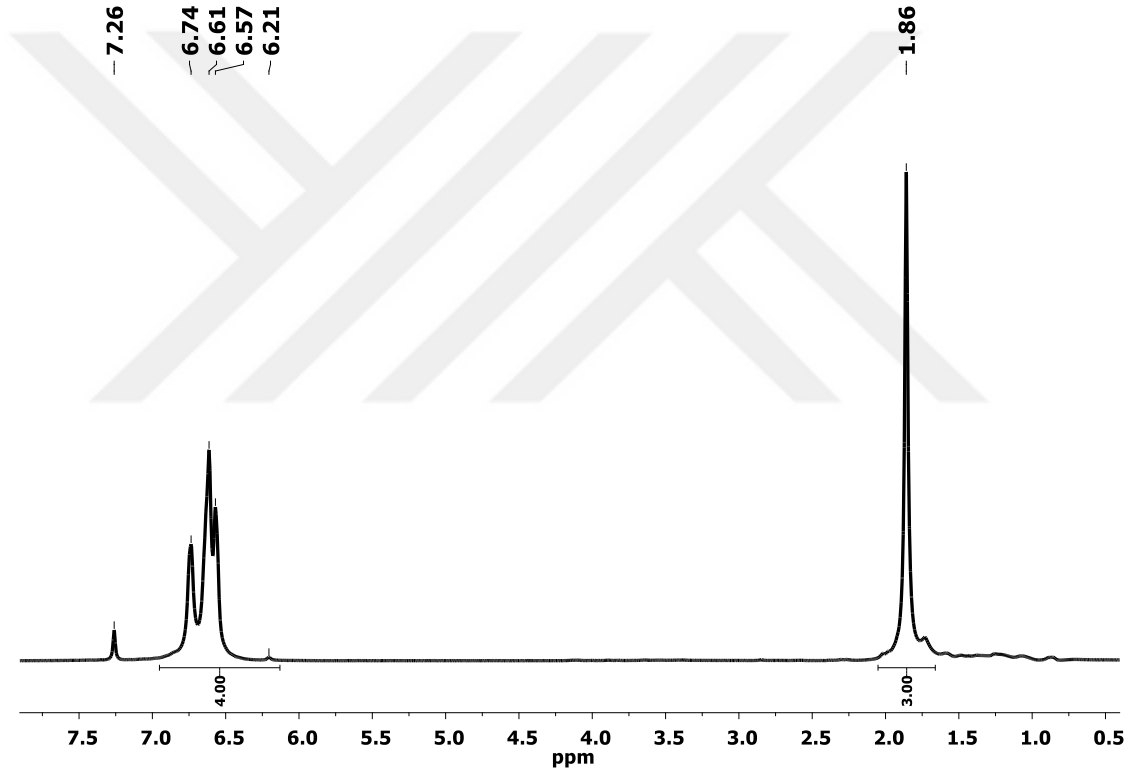
20a-d polimerlerinin SEM-TEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PPy oranının artışına bağlı olarak yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.114 a-d). Bununla birlikte TEM fotoğrafları farklı bileşimlere rağmen benzer morfolojiye sahip olduğundan örnek olarak 20a polimerinin TEM mikro fotoğrafları incelendiğinde homojen film yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3.114 e-f).



Şekil 3.114 a)20a, b)20b, c)20c, d)20d polimerlerinin SEM ve 20a polimerinin e)200nm, f)100nm TEM mikro fotoğrafları

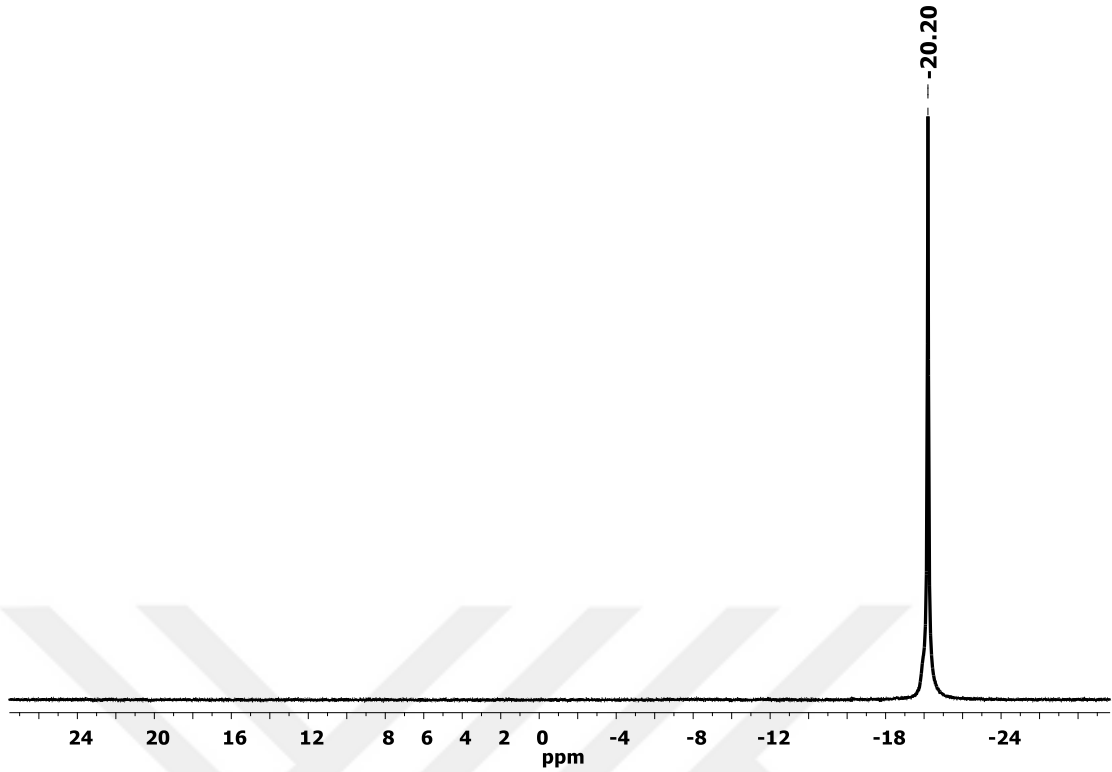
3.5.21 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen (21) Yapı Analizi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][3-metilfenoksi]fosfazen bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 (CHCl_3 , $\delta=7.26$ ppm) içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=1.86$ ppm’ de metil protonları, $\delta= 6.2-7.0$ ppm aralığında ise aromatik protonlar yayvan pikler olarak gözlenmektedir. İntegrasyon oranları sırasıyla 3:4 protona karşılık gelmekte ve önerilen polimer formülasyonunu desteklemektedir (Şekil 3.115).



Şekil 3.115 21 polimerinin ^1H NMR spektrumu

21 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, beklendiği gibi aromatik fenol gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[\text{NP}(\text{OAr})_2]$ $\delta=-20.2$ ppm’de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.116).

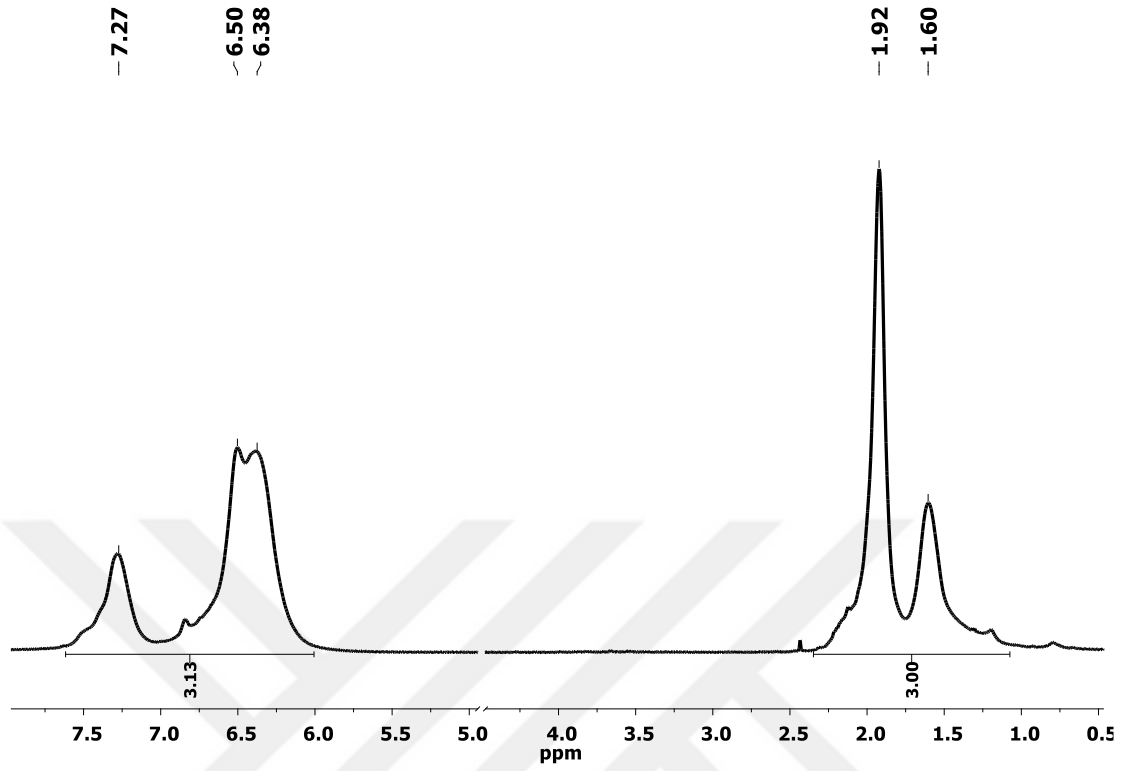


Şekil 3.116 21 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu

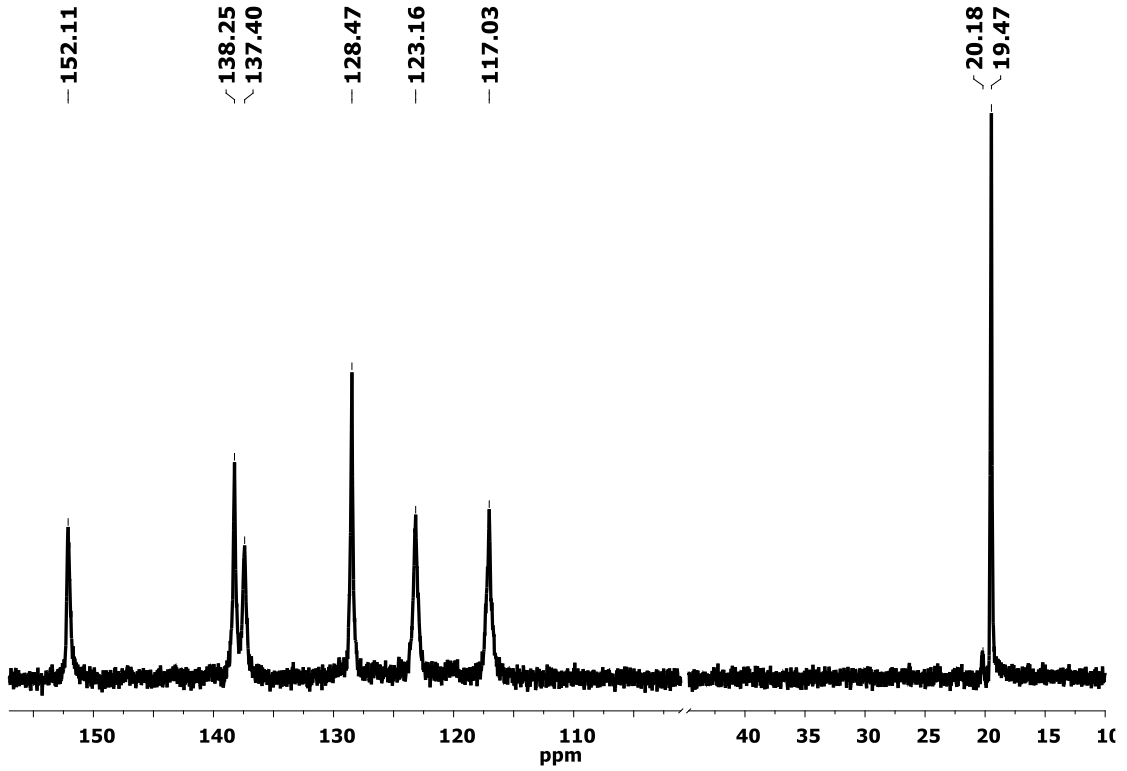
3.5.22 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen (22) Yapı Analizi

Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen (22) polimerinin oda sıcaklığında D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.0-7.6$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta = 1.9$ ve 1.6 ppm'de aromatik halkaya bağlı metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. 3-metilfenol halkası üzerine sülf grubunun farklı pozisyonlardan (2-, 3'- veya 4-) süstitüe olmasından dolayı farklı kimyasal çevreye sahip metil protonları iki farklı yayvan pik olarak gözlenmektedir. İntegrasyon oranları (alifatik/aromatik) 3/3.13 olup, polimer zincirinin %96 oranında sülfonik asit süstitüe olduğunu (IEC ile bulunan süfolanma oranı %97) ve önerilen polimer formülasyonunu desteklemektedir (Şekil 3.117).

22 polimerinin D_2O içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 116-140$ ppm aralığında farklı konumlardan süstitüe olmuş benzen halkası karbon atomlarına, $\delta = 152.1$ ppm'de oksijen atomunun bağlı olduğu ipso karbon atomuna, $\delta = 20.2$ ve $\delta = 19.5$ ppm'de sülf grubunun benzen halkasına farklı konumlarından sübistitüe olması sonucu farklı kimyasal çevreye sahip metil karbonlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.118).



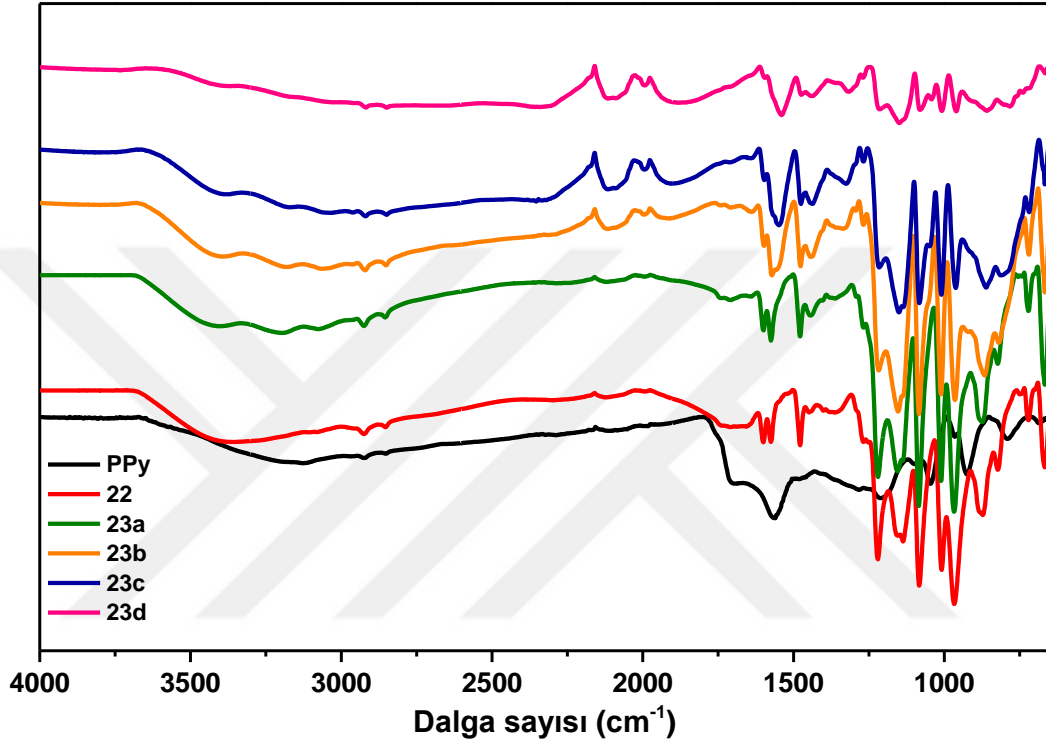
Şekil 3.117 22 polimerinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.118 22 polimerinin ^{13}C NMR spektrumu

3.5.23 Poli[(3-metilfenoksi)sülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (23a-d) Yapı Analizi

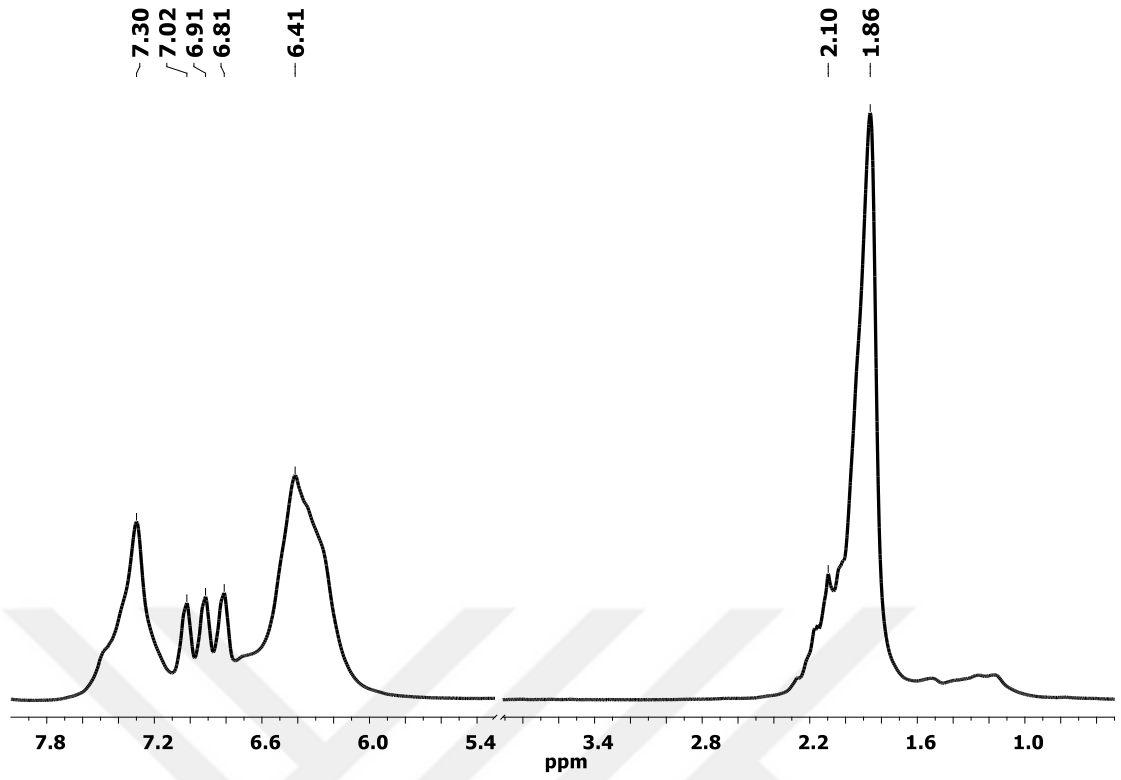
23a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda; $\nu=3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ -NH ve -OH titreşimlerine, $\nu=2800-3100 \text{ cm}^{-1}$ C-H titreşimlerine, $\nu=1602, 1577, 1480 \text{ cm}^{-1}$ C=C titreşimlerine, $\nu=1337, 1137, 1084 \text{ cm}^{-1}$ karakteristik S=O titreşimlerine, $\nu=1221 \text{ cm}^{-1}$ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.119).



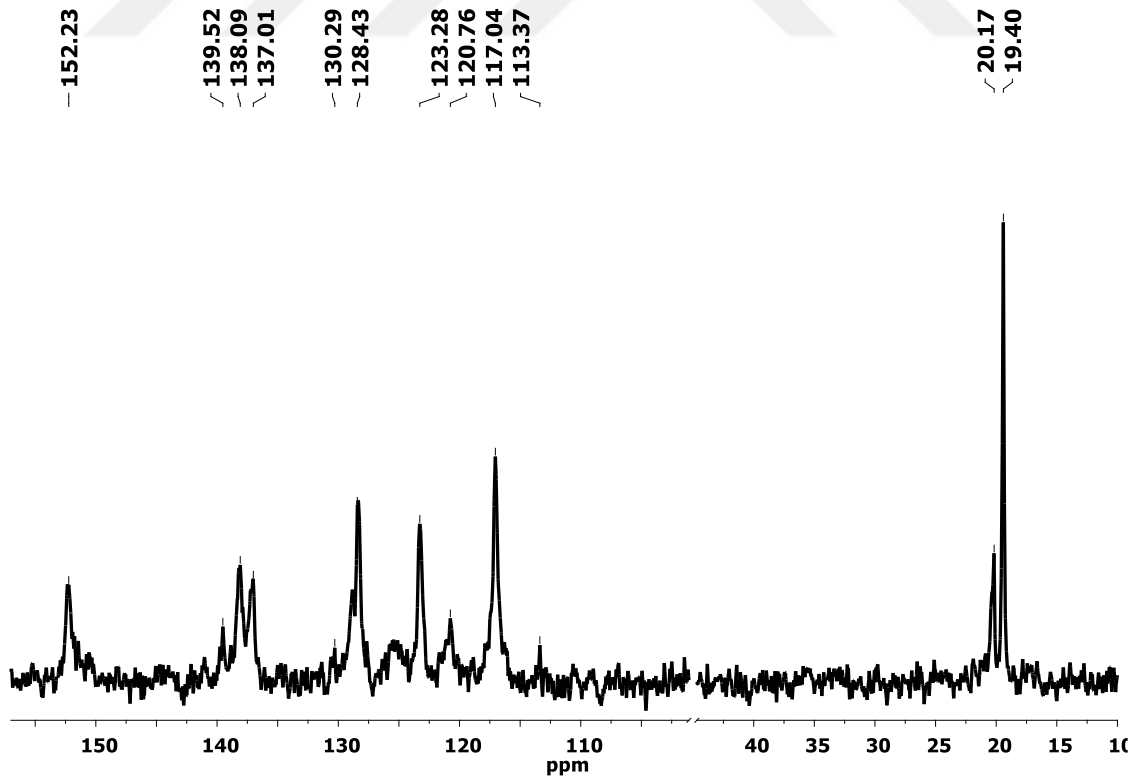
Şekil 3.119 23a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda pirol monomeri ile hazırlanan 23a-d polimerlerinden örnek olarak 23d polimerinin D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=6.0-7.6$ ppm aralığında aromatik protonlar, $\delta=1.9$ ve 2.1 ppm'de aromatik halkaya bağlı metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. Bununla birlikte pirol aromatik halkasının ana zincir üzerinde polimerizasyonu nedeniyle $\delta=6.8-7.0$ ppm aralığında pik çokluğunun oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.120).

23a-d polimerinin D_2O içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu, başlangıç polimeri 22 ile kıyaslandığında alifatik bölgede benzer pikler gözlenirken, yapıya katılan polipirolde dolayı aromatik bölgede $\delta=139.5, 130.3, 120.8$ ve 113.4 ppm merkezli yeni piklerin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.121). Bu serideki bütün polimerlere ait 23a-d ^{31}P ve ^1H NMR sonuçları Çizelge 3.17'de verildi.



Şekil 3.120 23d polimerinin ¹H NMR spektrumu

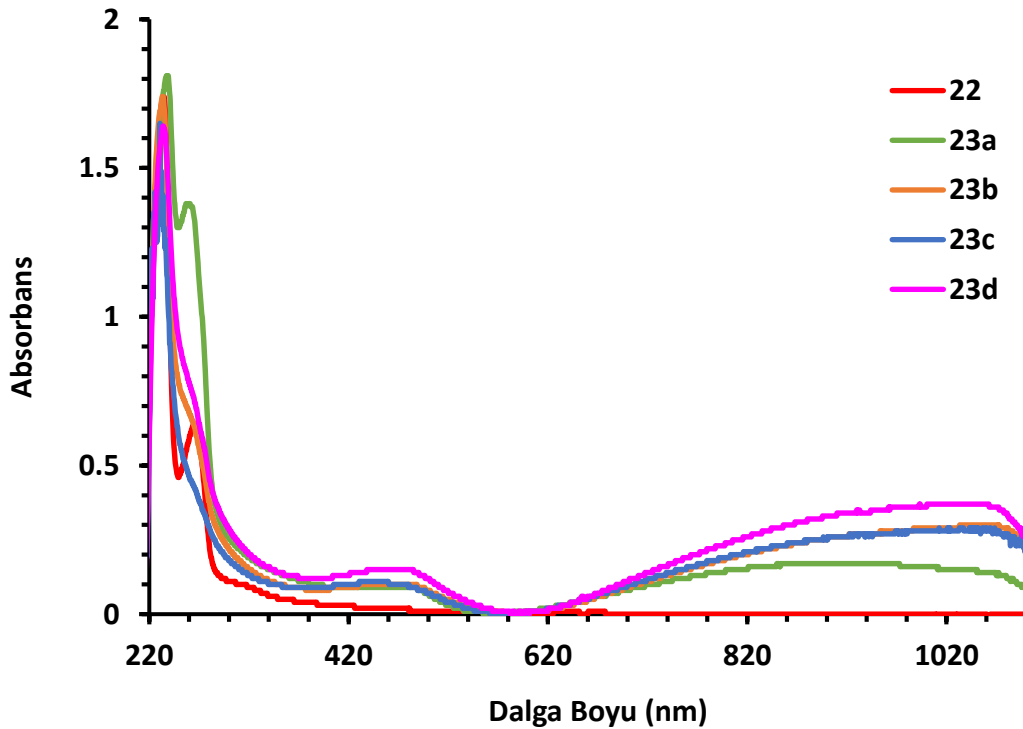


Şekil 3.121 23d polimerinin ¹³C NMR spektrumu

Çizelge 3.17 23a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

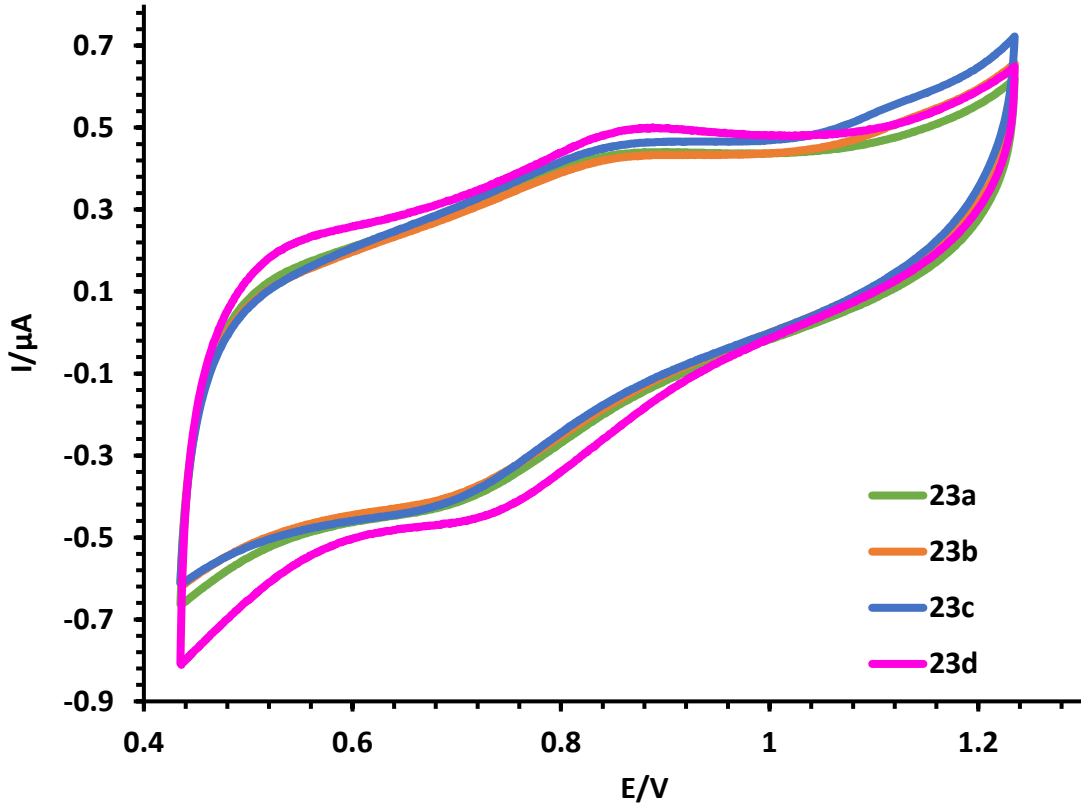
Polimer	^{31}P (δ)	^1H (δ)
22	-20.2 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.0-7.6 (ArH, br, m), 1.6, 1.9 ($-\text{CH}_3$, br, m)
23a	-19.8 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.1-7.7 (ArH, br, m) 1.8, 2.0 ($-\text{CH}_3$, br, s)
23b	-19.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.1-7.7 (ArH, br, m) 1.9, 2.1 ($-\text{CH}_3$, br, s)
23c	-20.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.2-7.8 (ArH, br, m) 1.9, 2.1 ($-\text{CH}_3$, br, s)
23d	-20.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s),	6.0-7.7 (ArH, br, m) 1.9, 2.1 ($-\text{CH}_3$, br, s)

23a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlandı. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 22 polimeri üzerindeki aromatik grupların $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, 23a-d polimerlerinde ise, maksimum absorbans $\lambda = 920$ nm'de gözlenmektedir [290]. 23a-d polimerlerinde artan PPy miktarı ile hem $\pi-\pi^*$ hem de polaron-bipolaron bandı absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmektedir (Şekil 3.122).



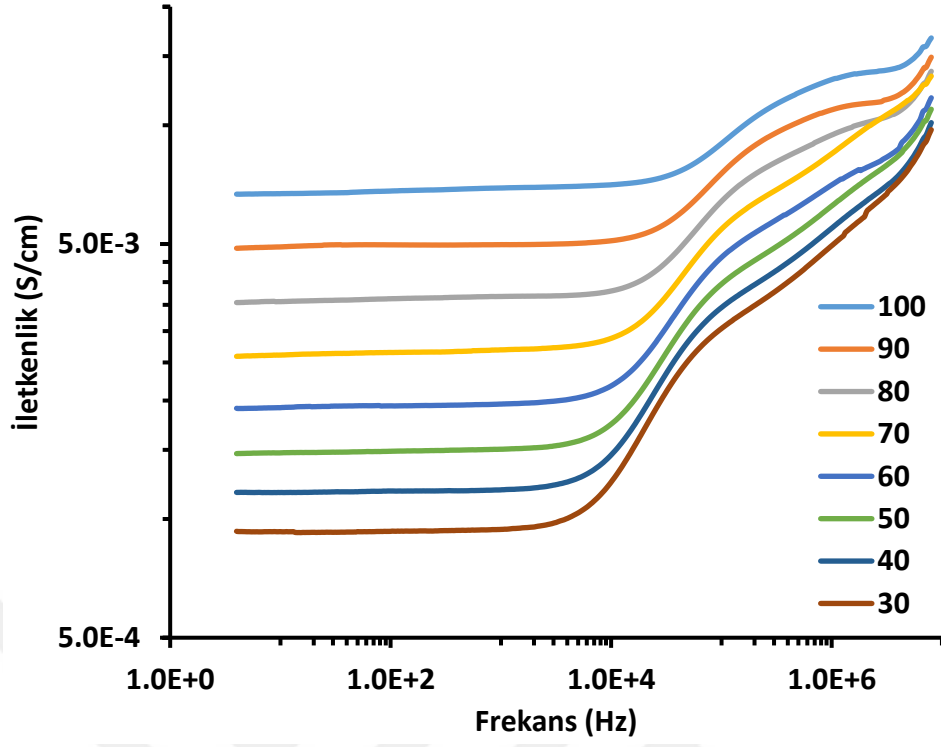
Şekil 3.122 23a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

23a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.88 V'da bir yükseltgenme ve 0.73 V'da bir indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PPy zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup, indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.123).

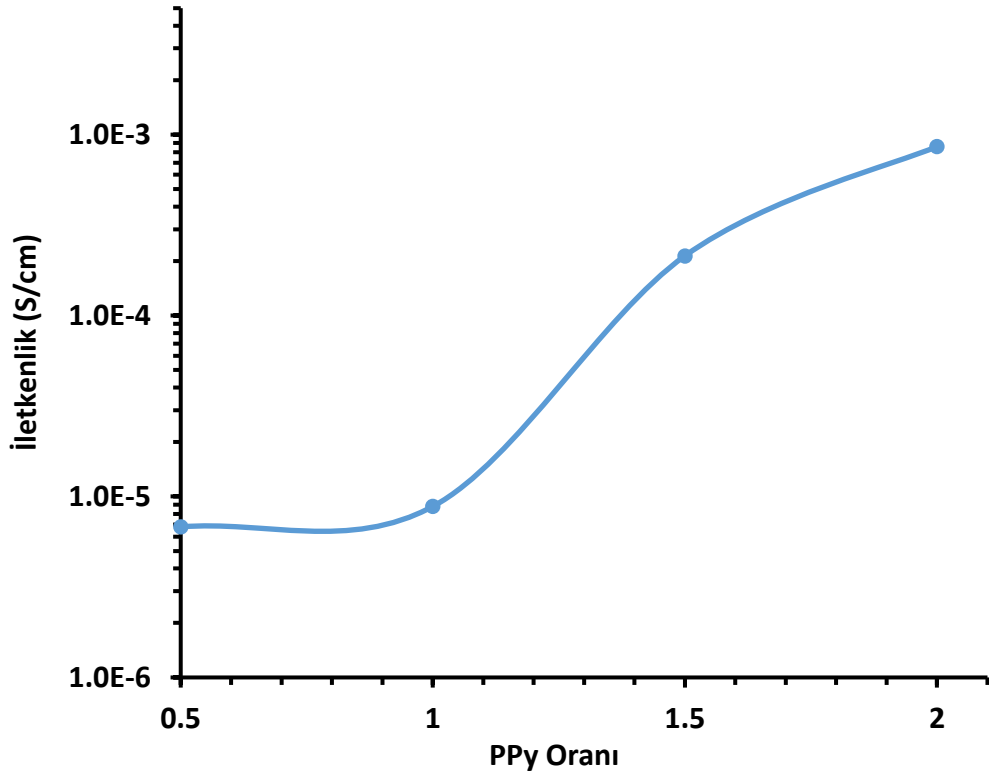


Şekil 3.123 23a-d polimerlerinin CV grafikleri

23a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 23d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği incelendiğinde, iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir (Şekil 3.124). 23a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen DC iletkenliklerinin artan iletken polimer miktarı ile arttığı görülmektedir (Şekil 3.125).

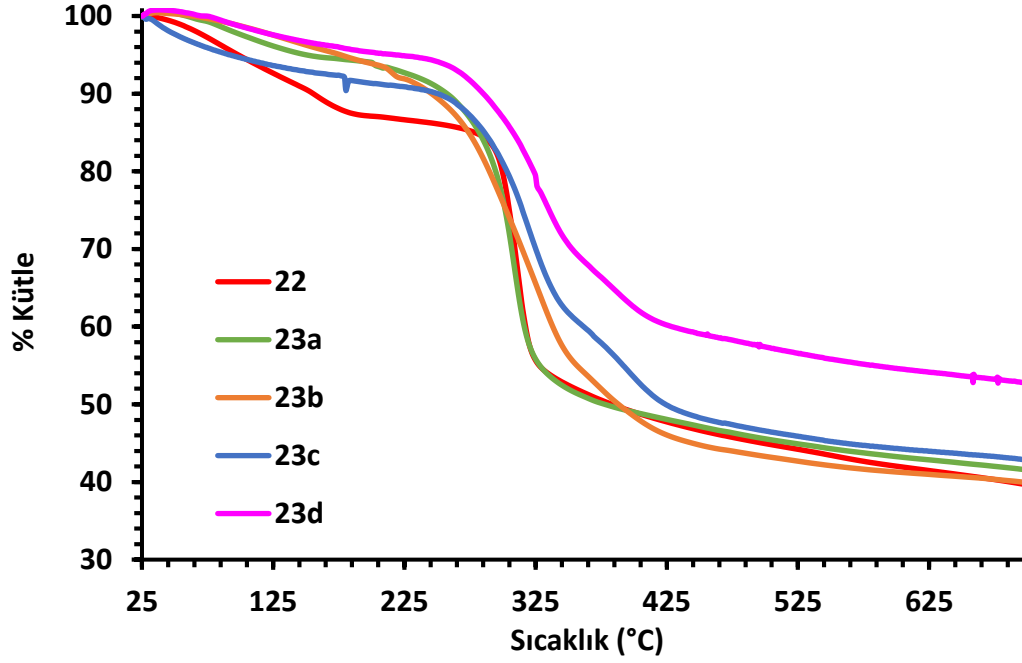


Şekil 3.124 23d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği

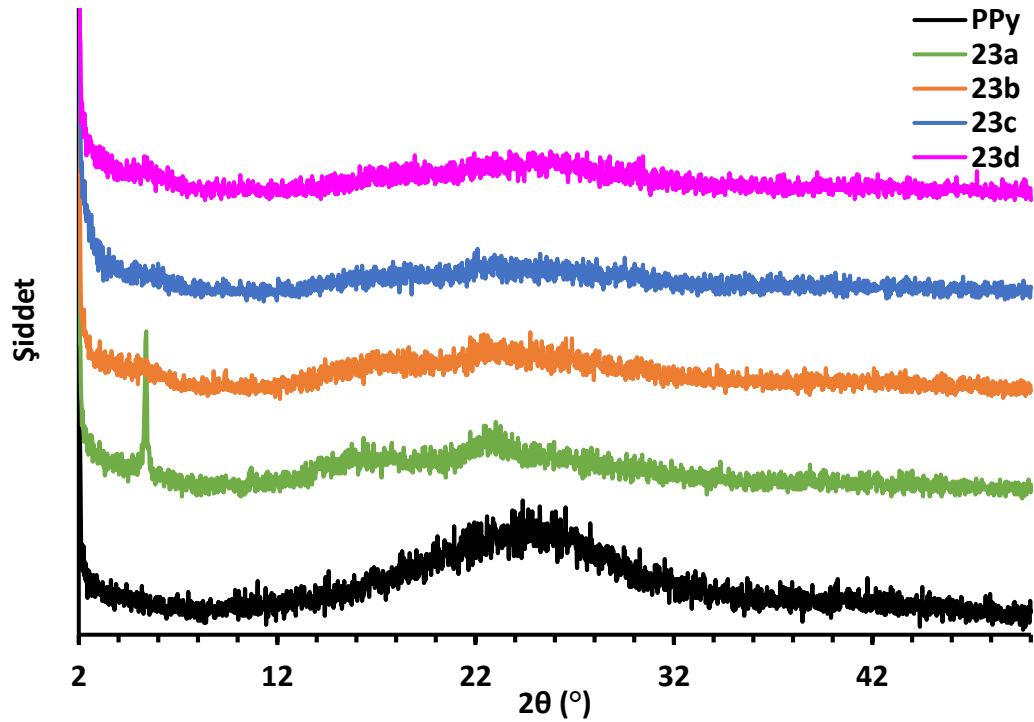


Şekil 3.125 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

23a-d polimerlerinin Şekil 3.126'daki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 289.0 °C, 245.1 °C, 257.5 °C ve 265.5 °C olduğu ve 700 °C'de sırasıyla % 41.5, % 39.9, % 42.9, % 52.7'sinin bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



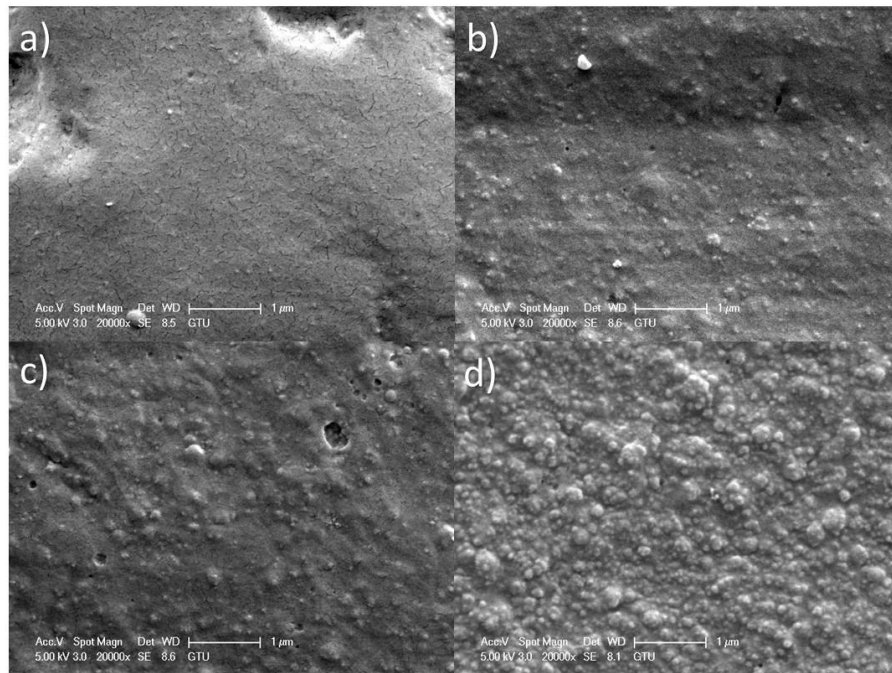
Şekil 3.126 23a-d polimerlerinin TGA termogramları



Şekil 3.127 23a-d polimerlerinin XRD difraktogramları

Polipirolün XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 24^\circ$ de yayvan pikler gözlenmektedir [291]. Bu durum elde edilen polimerin genellikle amorf özellikte olduğunu, kısmen ise kristalin bölgeler içerdiğini göstermektedir. Diğer yandan 23a-d polimerlerinde ise $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan bir pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.127).

23a-d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PPy oranının artışıyla birlikte yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.128 a-d).



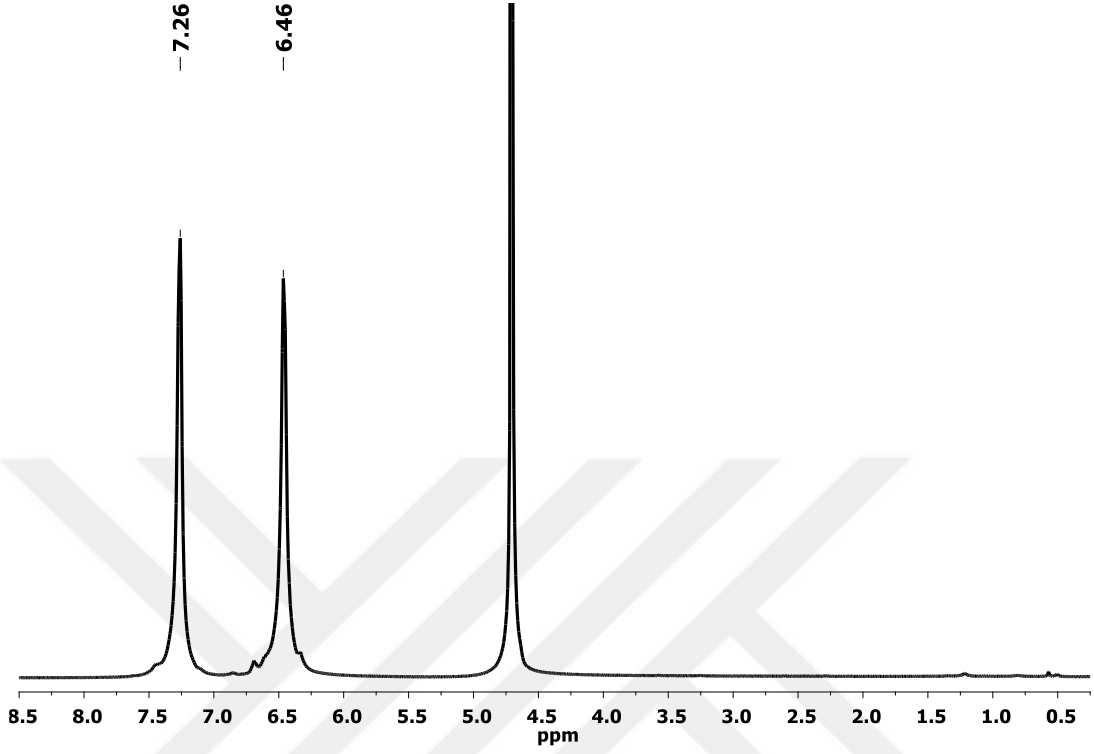
Şekil 3.128 a)23a, b)23b, c)23c, d)23d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları

3.5.24 Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (24) Yapı Analizi

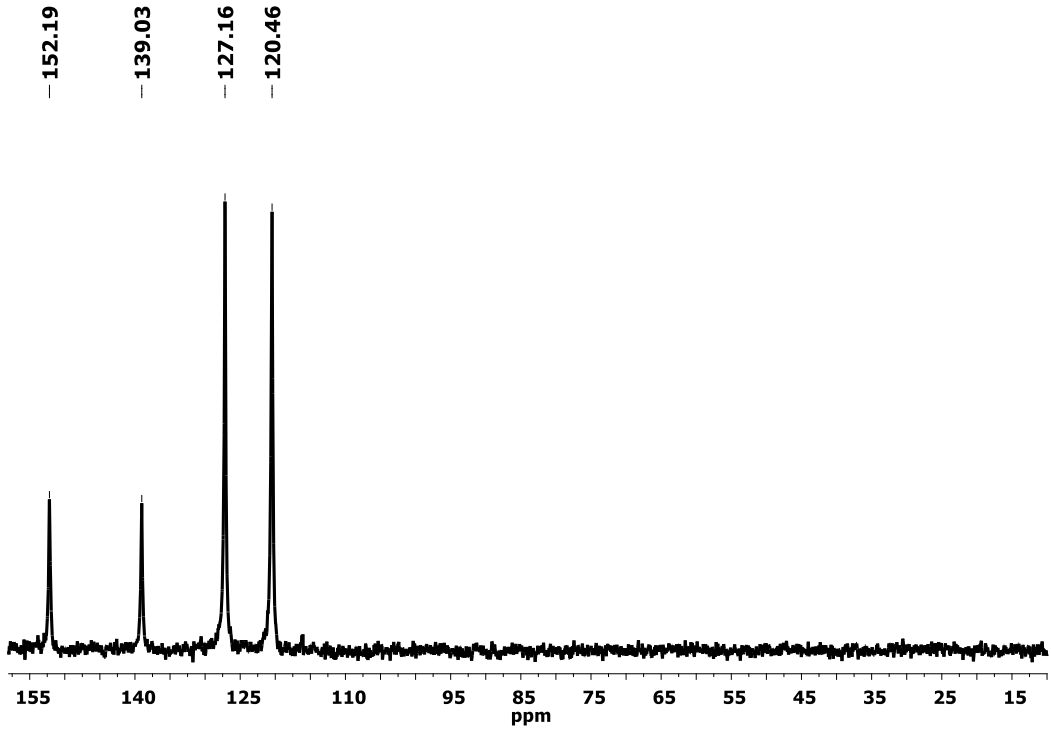
Poli[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi][4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen (24) polimerinin oda sıcaklığında D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.2-7.6$ ppm aralığında aromatik protonlara ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 3.129).

24 polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgede disüstitüe benzen yapısını destekleyen karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Spektrumda $\delta = 127.2$ ve 120.5 ppm'de disüstitüe benzen halkasındaki

süstitüe olmamış karbon atomlarına, $\delta=152.2$ ve 139.0 ppm'de sırasıyla oksijen (C-O) ve kükürt (C-S) bağılı ipso karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir (Şekil 3.130).

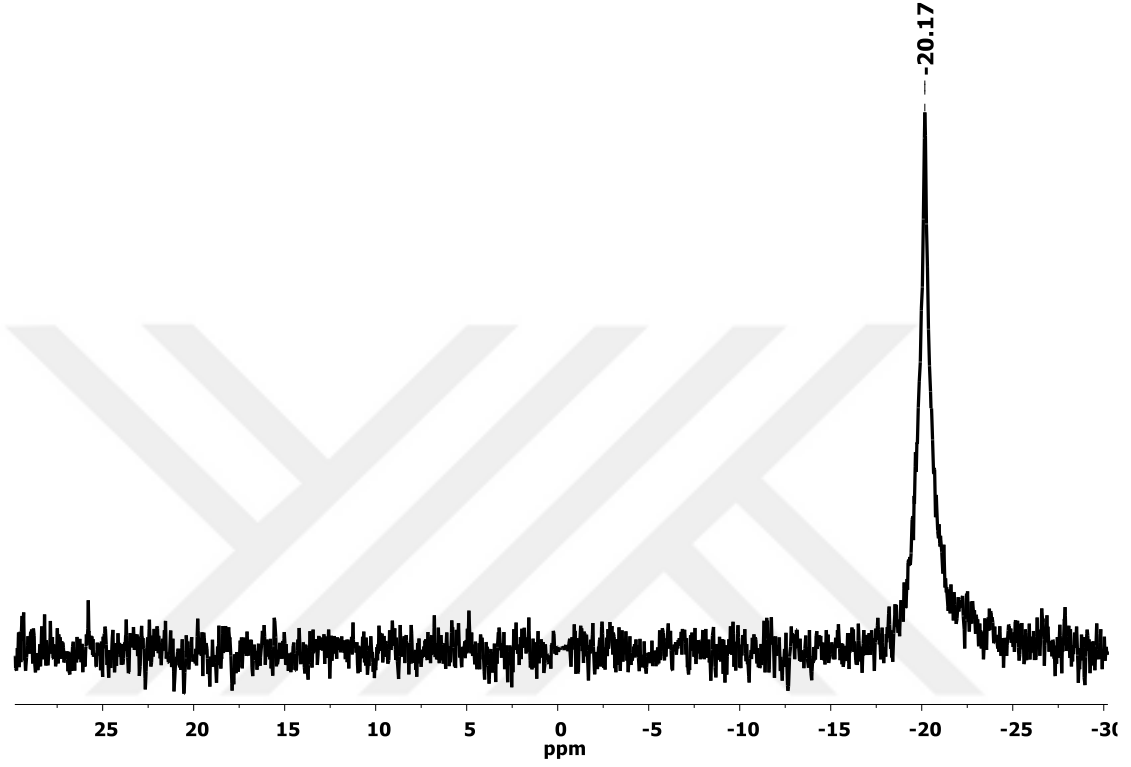


Şekil 3.129 24 polimerinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.130 24 polimerinin ¹³C NMR spektrumu

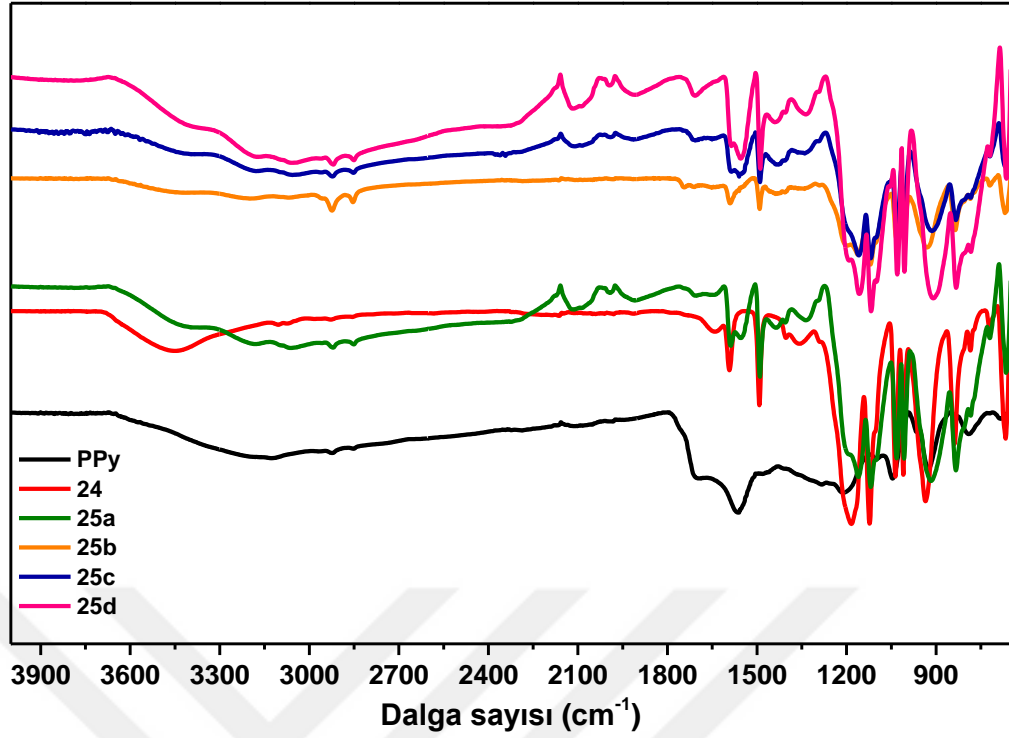
24 polimerinin D₂O içerisinde alınan ³¹P NMR spektrumunda, 4-oksibenzensülfonik asit gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları [NP(OAr)₂] δ=-20.17 ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.131).



Şekil 3.131 24 polimerinin ³¹P NMR spektrumu

3.5.25 Poli[4-oksibenzensülfonik asit]fosfazen-g-polipirol (25a-d) Yapı Analizi

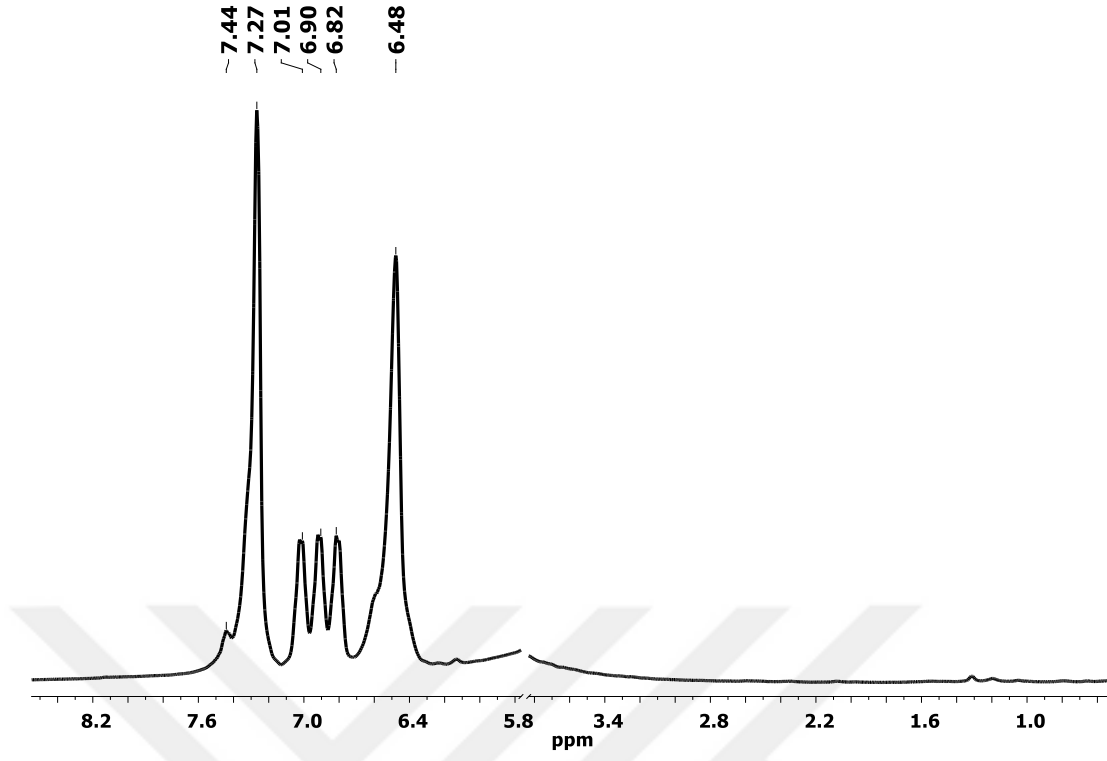
25a-d polimerlerinin FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumunda; ν= 3200-3400 cm⁻¹ -NH ve -OH titreşimlerine, ν= 2800-3100 cm⁻¹ C-H titreşimlerine, ν= 1602, 1577, 1480 cm⁻¹ C=C titreşimlerine, ν= 1337, 1137, 1084 cm⁻¹ karakteristik S=O titreşimlerine, ν= 1160 cm⁻¹ P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.132).



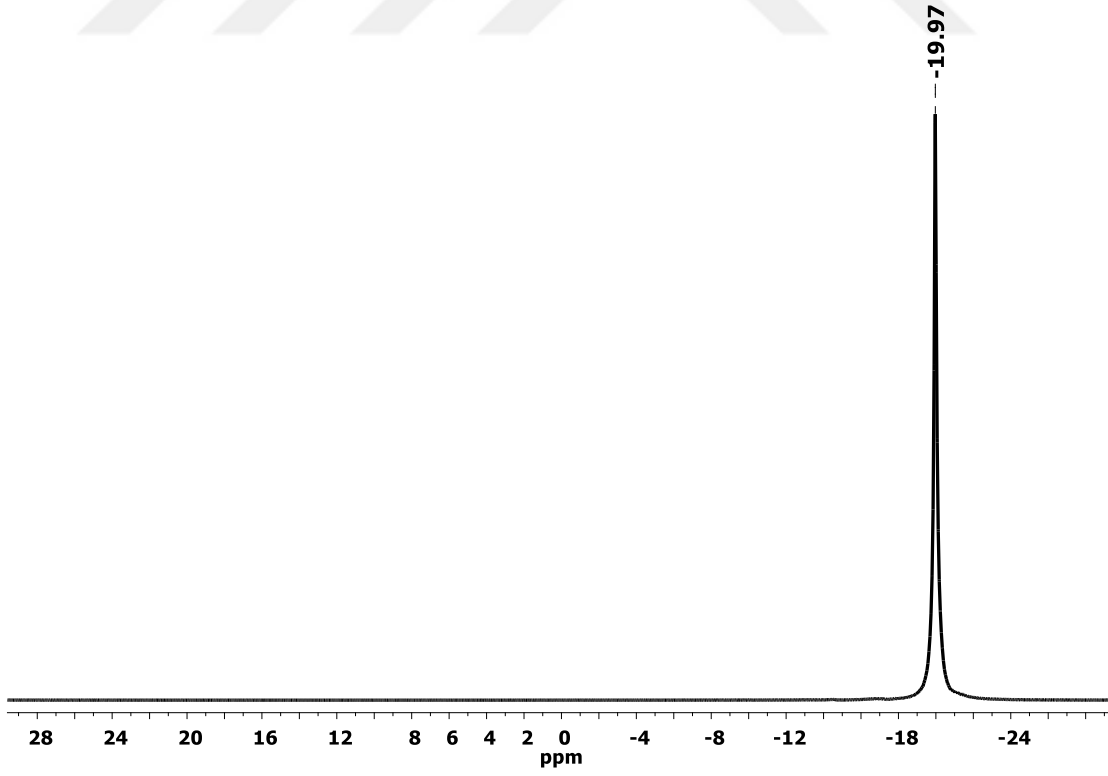
Şekil 3.132 25a-d polimerlerinin FT-IR spektrumları

Farklı oranlarda pirol monomeri ile hazırlanan 25a-d polimerlerinden örnek olarak 25d polimerinin D₂O içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.0-7.7$ ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler gözlenmektedir. Bununla birlikte pirol aromatik halkasının ana zincir üzerinde polimerizasyonu nedeniyle $\delta = 6.8-7.0$ ppm aralığında pik çokluğunun olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.133).

25a-d polimerlerinin D₂O içerisinde alınan ³¹P NMR spektrumları birbirinin yaklaşık aynı ve başlangıç polimeri olan 24'ün kimyasal kayması ile benzer frekansta gözlenmektedir (Şekil 3.134). Bu serideki bütün polimerlere ait 25a-d ³¹P ve ¹H NMR sonuçları Çizelge 3.18'de verildi.



Şekil 3.133 25d polimerinin ^1H NMR spektrumu

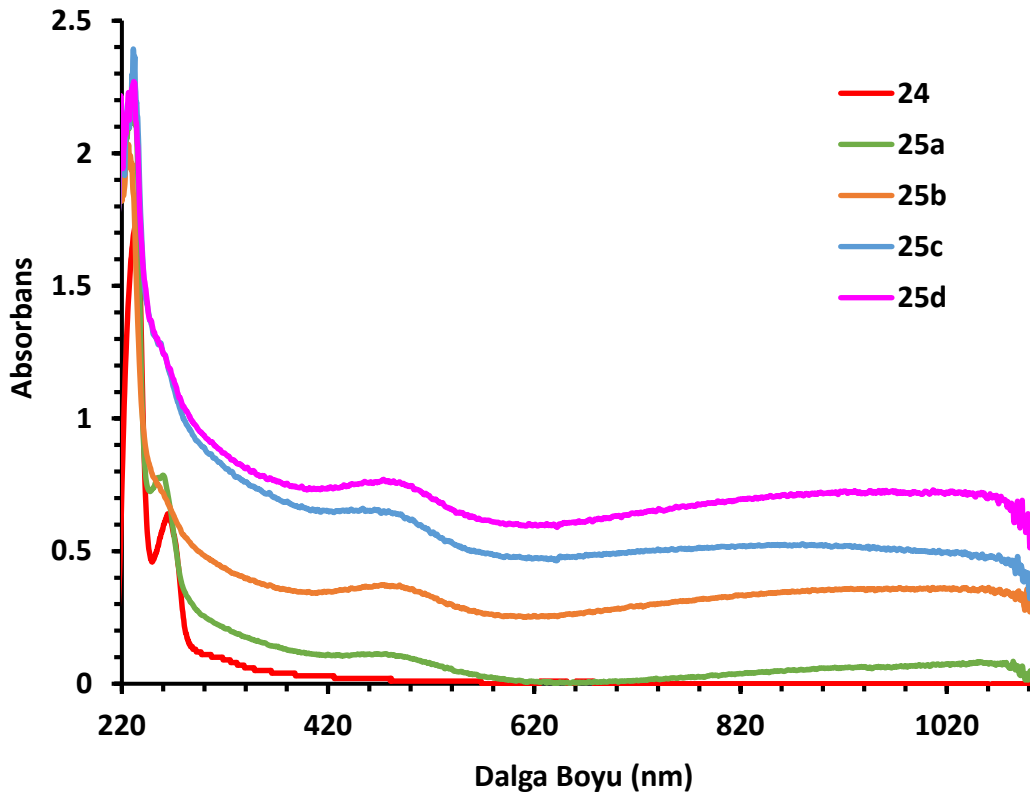


Şekil 3.134 25d polimerinin ^{31}P NMR spektrumu

Çizelge 3.18 25a-d polimerlerinin kimyasal kayma verileri

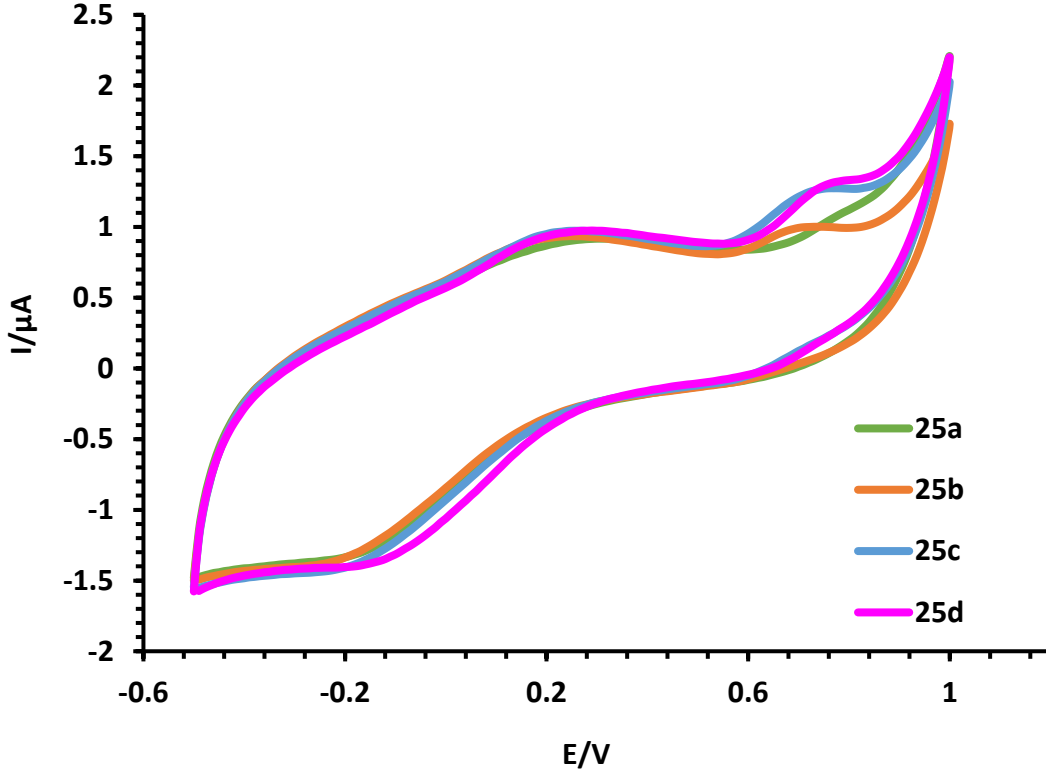
Polimer	^{31}P (δ)	^1H (δ)
24	-20.2 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.2-7.6 (ArH, br, m),
25a	-19.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.0-7.8 (ArH, br, m)
25b	-19.9 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.1-7.8 (ArH, br, m)
25c	-20.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.0-7.7 (ArH, br, m)
25d	-20.0 ($\underline{\text{P}}=\text{N}$, br, s)	6.0-7.7 (ArH, br, m)

25a-d polimerlerinin UV-Vis ölçümleri için; 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlandı. 220-1100 nm aralığında yapılan ölçümlerde 24 polimeri üzerindeki aromatik grupların π - π^* geçişlerine ait $\lambda = 258$ ve 293 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenirken, 25a-d polimerlerinde ise, maksimum absorbans $\lambda = 920$ nm'de gözlenmektedir [290]. 25a-d polimerlerinde artan PPy miktarı ile hem π - π^* hem de polaron-bipolaron bandı absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmektedir (Şekil 3.135).



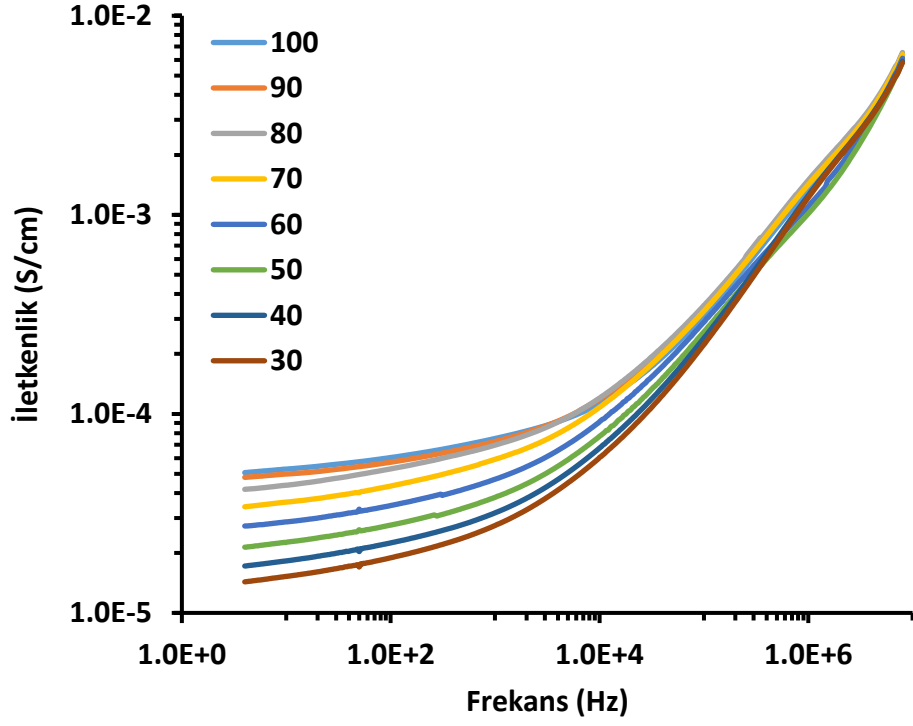
Şekil 3.135 25a-d polimerlerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları

25a-d polimerlerinin döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde 0.75 ve 0.23 V'da ardışık iki yükseltgenme, 0.66 ve -0.1 V'da ardışık iki indirgenme piki görülmektedir. Bu pikler, PPy zinciri üzerinde bulunan polaron-bipolaron dönüşümlerinden kaynaklanmakta olup, indirgenme-yükseltgenme olayları geri dönüşümlüdür (Şekil 3.136).

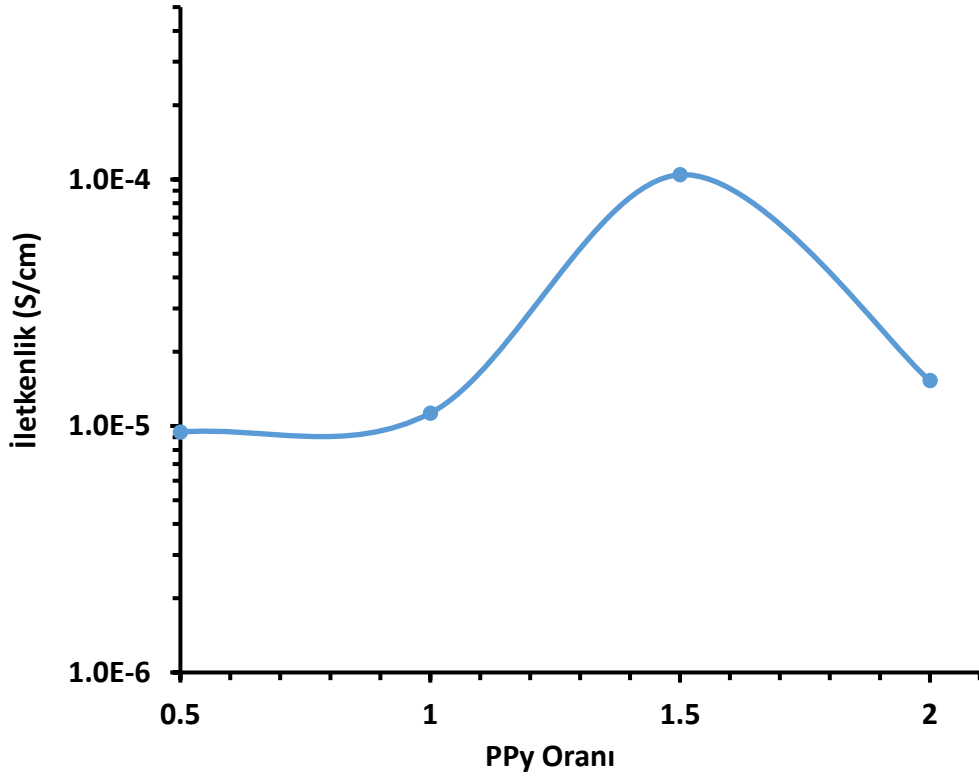


Şekil 3.136 25a-d polimerlerinin CV grafikleri

25a-d polimerlerinin DC ve AC iletkenlik özellikleri paralel plaka kapasitör yöntemi ile (iki nokta prop) incelendi. Bu polimerlerden 25d'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen AC iletkenlik grafiği incelendiğinde, iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir (Şekil 3.137). 25a-d polimerlerinin oda sıcaklığında ölçülen artan polipirol miktarına karşı çizilen DC iletkenlik grafiğinde; iletkenliğin belli bir PPy miktarına kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir (Şekil 3.138).

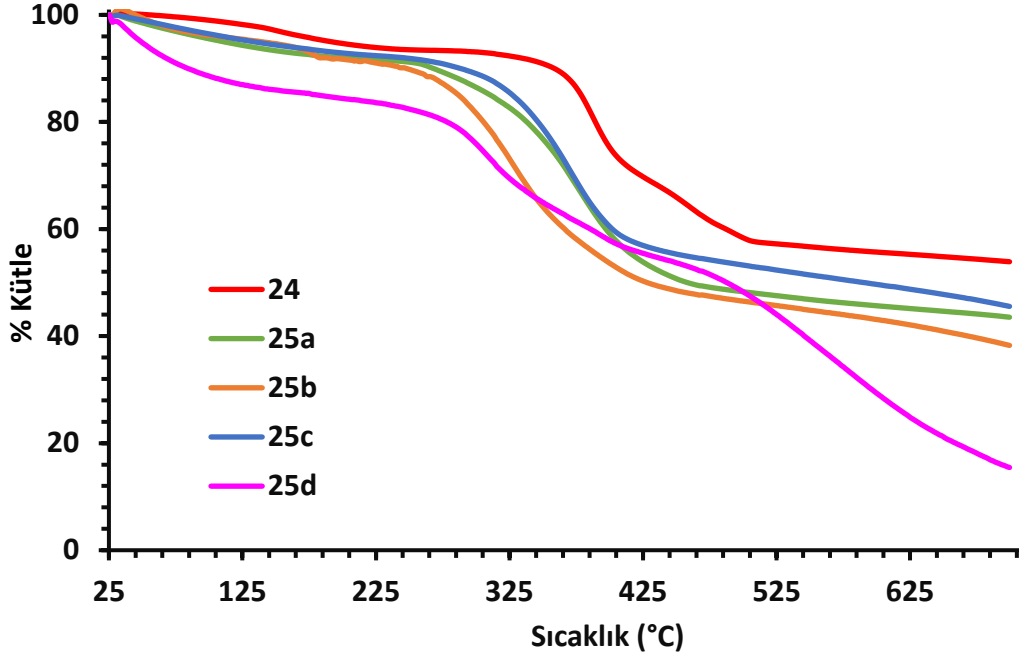


Şekil 3.137 25d polimerinin frekansa bağlı AC iletkenlik grafiği

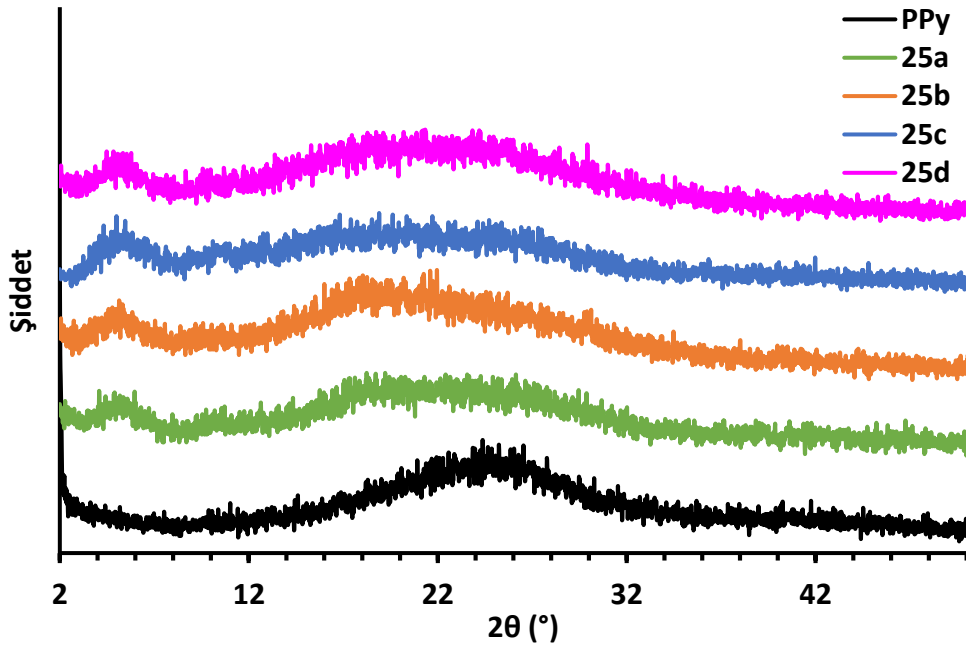


Şekil 3.138 Artan PPy miktarı ile değişen DC iletkenlik grafiği

25a-d polimerlerinin Şekil 3.139'daki TGA termogramları incelendiğinde; bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 274.4 °C, 272.3 °C, 302.8 °C ve 271.7 °C olduğu ve 700 °C'de sırasıyla % 43.6, % 38.2, % 45.5, % 15.4'ünün bozunmadan kaldığı gözlemlendi.



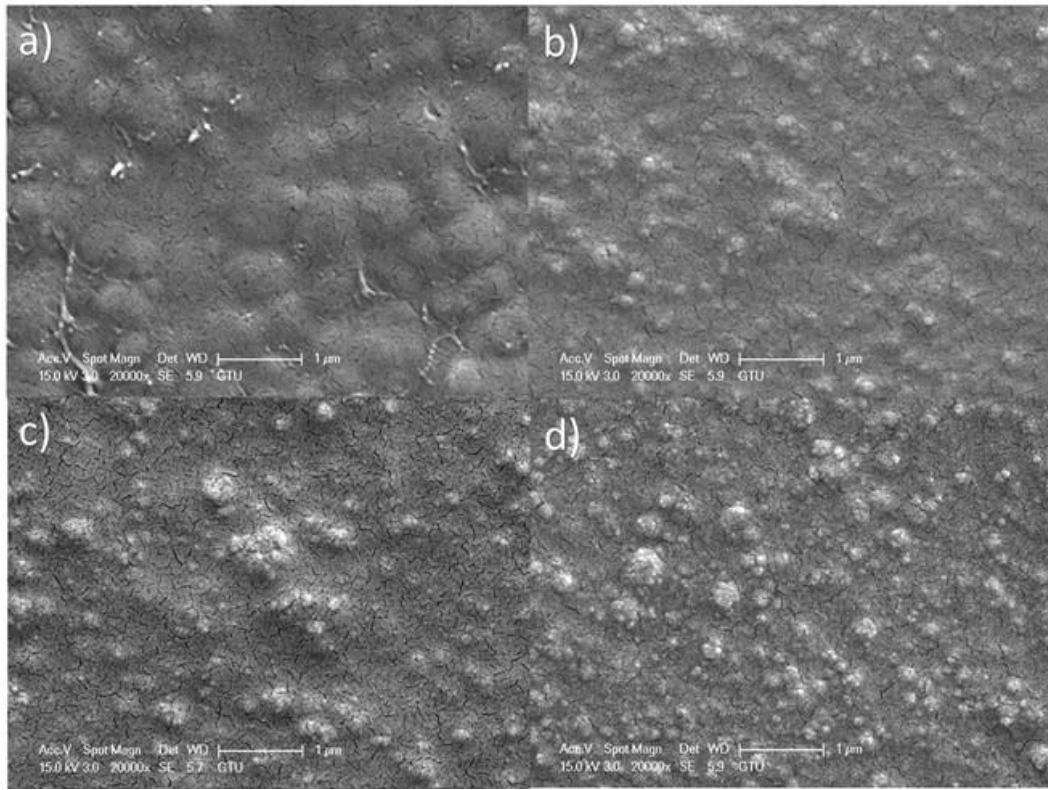
Şekil 3.139 25a-d polimerlerinin TGA termogramları



Şekil 3.140 25a-d aşırı polimerlerinin XRD difraktogramları

Polipirolün XRD difraktogramı incelendiğinde $2\theta = 24^\circ$ de yayvan pikler gözlenmektedir [291]. Bu durum elde edilen polimerin genellikle amorf özellikte olduğunu, kısmen ise kristalin bölgeler içerdiğini göstermektedir. Diğer yandan 25a-d polimerlerinde ise, $2\theta = 22^\circ$ merkezli oldukça yayvan bir pik gözlenmekte ve elde edilen polimerlerin amorf karakterli olduğu görülmektedir (Şekil 3.140).

25a-d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları incelendiğinde farklı bileşimlerde homojen yapıda olduğu, bileşimdeki PPy oranının artışıyla birlikte yüzeyde, gözenekli yapı oluşumu görüldüğü söylenebilir (Şekil 3.141 a-d).



Şekil 3.141 a)25a, b)25b, c)25c, d)25d polimerlerinin SEM mikro fotoğrafları

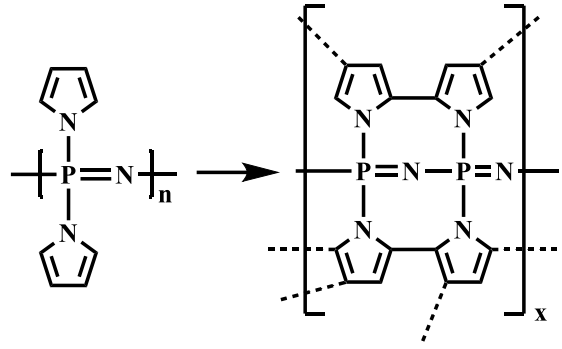
SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez konusu olan iletken polimerler veya diğer bir deyişle π -konjuge polimerler optik, elektrik, elektronik ve özellikle sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. π -konjuge polimerler yapıları gereği yüksek yoğunluklu π -bağları içerir ve bu nedenle de dış bir yükseltgen veya indirgen varlığında neredeyse metalik seviyede iletkenlik gösterir. Diğer yandan, herhangi bir dış etken veya dopant yok iken bu polimerler genellikle yarı iletken veya yalıtıcıdır. Yapılarındaki yüksek yoğunluklu konjuge çiftbağlardan dolayı iletken polimerler su veya organik çözücülerin çoğunda çözünmezken, yapılarındaki π - π etkileşimlerinden dolayı da termoset özellik gösterirler. İletken polimerleri çözünür hale getirmek için bu polimerler üzerine uzun alkil zinciri süstitüsyonları, bu polimerleri çözünür hale getirirken iletkenliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, iletken polimerler üzerine kolay iyonlaşabilen asit grubu taşıyan ve organik çözücülerde çözünebilir polimerler ilave edildiğinde, karşı iyon ve katkılama ajanı olarak davrandığı için işlenebilir iletken polimer kompozisyonları hazırlanabilir. Ancak, kompozit malzemelerde karşılaşılan en büyük problemlerden biri, farklı oranlardaki bileşenlerin kovalent etkileşimi olmadığı için konjuge polimerin yükseltgenme-indirgenme prosesi sırasında yapıdan ayrılması ve kararlılığın düşmesidir. Ayrıca, kompozit yapılarda bileşenlerden biri belirli bir limitin üzerinde kullanıldığında yapıdan ayrılabilir. Dolayısıyla iletken kompozitlerin hazırlanmasında belirli bir bileşimin üzerine çıkılmamakta, çıkıldığı hallerde de çözünürlük özelliği yitirilmektedir. Örneğin, film haline getirildiğinde ~ 800 S/cm iletkenliğe sahip PEDOT/PSS kompoziti sulu dispersiyon şeklinde ticari olarak mevcut olup PEDOT/PSS oranı ağırlıkça 1/2.5'tir. Bu oranın üzerinde suda çözünebilir veya dispersiyonu hazırlanabilen PEDOT:PSS kompoziti henüz ticari olarak mevcut değildir. Diğer yandan kompozit içerisindeki PSS

miktarı (PEDOT için çözücü olduğu da düşünülebilir) arttıkça iletkenlik azalmaktadır [292].

İletken polimerler, diğer organik polimerler üzerine aşılabilir ve elde edilen yeni polimer PEDOT:PSS için yukarıda verdiğimiz orandan daha fazla miktarda iletken polimer içerirken aynı zamanda çözünebilir. Fakat, organik polimerler üzerine iletken polimerlerin aşılması daha zahmetli sentez aşamaları gerektirmektedir [293, 294]. Dolayısıyla iletken polimerlerin diğer polimerler üzerine aşılması yerine kompozitlerinin hazırlanması daha çok tercih edilmektedir [295].

Teze konu olan polifosfazenler, ana zincirinde birbirini takip eden P ve N atomları bulunduran inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Polifosfazenlerin yapısı konjuge tek-çift bağ olarak gösterilmesine rağmen, iletken polimerlerde görülen klasik π - π etkileşimi yoktur. Dolayısıyla polifosfazenler iletken değil yalıtkandırlar. Diğer yandan polifosfazenler genellikle hidrolitik olarak kararsız olan polidiklorofosfazen bileşiğinin alkol, fenol veya aminler ile gerçekleştirilen makromoleküler nükleofilik süstitüsüyonu ile sentezlenirler. Bu inorganik polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, seçilen gruba göre değişiklik gösterir ve ayarlanabilir. İnorganik ana zincirinden dolayı; termal, oksidatif ve kimyasal olarak kararlı polifosfazenler, elastomerlerden termosetlere kadar birçok yeni malzeme geliştirilmesinde kullanılabilir. Literatürde polifosfazen-iletken polimer aşılma çalışmalarının tarihine bakıldığında tamamen polipirol aşılma polifosfazenlerin ilk olarak 1987 yılında Haddon ve grubu tarafından sentezlendiği görülmektedir [296]. Ancak, diyazn edilen polimer yapısında teknik bir hata vardır. Çünkü; lineer polifosfazen zinciri tamamen pirol gruplarıyla süstitüe edilmiş ve pirol grupları elektrokimyasal olarak polimerize edilerek, iletken olmasına rağmen çapraz bağlı bir malzeme elde edilmiştir (Şekil 4.1). Ancak Haddon çalışmasında elde ettiği polimerin çözünlülüğünden ve çapraz bağlı olmasından bahsetmek yerine, iletken olduğundan ve mekanik özelliklerinden bahsetmiştir.

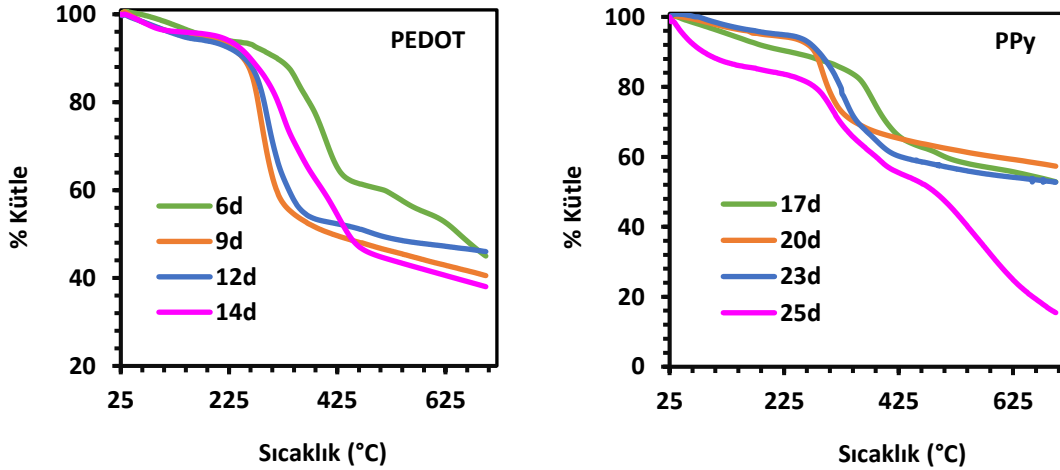


Şekil 4.1 Polibis(pirolil)fosfazen ve elektropolimerizasyonu sonucu elde edilmesi muhtemel iletken polimer.

Yani, Haddon o zamanda polifosfazenlerin üstün özellikleri ile iletken polimerlerin özelliklerini birleştirmeyi düşünmüş ancak o zamanın şartları altında bazı sentetik yetersizlikler nedeniyle başarılı ve ses getiren bir çalışma ortaya koyamamıştır. Bu konuda devam çalışma H.R. Allcock ve grubu tarafından yapılmış; pirol, furan ve tiyofen gruplarının alifatik amino veya alkoksi grupları üzerinden polifosfazen zinciri üzerine süstitüe edilerek kimyasal oksidasyon yöntemi ile iletken polimer sentezi gerçekleştirilmiştir [297]. Ancak, Haddon ile aynı mantıksal hata Allcock ve grubu tarafından da yapılmış, karışit iyon özelliği gösterebilecek ikinci tür bir grup polifosfazen zinciri üzerine süstitüe edilmek şöyle dursun, polimer üzerindeki furan, pirol ve tiyofen grupları kendi kendilerine oksidasyona uğratılmıştır. Böylelikle mekanik ve iletkenlik özellikleri geliştirilmiş konjuge polimer grupları taşıyan polifosfazenler literatüre kazandırılmış ancak günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahip olan iletken polimerlerin işlenebilirlik özelliği geliştirilememiştir.

Bu tezde polifosfazenlerin üstün termal, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden faydalanarak, iletken polimerlerin çözünürlük ve iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaca uygun olarak, PEDOT ve PPy aşılantmış yeni polifosfazenleri sentezleyebilmek için, pirol ve tiyofen içeren fenolik gruplar çapraz bağlanmayı da önlemek amacıyla ~%1 oranında olacak şekilde polifosfazen zinciri üzerine süstitüe edildi. Daha sonra aşılantacak olan iletken polimer için çözünürlüğü sağlayıcı, karışit iyon ve katkılayıcı olarak görev yapacak olan fosfonik veya sülfonik asit grupları polifosfazen zinciri üzerine süstitüe edilerek yeni polifosfazen türevleri sentezlendi. Bu ön polimerler taşıdıkları gruba göre (tiyofen, pirol) farklı miktarda iletken polimer monomeri (EDOT, pirol) ilave edilerek, kimyasal oksidasyon yöntemi ile çözünebilir ve iletken özellikte yeni kopolimerler sentezlendi.

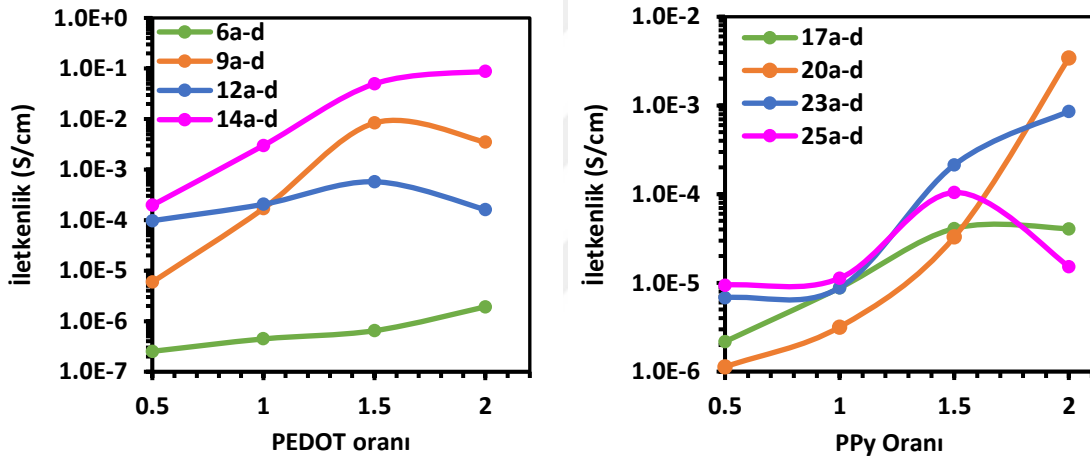
İletkenlik ve çözünürlük özelliklerini optimize etmek için, polifosfazen/PEDOT veya PPy stokiometrik oranı 1/0.5'ten başlayarak 1/2'ye kadar değiştirildi. Elde edilen polimerlerin termal özellikleri kıyaslandığında, genellikle her iki seri için de (PEDOT ve PPy) artan iletken polimer miktarı ile termal kararlılığın azaldığı gözlenmektedir. Bu durumda termal kararlılığın artışı beklendiği gibi artan polifosfazen miktarı ile orantılıdır. Diğer yandan her ne kadar plifosfazen ana zinciri termal olarak kararlı olsa da elde edilen polimerlerin termal kararlılığı, bağlı olan grubun termal kararlılığı ile ilişkilidir. Bu yönden bakıldığında, her bir iletken polimer serisi için en yüksek iletken polimer miktarı bulunan kopolimerlerin TGA grafikleri önemli hale gelmektedir (Şekil 4.2). Her iki seri için de kendi aralarında bir kıyaslama yapıldığında fosfonik asit sübtitüe türlerin (6d, 17d) termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer yandan, tez kapsamında geliştirilen ve kovalent koruma yöntemi ile sülfolanarak hazırlanan 4-oksibensülfonik asit sübtitüe fosfazen türevlerinin (14d, 25d) termal kararlılığının, sonradan sülfolanmış türlere göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Beklendiği gibi, 3-metilfenol sübtitüe türler (12d, 23d), sülfolanmış fenoksietanol sübtitüe (9d, 20d) türlere göre termal olarak daha kararlı olduğu söylenebilir. Bu eğilimin temel sebebi ise, 2-fenoksi etanol grubunda bulunan alifatik ara bağlantı parçasının termal kararlılığının aromatik halkaya göre daha düşük olması olabilir.



Şekil 4.2 Değişen asit sübtitüe gruba göre PEDOT ve PPy aşılansmış polimerlerin TGA termogramları

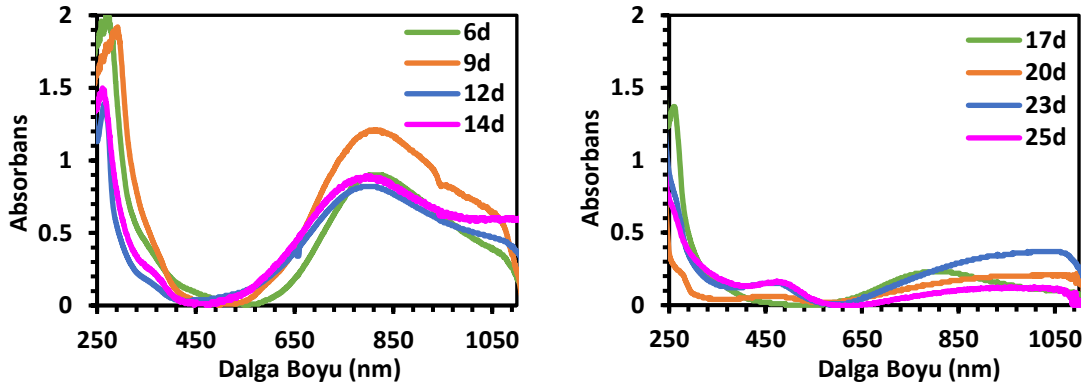
Fosfonik asit sübtitüe polifosfazenlerin (6a-d, 17a-d), sülfonik asit sübtitüe türlere göre beklenen yüksek termal kararlılığına rağmen genel olarak aynı stokiometrik oranda her iki seride de iletkenlikleri sülfonik asit sübtitüe türlerden düşüktür (Şekil 4.3). Bu durum fosfonik asitin sülfonik aside göre daha düşük asidik karakterinden kaynaklanmaktadır.

Buna rağmen, 25d polimerinin iletkenliği aynı stokiyometrik orandaki 17d polimerinin iletkenliğinden düşüktür. DC iletkenlik grafiği incelendiğinde en yüksek iletkenliğin PEDOT aşılansmış 4-oksibenzensülfonik asit sübstütü polifosfazen türevi olduğu görölmektedir. Her iki seride de 1:1.5 stokiyometriye kadar artan iletken polimer miktarı ile iletkenlik artmaktadır. Diğer yandan, 9d, 12d ve 25d polimerlerinde 1/2 stokiyometrisinde yani en yüksek iletken polimer miktarında olmasına rağmen iletkenlik daha düşük stokiyometrideki analoguna göre daha düşüktür. Bu durumun temel sebebi iletken polimer miktarı artmasına rağmen, artan iletken polimer miktarını yeterince katkılayacak miktarda aynı grubun bulunmaması olarak gösterilebilir. Çünkü, konjuge polimerlerde iletkenlik yalnızca şarj taşıyıcı miktarına değil aynı zamanda mevcut olan şarj taşıyıcıların mobilitesine de bağlıdır.



Şekil 4.3 Değişen asit sübstütü gruba göre PEDOT ve PPy aşılansmış polimerlerin DC iletkenlik grafikleri

Tez kapsamında hazırlanan polimerlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde artan iletken polimer miktarı ile iletkenlik bandında gözlenen maksimum absorbans şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Diğer yandan maksimum stokiyometride her iki seri için asit türü veya sübstütüsyonunun maksimum absorbans üzerine etkisi irdelendiğinde fosfonik asit sübstütü türlerin genel olarak daha düşük dalgaboyunda veya daha düşük şiddette absorbsiyon yaptığı gözlenmektedir (Şekil 4.4). Diğer yandan, PEDOT içeren polimerlerin çözünürlüğünün PPy içeren polimerlere göre daha iyi olduğu UV-Vis spektrumlarından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4 PEDOT ve PPy aşılansmış polimerlerin UV-Vis spektrumları

Sonuç olarak, PEDOT ve polipirol aşılansmış asit sübstitüe polifosfazen türevleri ilk olarak bu tez kapsamında sentezlendi. Elde edilen polimerlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak; iletkenlik, yüzey ve termal özellikleri incelendi. Elde edilen iletken polimer aşılansmış polifosfazenlerin; su, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünebildiği tespit edilirken, sulu çözeltilerinden ince filmleri hazırlandı. Elde edilen filmlerde artan iletken polimer miktarı ile yüzey gözenekliliğinin arttığı tespit edildi. PEDOT ve PPy aşılansmış polifosfazen türevlerinin iletkenliklerinin ticari PEDOT:PSS kompozitine göre daha düşük olduğu tespit edildi. Ancak, bu tez bu alanda yapılan ilk çalışma olduğu için elde edilen verilerin polifosfazen/iletken polimer alanında yapılacak yeni çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu tezden elde edilen sonuçlar yüksek iletkenlik sağlayabilen yeni hibrit polimerlerin sentezine ışık tutacaktır. Diğer yandan bu tez kapsamında hazırlanan PEDOT aşılansmış, sonradan sülfolanmış 3-metilfenol sübstitüe polifosfazenlerin (12a-d) güneş hücrelerinde deşik enjeksiyon tabakası (HIL) olarak kullanılabileceği düşünüldü. Bu amaçla Bordeaux Üniversitesi IMS laboratuvarlarında yapılan ön çalışmalarda ticari PEDOT:PSS ile aynı verim değerlerine (%5-8) ulaşıldı. Ancak, ticari olarak mevcut PEDOT:PSS'in; viskozite, pH ve iletkenlik gibi özellikleri güneş hücresi uygulamaları için optimize edilmişken, bu tezde hazırlanan PEDOT aşılansmış fosfazenlerin bu tür özelliklerinin optimize edilmesi ayrı bir çalışma konusudur.

KAYNAKLAR

- [1] Bolto, B.A., Mcneill, R. ve Weiss, D.E., (1963). "Electronic Conduction in Polymers III. Electronic Properties of Polypyrrole", *Aust. J. Chem.*, 16:1090-1103.
- [2] Shirakawa, H., Lowis, E.J. ve MacDiarmid, A.G., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ", *J.C.S. Chem. Comm.*, 16:578-580.
- [3] Hall, N., (2003). "Twenty-five years of conducting polymers", *Chem. Comm.*, 1:1-4.
- [4] Molapo, K.M., Ndangili, P.M., Ajayi, R.F., Mbambisa, G., Mailu, S.M., Njomo, N., Masikini, M., Baker, P. ve Iwuoha, E.I., (2012). "Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7:11859-11875.
- [5] Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. ve Teasdale, P.R., (2003). *Conductive Electroactive Polymers*, D.C., Chapter 1, 10-26, Chapter 7, 212-228. CRC Press, Washington.
- [6] Malinauskas, A., (2001). "Chemical deposition of conducting polymers", *Polymer*, 42:3957-3972.
- [7] Roncali, J., (1992). "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chemical Reviews*, 92:711-738.
- [8] Han, C.C. ve Chen, H.Y., (2007). "Highly Conductive and Electroactive Fluorine-Functionalized Polyanilines", *Macromolecules*, 40:8969-8973.
- [9] Zaidi, N.A., Foreman, J.P., Tzamalıs, G., Monkman, S.C. ve Monkman A.P., (2004). "Alkyl Substituent Effects on the Conductivity of Polyaniline", *Adv. Funct. Mater.*, 14:479-486.
- [10] Kim, E.M., Jung, C.K., Choi, E.Y., Gao, C., Kim, S.W., Lee, S.H. ve Kwon, O.P., (2011). "Highly conductive polyaniline copolymers with dual-functional hydrophilic dioxyethylene side chains", *Polymer*, 52:4451-4455.
- [11] Gilot, J., Wienk, M.M. ve Janssen, R.A.J., (2010). "Optimizing Polymer Tandem Solar Cells", *Adv. Mater.*, 22: E67-E71.
- [12] Nazzal, A.I. ve Street, G.B., (1985). "Pyrrole-styrene graft copolymers", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 6:375-376.
- [13] Guner, Y., Toppare, L., Hepuzer, Y. ve Yagci, Y., (2004). "Conducting graft copolymers of pyrrole and thiophene with random copolymers of methyl

- methacrylate and 3-methylthienyl methacrylate”, *European Polymer Journal*, 40:1799–1806.
- [14] Ng, S.C., Chan, H.S.O., Xia, J.F. ve Yu, W.L., (1998). “Electrically conductive graft copolymers of poly(methyl methacrylate) with varying polypyrrole and poly(3-alkylpyrroles) contents”, *J. Mater. Chem.*, 8:2347-2352.
- [15] Cirpan, A., Alkan, S., Toppare, L., Hepuzer, Y. ve Yagci, Y., (2002). “Conducting graft copolymers of poly(3-methylthienyl methacrylate) with pyrrole and thiophene”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 40:4131-4140.
- [16] Alkan, S., Toppare, L., Hepuzer, Y. ve Yagci, Y., (1999). “Block copolymers of thiophene-capped poly(methyl methacrylate) with pyrrole”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 37:4218-4225.
- [17] Choi, M.R., Han, H., Lim, K.G., Woo, S.H., Huh, D.H. ve Lee T.W., (2011). “Soluble Self-Doped Conducting Polymer Compositions with Tunable Work Function as Hole Injection/Extraction Layers in Organic Optoelectronics”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50:6274–6277.
- [18] Cheng, Y.J., Yang, S.H. ve Hsu, C.S., (2009). “Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications”, *Chem. Rev.*, 109:5868–5923.
- [19] Allcock, H.R., (2003). *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, 145-149, Wiley-Interscience, New York.
- [20] Allcock, H.R., (2012). “Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials”, *Soft Matter.*, 8:7521–7532.
- [21] Fei, S.T., Lee, S.H.A., Pursel, S.M., Basham, J., Hess, A., Grimes, C.A., Horn, M.W., Mallouk, T.E. ve Allcock, H.R., (2011). “Electrolyte infiltration in phosphazene-based dye-sensitized solar cells”, *Journal of Power Sources*, 196:5223–5230.
- [22] Lee, S.H.A., Jackson, A.M.S., Hess A., Fei, S.T., Pursel, S.M., Basham, J., Grimes, C.A., Horn, M.W., Allcock, H.R. ve Mallouk, T.E., (2010). “Influence of Different Iodide Salts on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Containing Phosphazene-Based Nonvolatile Electrolytes”, *J. Phys. Chem.*, 114:15234–15242.
- [23] Argun, A.A., Ashcraft, J.N., Herring, M.K., Lee, D.K.Y., Allcock, H.R. ve Hammond, P.T., (2010). “Ion Conduction and Water Transport in Polyphosphazene-Based Multilayers”, *Chem. Mater.*, 22:226–232.
- [24] Hacivelioglu, F., Ozden S., Celik S.U., Yesilot S., Kilic A. , Bozkurt A., “Azole substituted polyphosphazenes as nonhumidified proton conducting membranes”, *J. Mater. Chem.*, 2011,21,1020–1027.
- [25] Muldoon J., Lin J., Wycisk R., Takeuchi N., Hamaguchi H., Saito T., Hase K., Stewart F. F., Pintauro P.N., “High Performance Fuel Cell Operation with a Non-fluorinated Polyphosphazene Electrode Binder”, *Fuel Cells*, 2009,5,518–521.
- [26] Hacivelioglu, F., Okutan, E., Çelik, S.Ü., Yesilot, S., Bozkurt, A. ve Kılıç, A., (2012). “Controlling Phosphonic Acid Substitution Degree on Proton conducting Polyphosphazenes Polymer”, 53:3659-3668.

- [27] Ivory, D.M., Miller, G.G., Sowa, J.M., Shacklette, L.W., Chance, R.R. ve Baughman, R.H., (1979). "Conducting polymers, fundamentals and applications: including carbon nanotubes and graphene", *J. Chem. Phys.*, 71:1506.
- [28] Tourillon, G. ve Garnier, F., (1982). "New Electrochemically Generated Organic Conducting Polymers", *J. Electroanal. Chem.*, 135:173-178.
- [29] Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. ve Gardini, G.P., (1979). "Electrochemical Polymerization of Pyrrole", *J.C.S. Chem. Comm.*, 0:635-636.
- [30] Langer, J., (1978). "Unusual Properties of The Aniline Black: Does The Superconductivity Exist at Room Temperature?", *Sol. Stat. Commun.*, 26:839-844.
- [31] MacDiarmid, A.G.; Chiang, J., Halpern, M., Huang, W., Mu, S., Somasiri, N.L.D., Wu, W. ve Yaniger, S.I., (1985). "Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121:173-180.
- [32] Bayer, A.G., (1988). *Eur. Patent.* 339-340.
- [33] Jonas, F. ve Schrader, L., (1991). "Conductive Modifications of Polymers With Polypyrroles and Polythiophenes", *Synth. Metal.*, 41:831-836.
- [34] Heywang, G. ve Jonas, F., (1992). "Poly(alkylenedioxythiophene)s-New, Very Stable Conducting Polymers", *Adv. Mater.*, 4:116-118.
- [35] Winter, C., Reece, C., Hormes, J., Heywang, G. ve Jonas, F., (1995). "The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy", *Chem. Phys.*, 194:207-213.
- [36] Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G. ve Jonas, F. J., (1994). "Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes", *J. Electroanal. Chem.*, 369:87-92.
- [37] Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L. ve Holmes, A.B., (1990). "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347:539-541.
- [38] Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K. ve Yoshino, K., (1991). "Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(11B):L1941-L1943.
- [39] Shirakawa, H. ve Ikeda, S., (1971). "Infrared spectra of poly(acetylene)", *Polymer Journal*, 2(2):231-244.
- [40] Chien, J.C.W., (1984). *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science*, Chapter 9, Academic Press, London.
- [41] Genies, E.M. ve Tsintavis, C., (1985). "Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits", *J. Electroanal. Chem.*, 195(1):109-128.
- [42] Stilwell, D.E. ve Park S.M., (1988). "Electrochemistry of Conductive Polymers: III. Some Physical and Electrochemical Properties Observed from Electrochemically Grown Polyaniline", *J. Electrochem. Soc.*, 135(10):2491-2496.
- [43] Chiang, J. ve MacDiarmid, A.G., (1986). "Polyaniline: Protonic Acid Doping of The Emeraldine Form to The Metallic Regime", *Synth. Met.*, 13:193-205.
- [44] Myers, R.E., (1986). "Chemical Oxidative Polymerization as a Synthetic Route to Electrically Conducting Polypyrroles", *J. Electr. Mater.*, 2:61-69.

- [45] Armes, S.P., (1987). "Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution", *Synth. Met.*, 20:365-371.
- [46] Burroughes, J.H. ve Friend, R.H., (1991). *The semiconductor device physics of polyacetylene, Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Press, Dordrecht.
- [47] Greenham, N.C., Moratti, S.C., Bradley, D.D.C., Friend, R.H. ve Holmes, A.B., (1993). "Efficient light-emitting diodes based on polymers with light electron affinities", *Nature*, 365:628-630.
- [48] Chung, T.C., Kaufman, J.H., Heeger, A.J., (1984). "Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies", *Physical Review B*, 30(2):702-710.
- [49] Sato, M., Tanaka, S. ve Kaeriyama, K., (1986). "Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene)", *Synth. Met.*, 14:279-288.
- [50] Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B. ve Leising, G., (1992). "Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer", *Synth. Metal.*, 51:383-389.
- [51] Friend, R.H., Gymer, R.W., Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Marks, R.N., Taliani, C., Bradley, D.D.C., Dos Santos, D.A., Brédas, J.L., Löglund, M. ve Salanek, W.R., (1999). "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature*, 397:121-128.
- [52] Brédas, J.L., (1986). "In *Handbook of Conducting Polymers*", 2:859, Marcel Dekker, New York.
- [53] Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M. ve Inganäs, O., (1994). "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue", *Polymer*, 35:1347-1351.
- [54] Akoudad, S., Roncali, J., (1998). "Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from a dimer precursor", *J. Synth. Met.*, 93:111-114.
- [55] Bredas, J.L., Chance, R.R. ve Silbey, R. (1982). "Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene", *Phys. Rev. B*, 26(10):5843-5854.
- [56] Irvin, D.J., Dudis, D.S. ve Reynolds, J.R., (1997). "Prediction of electronic properties of conducting polymers using semiempirical methods", *Polym. Prepr.*, 38:318.
- [57] Irvin, D.J., (1998). *Modification of the Electronic Properties of Conjugated Polymers*, PhD dissertation, University of Florida.
- [58] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.E., Somaisiri, N.L.D. ve Epstein, A.J., (1987). *Conducting Polymers*, Dordrecht.
- [59] Iroh, J.O. ve Rajagopalan, R.R., (2000). "Electrochemical Polymerization of Aniline on Carbon Fibers in Aqueous Toluene Sulfonate Solution", *J. Appl. Polym. Sci.*, 76:1503-1509.
- [60] Wang, C.L.ve Martino, F., (1986). "Photogenerated exciton-breather state in trans-polyacetylene", *Phys. Rev. B*, 34(8):5540-5547.

- [61] Winokur, M.J., Spiegel, D., Kim, Y., Hotta, S. ve Heeger, A.J., (1989). "Structural and Absorption Studies of The Thermochromic Transition in Poly(3-Hexylthiophene)", *Synth. Met.*, 28:C419-C426.
- [62] Chen, S.A. ve Ni, J.M., (1992). "Structure/properties of conjugated conductive polymers. 1. Neutral poly(3-alkylthiophene)s", *Macromolecules*, 25(23):6081-6089.
- [63] Curtis, M.D., (2001). "Sequence Length Distributions (Microstructure) of Regioregular Poly(3-alkylthiophene)s and Related Conjugated Polymers and Their Use in Simulating π - π^* Absorption Peak Profiles", *Macromolecules*, 34:7905-7910.
- [64] Ruiz, J.P., Dharia, J.R., Reynolds, J.R. ve Buckley, L.J., (1992). "Repeat unit symmetry effects on the physical and electronic properties of processable, electrically conducting, substituted poly[1,4-bis(2-thienyl)phenylenes]", *Macromolecules*, 25(2):849-860.
- [65] Nicolini, C., Maccioni, E. ve Ram, M.K., (1997). "Electrochromic response of polyaniline and it's copolymeric systems", *Thin Solid Films*, 303:27-33.
- [66] Nishio, S., Matsuzaki, A. ve Sato, H. (1997). "Preparation of low-dimensional conducting polymer films by UV light-induced deposition with excimer laser beams", *Synth. Met.*, 84:367-368.
- [67] Reghu, M., Cao, Y., Moses, D. ve Heeger, A., (1993). "Counterion-induced processibility of polyaniline: Transport at the metal-insulator boundary", *J. Phys. Rev. B*, 47(4): 1758-1764.
- [68] Park, Y.W., Choi, E.S. ve Suh, D.S., (1998). "Metallic temperature dependence of resistivity in perchlorate doped polyacetylene", *Synth. Met.*, 96:81-86.
- [69] Angeli, A., (1916). *Gazz. Chim. Ital.*, 46:279.
- [70] Lenga, R.E., (1988). *The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data*, Sigma-Aldrich Corp., 2nd Edition.
- [71] Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. ve Bocchi, V.C.R., (1968). *Acad. Sci. Ser.*, C267:433.
- [72] Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Geiss, R.H., Gill, W.D., Kwak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F. ve Street, G.B., (1979). "Organic metals: polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer", *J.C.S. Chem. Comm.*, 19:854-855.
- [73] Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Gill, W.D., Grant, P.M., Street, G.B., Gardini, G.P. ve Kwak, J.F., (1979). "Polypyrrole: An electrochemically synthesized conducting organic polymer", *Synth. Met.*, 1:329-336.
- [74] Diaz, A.F., Crowley, J., Bargon, J., Gardini, G.P. ve Torrance, J.B., (1981). "Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers", *J. Electroanal. Chem.*, 121:355-361.
- [75] Genies, E.M., Bidan, G. ve Diaz, A.F., (1983). "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films", *J. Electroanal. Chem.*, 149:101-113.
- [76] Koßmehl, G. ve Chatzitheodorou, G., (1981). "Electrical conductivity of poly(2,5-thiophenediyl)-AsF₅-complexes", *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 2:551-555.

- [77] Skotheim, T.A., (1986). Handbook of Conducting Polymers, 81, Marcel Dekker, New York.
- [78] Yamaura, M. ve Sato, K., Hagiwara, T., (1990). "Effect of counter-anion exchange on electrical conductivity of polypyrrole films", Synth. Met., 39:43-60.
- [79] Cheung, K.M., Bloor, D. ve Stevens, G.C., (1988). "Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes", Polymer, 29:1709-1717.
- [80] Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Krounbi, M.T. ve Street, G.B., (1981). "Electrical properties of pyrrole and its copolymers", Synth. Met., 4:119-130.
- [81] Maddison, D.S. ve Unsworth, J., (1989). "Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous solutions", Synth. Met., 30(1):47-55.
- [82] Genies, E.M., Marchesiello, M. ve Bidan, G., (1992). "Preparation and properties of polypyrrole made in the presence of biological buffers", Electrochimica Acta., 37(4):1015-1020.
- [83] Hautiere-Cristofini, F., Kuffer, D. ve Yu, L.T.C., (1973). R. Acad. Sci. Paris. Ser., C277, 1323.
- [84] Rapi, S., Bocchi, V. ve Gardini, G.P., (1988). "Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water", Synth. Met., 24:217-221.
- [85] Ojio, T. ve Miyata, S., (1986). "Highly Transparent and Conducting Polypyrrole-Poly(vinyl alcohol) Composite Films Prepared by Gas State Polymerization", Polymer Journal, 18(1):95-98.
- [86] Mohammadi, A., Lundstrom, I., Salaneck, W.R. ve Inganas, O., (1986). "Characterization of polypyrrole prepared by chemical vapour deposition", Chemtronics, 1(4):171-174.
- [87] Mohammadi, A., Lundstrom, I., Salaneck, W.R. ve Inganas, O., (1987). "Polypyrrole prepared by chemical vapour deposition using hydrogen peroxide and hydrochloric acid", Synth. Met., 21:169-173.
- [88] Asano, M., Inoue, M., Takai, Y., Mizutani, T. ve Ieda, M., (1989). "Preparation of Polypyrrole Film from Vapor Phase and Its Electrical Properties", Jap. J. Appl. Phys., 28:713-715.
- [89] Machida, S., Miyata, S. ve Techagumpuch, A., (1989). "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", Synth. Met., 31:311-318.
- [90] Zhang, J., She, Y., Lu, B., Zhou, Y. ve Fu, K. (1993). Chinese J. Polym. Sci., 11:337.
- [91] Chao, T.H. ve March, J., (1988). "A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions", J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 26:743-753.
- [92] Bocchi, V. ve Gardini, G.P., (1986). "Chemical synthesis of conducting polypyrrole and some composites", J.C.S. Chem. Comm., 2:148.
- [93] Khulbe, K.C., Mann, R.S. ve Khulbe, C.P., (1982). "Polymerization of pyrrole by potassium persulfate", J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 20:1089-1095.
- [94] Ayad, M.M., (1994). "Quartz crystal microbalance study for chemical synthesis of polypyrrole", J. Appl. Polym. Sci., 53(10):1331-1337.

- [95] Weast, R.C., (1986). CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Florida.
- [96] Bjorklund, R.B., (1987). "Kinetics of pyrrole polymerisation in aqueous iron chloride solution", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 83:1507-1514.
- [97] Maeda, S. ve Armes, S.P., (1994). "Preparation and characterisation of novel polypyrrole-silica colloidal nanocomposites", J. Mater. Chem., 4:935-942.
- [98] Moon, D.K., Osakada, K., Maruyama, T. ve Yamamoto, T., (1992). "Preparation of polyaniline by oxidation of aniline using H₂O₂ in the presence of an iron(II) catalyst", Makromol. Chem., 193(7):1723-1728.
- [99] Liu, C. F., Moon, D.K., Maruyama, T. ve Yamamoto, T., (1993). "Preparation of Polymer Blend Colloids Containing Polyaniline or Polypyrrole by Fe(II)-, Fe(III)-, and Cu(II)-H₂O₂ Catalyst System", Polymer J., 25:775-779.
- [100] Wei, Y., Tian, J. ve Yang, D., (1991). "A new method for polymerization of pyrrole and derivatives", Makromol. Chem., Rapid Commun., 12:617-623.
- [101] Gardini, G.P., (1973). "The Oxidation of Monocyclic Pyrroles", Adv. Heterocyclic. Chem., 15:67-98.
- [102] Pfluger, P. ve Street, G.B., (1984). "Chemical, electronic, and structural properties of conducting heterocyclic polymers: A view by XPS", J. Chem. Phys., 80:544-553.
- [103] Pfluger, P., Krounbi, M., Street, G.B. ve Weiser, G., (1983). "The chemical and physical properties of pyrrole-based conducting polymers: The oxidation of neutral polypyrrole", J. Chem. Phys., 78:3212-3218.
- [104] Skotheim, T.A., (1986). Handbook of Conducting Polymers, Ch.8, 1st Edition, Marcel Dekker, New York.
- [105] Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A. ve Lee, W., (1981). "Electrochemistry of conducting polypyrrole films", J. Electroanal. Chem., 129:115-132.
- [106] Munstedt, H., (1988). "Ageing of electrically conducting organic materials", Polymer, 29:296-302.
- [107] Samuelson, L. A.; Druy, M. A., (1986). "Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole", Macromolecules, 19:824-828.
- [108] Lascelles, S.F., (1997). D., Phil. Thesis, University of Sussex, New York.
- [109] Thieblemont, J.C., Planche, M.F., Petrescu, C., Bouvier, J.M. ve Bidan, G., (1993). "Stability of chemically synthesized polypyrrole films", Synth. Met., 59:81.
- [110] Mitchell, G.R., Davis, F.J. ve Legge, C.H., (1988). "The effect of dopant molecules on the molecular order of electrically-conducting films of polypyrrole", Synth. Met., 26:247-257.
- [111] Desilvestro, J., Scheifele, W. ve Hass, O. (1992). "In Situ Determination of Gravimetric and Volumetric Charge Densities of Battery Electrodes: Polyaniline in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes", J. Electrochem. Soc., 139:2727-2736.
- [112] Joo, J.; Epstein, A. (1994). "Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers", J. Appl. Phys. Lett., 65:2278-2780.

- [113] Trivedi, D.C. ve Dhawan, S.K., (1993). "Shielding of electromagnetic interference using polyaniline", *Synth. Met.*, 59:267-272.
- [114] Lu, V.K., Elsenbaumer, R.L. ve Wessling, B., (1995). "Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline", *Synth. Met.*, 71:2163-2166.
- [115] Fahlman, M., Jasty, S. ve Epstein, A.J., (1997). "Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study", *Synth. Met.*, 85:1323-1326.
- [116] Gilchrist, L., (1904). "The Electrolysis of Acid Solutions of Aniline", *J. Phys. Chem.*, 8:539-547.
- [117] Letheby, H., (1862). "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", *J. Chem. Soc.*, 15:161-163.
- [118] Diaz, A.F. ve Logan, J.A., (1980). "Electroactive polyaniline films", *J. Electroanal. Chem.* 111:111-114.
- [119] Huang, W., Humphrey, B.D. ve MacDiarmid, A.G., (1986). "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82:2385-2400.
- [120] Watanabe, A., Mori, K., Iwabuchi, A., Iwasaki, Y. ve Nakamura, Y. (1989). "Electrochemical polymerization of aniline and N-alkylanilines", *Macromolecules*, 22:3521-3525.
- [121] Oyama, N. ve Ohsaka, T., (1987). "Electrochemical properties of the polymer films prepared by electrochemical polymerization of aromatic compounds with amino groups", *Synth. Met.*, 18:375-380.
- [122] Yasui, T., (1935). "Electrolytic Oxidation of Aniline Oil", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 10:305-311.
- [123] Mohilner, D.M., Adams, R.H. ve Argersinger, W.J., (1962). "Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode", *J. Am. Chem. Soc.*, 84:3618-3622.
- [124] Genies, E.M. ve Lapkowski, M., (1987). "Electrochemical in situ epr evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline", *J. Electroanal. Chem.*, 236:199-208.
- [125] Breitenbach, M. ve Heckner, K.H.J., (1971). "Untersuchungen zur Kinetik der anodischen Oxydation von Anilin in Azetonitril an der rotierenden Platinelektrode", *Electroanal. Chem.*, 29:309-323.
- [126] Breitenbach, M. ve Heckner, K.H., (1971). "Untersuchungen zur Kinetik der anodischen Oxidation von Anilin in Azetonitril und Wasser an der rotierenden Scheiben-Ringelektrode", *J. Electroanal. Chem.*, 33:45-60.
- [127] Breitenbach, M. ve Heckner, K.H., (1973). "Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmern auf platin- und kohleelektroden", *J. Electroanal. Chem.*, 43:267-286.
- [128] Travers, J.P., Chroboczek, J., Devreux, F., Genoud, F., Nechtschein, M., Syed, A.A., Genies, E.M., Tsintavis, C., (1985). "Transport and Magnetic Resonance Studies of Polyaniline", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121:195-199.

- [129] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. ve Nechtschein, M., (1988). "The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline", *Synth. Met.*, 24:193-201.
- [130] Moon, D.K., Osakada, K., Maruyama, T. ve Yamamoto, T. (1992). "Preparation of polyaniline by oxidation of aniline using H₂O₂ in the presence of an iron(II) catalyst", *Makromol. Chem.*, 193:1723.
- [131] Inoue, M., Brown, F., Munoz, I.C. ve Munoz, F.O., (1991). "Polymerization of anilines by the use of copper(II) perchlorate as an oxidative coupling agent", *Polymer Bulletin*, 26:403-408.
- [132] Neoh, K.G., Kang, E.T. ve Tan, K.L., (1993). "Evolution of polyaniline structure during synthesis", *Polymer*, 34:3921-3928.
- [133] Kang, E.T., Neoh, K.G., Woo, Y.L., Tan, K.L., Huan, C.H.A., Wee, A.T.S., (1993). "Surface studies of chemically processed polyaniline films", *Synth. Met.*, 53, 333-345.
- [134] Syed, A. ve Dinesan, M.K., (1990). "Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator", *Synth. Met.*, 36:209-215.
- [135] Genies, E. M.; Sayed, A. M.; Tsintavis, C. (1985). "Electrochemical Study of Polyaniline in Aqueous and Organic Medium. Redox and Kinetic Properties.", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121:181-186.
- [136] Armes, S. P. ve Miller, J.F., (1988). "Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate", *Synth. Met.*, 22:385-393.
- [137] Green, A. G. ve Woodhead, A.E., (1910). "Aniline-black and allied compounds. Part I", *J. Chem. Soc.*, 97:2388-2403.
- [138] Green, A. G. ve Woodhead, A.E., (1912). "Aniline-black and allied compounds. Part II", *J. Chem. Soc.*, 101:1117-1123.
- [139] Kang, E.T., Neoh, K.G. ve Tan. K.L., (1989). "ESCA Studies of Protonation in Polyaniline", *Polymer. J.*, 21:873-881.
- [140] Kang, E.T., Neoh, K.G., Khor, S.H., Tan, K.L. ve Tan, B.T.G., (1989). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 695-697.
- [141] Kang, E.T., Neoh, K.G. ve Tan, K.L., (1993). "X-ray photoelectron spectroscopic studies of electroactive polymers", *Adv. Polym. Sci.*, 106:135-190.
- [142] Angelopoulos, M., Ray, A., MacDiarmid, A.G. ve Epstein, A.J., (1987). "Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity", *Synth. Met.*, 21:21.
- [143] Neoh, K.G., Kang, E.T., Khor, S.H. ve Tan, K.L., (1990). "Stability studies of polyaniline", *Polymer Deg. Stab.*, 27:107-117.
- [144] Kulkarni, V.G., Campbell, L.D. ve Mathew, W.R., (1989). "Thermal stability of polyaniline", *Synth. Met.*, 30:321-325.
- [145] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R., (2000). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future", *Adv. Mat.*, 12:481-494.

- [146] Skotheim, T.A., (1986). *Handbook of Conducting Polymers*, 2:79, Marcel Dekker, New York.
- [147] Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M. ve Inganäs, O., (1994). "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue", *Polymer*, 35:1347-1351.
- [148] Jonas, F. ve Morrison, J.T., (1997). "3,4-polyethylenedioxythiophene (PEDT): Conductive coatings technical applications and properties", *Synth. Met.*, 85:1397-1398.
- [149] Jonas, F. ve Heywang, G., (1994). "Technical applications for conductive polymers", *Electrochimica Acta*, 39:1345-1347.
- [150] Sapp, S.A., Sotzing, G.A., Reddinger, J.L. ve Reynolds, J.R., (1996). "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films" *Adv. Mat.*, 8:808-811.
- [151] Chang, Y., Lee, K., Kiebooms, R., Aleshin, A. ve Heeger, A.J., (1999). "Reflectance of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Synth. Met.*, 105:203-206.
- [152] Jonas, F., Krafft, W. ve Muys, B., (1995), "Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties", *Macromol. Symp.*, 100:169-173.
- [153] Yamato, H., Kai, K., Ohwa, M., Asakura, T., Koshiha, T. ve Wernet, W., (1996). "Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties", *Synth. Met.*, 83:125-130.
- [154] Corradi, R. ve Armes, S.P., (1997). "Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Synth. Met.*, 84:453-454.
- [155] Kudoh, Y., Akami, K. ve Matsuya, Y., (1998). "Chemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene using an aqueous medium containing an anionic surfactant", *Synth. Met.* 98:65-70.
- [156] De Leeuw, D.M., Kraakman, P.A., Bongaerts, P.F.G., Mutsaers, C.M.J. ve Klaassen, D.B.M., (1994). "Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators", *Synth. Met.*, 66:263-273.
- [157] Kirchmeyer, S. ve Reuter, K.J., (2005). "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Mater. Chem.*, 15:2077-2088.
- [158] Groenendaal, L., Louwet, F., Adriaensens, P., Carleer, R., Vanderzande, D. ve Gelan, J., (2002). "Novel thiophenes and method for polymerization of said thiophenes", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 86:52.
- [159] Reuter, K., Nikanorov, V.A. ve Bazhenov, V.M., (2002). Alkylendioxythiophen-Dimere und Trimere, EP 1 375 560 (Heraeus Clevios GmbH), Prior: 2002-06-28.
- [160] Reuter, K., (2002). "Derivatives of 2,2'-Di (3,4-alkylendioxythiophen) their preparation and use", EP 1 428 827 A1 (Heraeus Precious Metals GmbH), Prior: 2002-12-10.
- [161] Kiebooms, R., Aleshin, A., Hutchison, K. ve Wudl, F., (1997). "Thermal and Electromagnetic Behavior of Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films", *J. Phys. Chem. B.*, 101:11037-11039.

- [162] Granström, M. ve Inganäs, O., (1995). "Electrically conductive polymer fibres with mesoscopic diameters: 1. Studies of structure and electrical properties", *Polymer*, 36:2867-2872.
- [163] Xing, K.Z., Fahlman, M., Chen, X.W., Inganäs, O. ve Salaneck, W.R., (1997). "The electronic structure of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): studied by XPS and UPS", *Synth. Met.*, 89:161-165.
- [164] Rannou, P. ve Nechtschein, M., (1999). "Ageing of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Kinetics of conductivity decay and lifespan", *Synth. Met.*, 101:474.
- [165] Winter, I., Reese, C., Hormes, J., Heywang, G. ve Jonas, F., (1995). "The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy", *Chem. Phys.*, 194:207-213.
- [166] Hotta, S., Rughooputh, S.D.D.V., Heeger, A.J. ve Wudl, F., (1987). "Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes)", *Macromolecules*, 20:212-215.
- [167] Elsenbaumer, R.L., Jen, K.Y. ve Oboodi, R., (1986). "Processible and environmentally stable conducting polymers", *Synth. Met.*, 15:169-174.
- [168] Fukuda, M., Sawada, K. ve Yoshino, K.J., (1993). "Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics", *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31:2465-2471.
- [169] Levesque, I. ve Leclerc, M., (1996). "Ionochromic and Thermo-chromic Phenomena in a Regioregular Polythiophene Derivative Bearing Oligo(oxyethylene) Side Chains", *Chem. Mater.*, 8:2843-2849.
- [170] Patil, A.O., Ikenoue, Y., Wudl, F. ve Heeger, A.J., (1987). "Water soluble conducting polymers", *J. Amer. Chem. Soc.*, 109:1858-1859.
- [171] Stéphan, O., Schottland, P., Le Gall, P.Y. ve Chevrot, C., (1998). "New cation-exchange material based on a sulfonated 3,4-ethylenedioxythiophene monomer", *J. Chim. Phys.*, 95:1168-1171.
- [172] Anad, J., Palaniappan, S. ve Sathyanarayana, D.N., (1998). "Conducting polyaniline blends and composites", *Prog. Polym. Sci.*, 23:993-1018.
- [173] Gangopadhyay, R. ve De, A., (2000). "Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview", *Chem. Mater.*, 12:608-622.
- [174] Liebig, J., (1834). *Ann. Chem.*, 11:139.
- [175] Rose, H., (1834). *Ann. Chem.*, 11:131.
- [176] Gerhardt, C., (1846). *Ann. Chim. Phys.*, 18(3):188.
- [177] Laurent, A., (1850). *Comptes Rend. Acad. Sci.*, 31:356.
- [178] Gladstone, J. H. ve Holmes, J.D., (1864). "XXVII. On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition" *J. Chem. Soc.*, 17:225-237.
- [179] Wichelhaus, H., (1870). *Chem. Ber.*, 163.
- [180] Stokes, H.N., (1895). *Amer. Chem. J.*, 17:275.
- [181] Stokes, H.N., (1896). *Amer. Chem. J.*, 18:629.
- [182] Stokes, H.N., (1895). *Chem. Ber.*, 28:437.

- [183] Stokes, H.N., (1897). *Amer. Chem. J.*, 19:782.
- [184] Meyer, K.H., Lotmar, W. ve Pankow, G. W., (1936), "Sur le chlorure de polyphosphonitrile, caoutchouc inorganique", *Helv. Chim. Acta*, 19:930-948.
- [185] Allcock, H.R. ve Kugel, R.L., (1965). "Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles", *J. Am. Chem. Soc.*, 87:4216-4217.
- [186] Allcock, H.R., Kugel, R.L. ve Valan, K.J., (1966). "Phosphonitrilic Compounds. VI. High Molecular Weight Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes)", *Inorg. Chem.*, 5:1709-1715.
- [187] Allcock, H.R. ve Kugel, R.L., (1966). "Phosphonitrilic Compounds. VII. High Molecular Weight Poly(diaminophosphazenes)", *Inorg. Chem.*, 5:1716-1718.
- [188] Allcock H.R. ve Mack, D.R., (1970). "High molecular weight poly(diaminophosphazenes) with mixed substituents", *J. Chem. Soc. D: Chemical Communications*, 0:685.
- [189] Manners, I., Riding, G.H., Dodge, J.A. ve Allcock, H.R., (1989). "Role of ring strain and steric hindrance in a new method for the synthesis of macrocyclic and high-polymeric phosphazenes." *J. Am. Chem. Soc.*, 111:3067-3069.
- [190] Allcock, H.R. ve Turner, M.L., (1993). "Ring expansion and polymerization of transannular bridged cyclotriphosphazenes and their spirocyclic analogs", *Macromolecules*, 26:3-10.
- [191] Allcock, H.R., (2004). "Development of new polymers", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 179:661-671.
- [192] Allcock, H.R. ve Chu, C.T.W., (1979). "Reaction of Phenyllithium with Poly(dichlorophosphazene)" *Macromolecules*, 12:551-555.
- [193] Allcock, H.R. ve Patterson, D.B., (1977). "Phosphorus-nitrogen compounds. 27. Ring-ring and ring-chain equilibration of dimethylphosphazenes. Relation to phosphazene polymerization", *Inorg. Chem.*, 16:197-200.
- [194] Evans, T.L. ve Allcock, H.R., (1981). "Poly(difluorophosphazene): A New Intermediate for the Synthesis of Poly(organophosphazenes)", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16:409-423.
- [195] Allen, G., Lewis, C.J. v Todd, S.M., (1970). "Polyphosphazenes: Part 1 synthesis", *Polymer*, 11:31-43.
- [196] Kireev, V.V., Lomonosov, A.V., Skorovarov, D.I. ve Filippov, E.A., (1973). U.S.S.R. Patent SU 385980.
- [197] Kinoshita, T., Ogata, Y., Nishiuchi, K. ve Masuda, S., (1980). Japanese Patent 80/25475.
- [198] Hornbaker, E.D. ve Li, H.M., (1980). U.S. Patent 935629.
- [199] De Jaeger, R., Helioui, M. ve Puskaric, E., (1983). U.S. Patent 4,377,558.
- [200] Helioui, M., De Jaeger, R., Puskaric, E. ve Heubel J., (1982). "Nouvelle préparation de polychlorophosphazènes linéaires", *J. Macromol. Chem.*, 183:1137-1143.

- [201] De Jaeger, R. ve Potin, Ph., (1993). "Polydichlorophosphazene from N-Dichlorophosphoryl- P-Trichloromonophosphazene", *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 76:223-226.
- [202] De Jaeger, R., (2003). *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, Gleria, M., De Jaeger, R., NOVA Science Publishers, Hauppauge, NY.
- [203] Honeyman, C. H., Manners, I., Morrissey, C.T. ve Allcock, H.R., (1995). "Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control", *J. Am. Chem. Soc.*, 117:7035-7036.
- [204] Allcock, HR., Crane, C.A., Morrissey, C. T.; Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H. ve Manners, I., (1996). "Living Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights", *Macromolecules*, 29:7740-7747.
- [205] Allcock, H.R., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H. ve Manners, I., (1997). "Ambient-Temperature Direct Synthesis of Poly(organo-phosphazenes) via the "Living" Cationic Polymerization of Organo-Substituted Phosphoranimines", *Macromolecules*, 30:50-56.
- [206] Allcock, H.R., Reeves, S.D., de Denus, C.R. ve Crane, C.K., (2001). "Influence of Reaction Parameters on the Living Cationic Polymerization of Phosphoranimines to Polyphosphazenes", *Macromolecules*, 34:748-754.
- [207] Allcock, H.R., Reeves, S.D., Nelson, J.M., Crane, C.A. ve Manners, I., (1997). "Polyphosphazene Block Copolymers via the Controlled Cationic, Ambient Temperature Polymerization of Phosphoranimines", *Macromolecules*, 30:2213-2215.
- [208] Chang, Y., Lee, S.C., Kim, K.T., Kim, C., Reeves, S.D. ve Allcock, H.R., (2001). "Synthesis and Micellar Characterization of an Amphiphilic Diblock Copolyphosphazene", *Macromolecules*, 34:269-274.
- [209] Flindt, E.P. ve Rose, H.Z., (1977). "Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. I. Eine neue Methode zur Darstellung von Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazenen]", *Anorg. Allg. Chem.*, 428:204-208.
- [210] Flindt, E.P., Rose, H. ve Marsmann, H.C.Z., (1977). "Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. II. Synthese N-silylierter Phosphinimine", *Anorg. Allg. Chem.*, 430:155-160.
- [211] Montague, R.A. ve Matyjaszewski, K., (1990). "Synthesis of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] under mild conditions using a fluoride initiator", *J. Am. Chem. Soc.*, 112:6721-6723.
- [212] Matyjaszewski, K., Moore, M.M. ve White, M.L., (1993). "Synthesis of polyphosphazene block copolymers bearing alkoxyethoxy and trifluoroethoxy groups", *Macromolecules*, 26:6741-6748.
- [213] Matyjaszewski, K., Lindenberg, M.S., Moore, M.M. ve White, M.L., (1994). "Synthesis of polyphosphazenes bearing alkoxyethoxy and trifluoroethoxy groups", *J. Polym. Sci.: Part A Polymer Chemistry*, 32:465-473.
- [214] Wisian-Neilson, P. ve Neilson, R.H., (1980). "Poly(dimethylphosphazene), (Me₂PN)_n", *J. Am. Chem. Soc.*, 102:2848-2849.

- [215] Neilson, R.H., Wisian-Neilson, P., (1981). "Synthesis of Poly(dialkylphosphazenes) from N-Silylphosphinimines", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16:425-439.
- [216] Neilson, R.H., Hani, R., Wisian-Neilson, P., Meister, J.J., Roy, A.K. ve Hagnauer, G., (1987). "Synthesis and characterization of poly(alkyl/arylphosphazenes)", *Macromolecules*, 20:910-916.
- [217] Neilson, R.H. ve Wisian-Neilson, P., (1988). "Poly(alkyl/arylphosphazenes) and their precursors", *Chem. Rev.*, 88:541-562.
- [218] Allcock, H.R., (2003). *Chemistry and applications of polyphosphazenes*, 725, Wiley Interscience, New York.
- [219] Nelson, J.M, Allcock, H.R. ve Manners, I., (1997). "Cationic homo and copolymerization of fluorophosphoranimes as an ambient temperature synthetic route to poly(fluorophosphazenes), $[N=PF(R)]_n$, with controlled architectures", *Macromolecules*, 30:3191-3196.
- [220] Nelson, J.M., Primrose, A.P., Hartle, T.J., Allcock, H.R. ve Manners I., (1998). "Synthesis of the first organic polymer/polyphosphazene block copolymers: ambient temperature synthesis of triblock poly(phosphazene- ethyleneoxide) copolymers", *Macromolecules*. 31:947-949.
- [221] Allcock, H.R., Nelson, J.M., Prange, R., Crane, C.A. ve de Denus, C.R., (1999). "Synthesis of telechelic polyphosphazenes via the ambient temperature living cationic polymerization of amino phosphoranimes", *Macromolecules*, 32:5736-5743.
- [222] Prange, R. ve Allcock, H.R., (1999). "Telechelic syntheses of the first phosphazene siloxane block copolymers", *Macromolecules*, 32:6390-6392.
- [223] Allcock, H.R., de Denus, C.R., Prange, R. ve Nelson, J.M., (1999). "Synthesis of between polymerization and initiator/terminator properties", *Macromolecules*, 32:7999-8004.
- [224] Allcock, H.R., Reeves, S.D., Nelson, J.M. ve Manners, I., (2000). "Synthesis and characterization of phosphazene di- and tri-block copolymers via the controlled cationic, ambient temperature polymerization of phosphorinimes", *Macromolecules*, 33:3999-4007.
- [225] Chang, Y., Lee, S.C., Kim, C., Reeves, S.D. ve Allcock, H.R., (2001). "Synthesis and micellar characterization of an amphiphilic diblock copolyphosphazene", *Macromolecules*, 34:269-274.
- [226] Prange, R., Reeves, S.D. ve Allcock, H.R., (2000). "Polyphosphazene-polystyrene copolymers: block and graft copolymers from polyphosphazene and polystyrene macromonomers", *Macromolecules*, 33:5763-5765.
- [227] Allcock, H.R., Prange, R. ve Hartle, T.J., (2001). "Poly(phosphazene-ethyleneoxide) di- and triblock copolymers as solid polymer electrolytes", *Macromolecules*, 34:5463-5470.
- [228] Allcock, H.R. ve Prange, R., (2001). "Properties of poly(phosphazene-siloxane) block copolymers synthesized via telechelic polyphosphazenes and polysiloxanes", *Macromolecules*, 34:6858-6865.

- [229] Allcock, H.R., (2004). Ambient temperature cationic condensation of polyphosphazenes. In: Gleria, M.; De Jaeger, R., editors. Polyphosphazenes: a worldwide insight, NOVA Science Publishers, Chapter 3, 49-67.
- [230] Chang, Y., Prange, R., Allcock, H.R., Lee, S.C. ve Kim, C., (2002). "Amphiphilic poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]-poly(ethyleneoxide) block copolymers: synthesis and micellar characteristics", *Macromolecules*, 35:8556-8559.
- [231] Chang, Y., Powell, E., Allcock, H.R., Park, S.M. ve Kim, C., (2003). "Temperature dependent self-organization of phosphazene block copolymers", *ACS Div. Polym Chem.*, 44:922-923.
- [232] Allcock, H.R., Powell, E.S., Maher, A.E. ve Berda, E.B., (2004). "Poly(methylmethacrylate)-graft-poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] copolymers: synthesis, characterization, and effects of polyphosphazene incorporation", *Macromolecules*, 37:5824-5829.
- [233] Chang, Y., Powell, E.S. ve Allcock, H.R., (2005). "Environmentally-responsive micelles from polystyrene-poly[bis(potassium carboxylatophenoxy) phosphazene] block copolymers", *J. Polym Sci.*, 43:2912-2920.
- [234] Allcock, H.R., Powell, E.S., Chang, Y. ve Kim, C., (2004). "Synthesis and micellar behavior of amphiphilic polystyrene poly[bis(methoxyethoxyethoxy)-phosphazene] block copolymers", *Macromolecules*, 37:7163-7167.
- [235] Allcock, H. R., Cho, S.Y. ve Steely, L.B., (2006). "New amphiphilic poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]/poly(propylene-glycol) triblock copolymers: synthesis and micellar characteristics", *Macromolecules*, 39:8334-8338.
- [236] Cho, S.Y. ve Allcock, H.R., (2007). "Dendrimers derived from polyphosphazene-poly(propyleneimine) systems: encapsulation and triggered release of hydrophobic guest molecules", *Macromolecules*, 40:3115-3121.
- [237] Allcock, H.R., Laredo, W.R., de Denu, C.R. ve Taylor, J. P., (1999). "Ring-opening metathesis polymerization of phosphazene-functionalized norbornenes", *Macromolecules*, 32:7719-7725.
- [238] Allcock, H.R., Laredo, W.R., Kellam, E.C. ve Morford, R.V., (2001). "Polynorbornenes bearing pendent cyclotriphosphazenes with oligoethyleneoxy side groups: behavior as solid polymer electrolytes", *Macromolecules*, 34:787-794.
- [239] Allcock, H.R., Laredo, W.R. ve Morford, R.V., (2001). "Polymer electrolytes derived from polynorbornenes with pendent cyclophosphazenes: poly(ethylene glycol) methyl ether derivatives", *Solid State Ionics*, 139:27-36.
- [240] Allcock, H.R., de Denu, C.R., Prange, R. ve Laredo, W.R., (2001). "Synthesis of norbornenyl telechelic polyphosphazenes and ring-opening metathesis polymerization of (ROMP) reaction", *Macromolecules*, 34:2757-2765.
- [241] Allcock, H.R., Bender, J.D., Morford, R.V. ve Berda, E.B., (2003). "Synthesis and characterization of novel solid polymer electrolytes based on poly(7-oxanonorbornenes) with pendent oligoethyleneoxy)-functionalized cyclotriphosphazenes", *Macromolecules*, 36:3563-3569.
- [242] Stone, D.A., Welna, D.T. ve Allcock, H.R., (2004). "Synthesis of amphiphilic copolymers containing pendent substituted cyclotriphosphazene via ring-opening

- metathesis polymerization”, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 45:696-697.
- [243] Welna, D.T., Stone, D.A. ve Allcock, H.R., (2005). “Synthesis of cyclotriphosphazene functionalized polyoctenamers via ring opening metathesis polymerization of hydrophilic and hydrophobic monomers”, *Polym. Prepr. ACS Div Polym Chem.*, 46:1055-1056.
- [244] Welna, D.T., Wei, X., Bender, J.D., Krogman, N.R., Sneddon, L.G. ve Allcock, H.R., (2005). “Electrostatic spinning, pyrolysis, and characterization of boron carbide nanofibers prepared from poly(norbornenyldecacarborane)– a polymerization ceramic precursor”, *Mater. Res. Soc. Symp.*, 48.FF6.13.1-6.
- [245] Allcock, H.R. Welna, D.T. ve Stone, D.A., (2005). “Synthesis of pendent functionalized-cyclotriphosphazene polyoctenamers: amphiphilic lithium-ion conductive materials”, *Macromolecules*, 38:10406-10412.
- [246] Stone, D.A. ve Allcock, H.R., (2006). “A new polymeric intermediate for the synthesis of hybrid inorganic–organic polymers”, *Macromolecules*, 39:4935-4937.
- [247] Welna, D.T., Stone, D.A. ve Allcock, H.R., (2006). “Lithium ion conductive polymers as prospective membranes in lithium–seawater batteries”, *Chem. Mater.*, 18:4486-4492.
- [248] Stone, D.A., Welna, D.T. ve Allcock, H.R., (2007). “Synthesis and characterization of lithium ion conductive membranes with low water permeation”, *Chem. Mater.*, 19:2473-2482.
- [249] Allcock, H.R., Hartle, T.J., Taylor, J.P. ve Sunderland, N.J., (2001). “Organic Polymers with Cyclophosphazene Side Groups: Influence of the Phosphazene on Physical Properties and Thermolysis”, *Macromolecules*, 34:3896-3904.
- [250] Allcock, H.R., McIntosh, M.B. ve Hartle, T.J., (1999). “Azido phosphazenes as functionalized intermediates”, *Inorg. Chem.*, 38:5535-5544.
- [251] Hartle, T.J., Sunderland, N.J., McIntosh, M.B. ve Allcock, H.R., (2000). “Phosphinimine modification of organic polymers”, *Macromolecules*, 33:4307-4309.
- [252] Allcock, H.R. ve Kellam, E.C., (2002). “Incorporation of cyclic phosphazene trimers into saturated and unsaturated ethylene-like polymer backbones”, *Macromolecules*, 35:40-47.
- [253] Allcock, H.R. Chang, Y. ve Stone, D.A., (2006). “Control of the conjugation length and solubility in electroluminescent polymers”, *J. Polym. Sci.*, 44:69-76.
- [254] Allcock, H.R., (2003). *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, 350-396, Wiley-Interscience, New York.
- [255] Gleria, M., Bolognesi, A., Porzio, W., Catellani, M., Destri, S. ve Audisio, G., (1987). “Grafting reactions onto poly(organophosphazenes). I. The case of poly[bis(4-isopropylphenoxy) phosphazene-g-polystyrene copolymers”, *Macromolecules*, 20: 469-473.
- [256] Sperling, L.H., (1981). *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. Plenum Press, New York.

- [257] Singler, R.E., Schneider, N.S. ve Hagnauer, G.L., (1975). "Polyphosphazenes: Synthesis-properties-applications", *Polym. Eng. Sci.*, 15:321-338.
- [258] Allcock, H.R., Connolly, M.S., John, T.S. ve Al-Shali, S., (1988). "Effects of organic side group structures on the properties of poly(organophosphazenes)", *Macromolecules*, 21:323-334.
- [259] Allcock, H.R., Allen, R.W. ve O'Brien, J.P., (1977). "Phosphorus-nitrogen compounds. 30. Synthesis of platinum derivatives of polymeric and cyclic phosphazenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 99:3984-3987.
- [260] Çelebi, E.B. ve Hacivelioglu, F., (2017). "Preparation of Sulfonic Acid Functional Proton Conducting Phosphazenes by Covalent Protection", *Polym. Chem.*, 8:3022-3033.
- [261] Blonsky, P.M., Shriver, D.F., Austin, P.E. ve Allcock, H.R., (1984). "Polyphosphazene solid electrolytes", *J. Am. Chem. Soc.*, 106:6854-6855.
- [262] Allcock, H.R., Austin, P.E., Neenan, T.X., Sisko, J.T., Blonsky, P.M., Shriver, D.F., (1986). "Polyphosphazenes with etheric side groups: prospective biomedical and solid electrolyte polymers", *Macromolecules*, 19:1508-1512.
- [263] Bennett, J.L., Dembek, A.A., Allcock, H.R., Heyen, B.J. ve Shriver, D.F., (1989). "Radiation crosslinking of poly[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)] phosphazene: effect on solid state ionic conductivity", *Chem. Mater.*, 1:14,16.
- [264] Allcock, H.R., Ravikiran, R. ve O'Connor, S.J.M., (1997). "Effect of oligoethyleneoxy -cyclotriphosphazenes, tetraglyme, and other small molecules on the ionic conductivity of the poly[methoxyethoxyethoxy]phosphazene] meep)/lithium triflate system", *Macromolecules*, 30:3184-3190.
- [265] Allcock, H.R., Olmeijer, D.L. ve O'Connor, S.J.M., (1998). "Cation complexation and conductivity in crown ether bearing polyphosphazenes", *Macromolecules*, 31:753-759.
- [266] Allcock, H.R., Sunderland, N.J., Ravikiran, R. ve Nelson, J.M., (1998). "Polyphosphazenes with novel architectures: influence on physical properties and behavior as solid polymer electrolytes", *Macromolecules*, 31:8026-8035.
- [267] Morford, R.V., Kellam, E.C., Hofmann, M.A., Baldwin, R. ve Allcock, H.R., (2000). "A fire-resistant organophosphorus gel polymer additive for use in rechargeable lithium ion batteries", *Solid State Ionics*, 133:171-177.
- [268] Allcock, H.R., Kellam, E.C. ve Morford, R.V., (2001). "Gel electrolytes from cosubstituted oligoethyleneoxy/trifluoroethoxy linear polyphosphazenes", *Solid State Ionics*, 143:297-308.
- [269] York, S., Kellam, E.C., Allcock, H.R. ve Frech, R.A., (2001). "Vibrational spectroscopic study of lithium triflate in polyphosphazenes with linear oligoethyleneoxy side chains of different lengths", *Electrochim Acta*, 46:1553-1557.
- [270] Gao, L., Macdonald, D.D., Urquidi-Macdonald, M., Olmeijer, D. ve Allcock, H.R., (2002). "Charge cycling and impedance characterization of a polyphosphazene solid polymer electrolyte–manganese (IV) oxide intercalation cathode", *Electrochim Acta*, 47:3863-3872.

- [271] Frech, R., York, S., Allcock, H.R. ve Kellam, E.C., (2004). "Ionic transport in polymer electrolytes: the essential role of associated ionic species", *Macromolecules*, 23:8699-8702.
- [272] Allcock, H.R., Welna, D.T. ve Maher, A.E., (2006). "Single ion conductors: polyphosphazenes with sulfonimide functional groups", *Solid State Ionics*, 177:741-747.
- [273] Allcock, H.R., Chang, Y. ve Welna, D.T., (2006). "Ionic conductivity of covalently interconnected polyphosphazene-silicate hybrid networks", *Solid State Ionics*, 177:569-572.
- [274] Morford, R.V., Welna, D.T., Kellam, C.E., Hofmann, M.A. ve Allcock, H.R., (2006). "A phosphate additive for poly(ethylene oxide)-based gel polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, 177:721-726.
- [275] Conner, D.A., Welna, D.T., Chang, Y. ve Allcock, H.R., (2007). "Influence of terminal phenyl groups on the side chains of phosphazene polymers: structure-property relationships and polymer electrolyte behavior", *Macromolecules*, 40:322-328.
- [276] Klein, R., Welna, D.T., Weikel, A., Allcock, H.R. ve Runt, J., (2007). "Counterion effects on ion mobility ion concentration of doped polyphosphazenes and polyphosphazene ionomers", *Macromolecules*, 40:3990-3995.
- [277] Tang, H. ve Pintauro, P.N., (2000). "Polyphosphazene membranes. IV. Polymer morphology and proton conductivity in sulfonated poly[bis(3-methylphenoxy)phosphazene] films", *J. Appl. Polym. Sci.*, 79:49-59.
- [278] Zhou, X.Y., Hofmann, M.A., Weston, J.A., Chalkova, E., Allcock, H.R. ve Lvov, S.N., (2001). "High temperature methanol crossover in proton-conducting polyphosphazene membranes", *Proc. Electrochem. Soc.*, 0:34-41.
- [279] Fedkin, M.V., Zhou, X.Y., Hofmann, M.A., Chalkova, E., Weston, J.A., Allcock, H.R. ve Lvov, S.N., (2002). "Evaluation of methanol crossover in protonconducting polyphosphazene membranes", *Mater. Lett.*, 52:192-196.
- [280] Allcock, H.R., Hofmann, M.A., Ambler, C.M., Lvov, S.N., Zhou, X.Y., Chalkova, E. ve Weston, J., (2002). "Phenyl phosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes] as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, 201:47-54.
- [281] Hofmann, M.A., Ambler, C.M., Maher, A.E., Chalkova, E., Zhou, X.Y., Lvov, S.N. ve Allcock, H.R., (2002). "Synthesis of polyphosphazenes with sulfonimide side groups", *Macromolecules*, 35:6490-6493.
- [282] Allcock, H.R., Hofmann, M.A., Ambler, C.M. ve Morford, R.V., (2002). "Phenylphosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes]", *Macromolecules*, 35:3483-3489.
- [283] Zhou, X., Weston, J., Chalkova, E., Hofmann, M.A., Ambler, C.M., Allcock, H.R. ve Lvov, S.N., (2003). "High temperature transport properties of polyphosphazene membranes for direct methanol fuel cells", *Electrochim. Acta*, 48:2173-2180.
- [284] Allcock, H.R., Hofmann, M.A., Ambler, C.M., Maher, A.E., Wood, R.M. ve Lvov, S., (2003). "New fuel cell membranes based on an inorganic-organic

- polymer platform”, 132, Polymers for advanced technology conf., Fort Lauderdale, Florida.
- [285] Allcock, H.R. ve Wood, R.M., (2006). “Design and Synthesis of ion-conductive polyphosphazenes for fuel cell applications: review”, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 44:2358-2368.
- [286] Chiu, W.W., Travas-Sejdic, J., Cooney, R.P. ve Bowmaker, G.A., (2005). “Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Synthetic Metals*, 155:80-88.
- [287] Kudoh, Y, (1996). “Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant”, *Synthetic Metals* 79:17-22.
- [288] Shao, M., Youjun, H., Kunlun, H., Rouleau, C.M., Geohegan, D.B. ve Xiao, K., (2013). “A water-soluble polythiophene for organic field-effect transistors”, *Polym. Chem.*, 4:5270-5274.
- [289] Bora, C., Pegu, R., Saikia, B.J. ve Dolui, S.K., (2014). “Synthesis of polythiophene/graphene oxide composites by interfacial polymerization and evaluation of their electrical and electrochemical properties”, *Polym.Int.*, 63:2061-2067.
- [290] Shiigi, H., Kishimoto, M., Yakabe, H., Deore, B. ve Nagaoka T., (2002). “Highly Selective Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Colloids: One-Step Preparation Technique”, *Analytical Sciences*, 18:41-44.
- [291] Chitte, H.K., Bhat, N.V., Walunj, V.E. ve Shinde, G.N., (2011). “Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride (FeCl_3) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors”, *Journal of Sensor Technology*, 1:47-56.
- [292] Ströker, T., Köhler, A. ve Moos R., (2012). “Why Does the Electrical Conductivity in PEDOT:PSS Decrease with PSS Content? A Study Combining Thermoelectric Measurements with Impedance Spectroscopy”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50:976-983.
- [293] Woo, J.B., Keon, H.K, ve Won, H.J., (2005). “A Water-Soluble and Self-Doped Conducting Polypyrrole Graft Copolymer”, *Macromolecules*, 38:1044-1047.
- [294] Çelebi, E.B., Demirhan, N. ve Hacıvelioğlu, F., (2018). “A novel water-soluble and self-doped conducting hybrid copolymer: poly(4-oxybenzenesulfonic acid)phosphazene-g-poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *J. Mater. Chem. C*, 6:2672-2677.
- [295] Hacıvelioğlu, F., Kılıç, N., Çelebi, E.B., Yeşilot, S., (2016). “In situ preparation and properties of sulfonic and phosphonic acid substituted polyphosphazene/polyaniline composites”, *Polymer*, 96:112-120.
- [296] Haddon, R.C., Stein, S.M., Chichester-Hicks, S.V., Marshall, J.H., Kaplan, M.L., Hellman, M.Y. ve Bowmer, T.N., (1987). “Polybis (pyrrolyl) phosphazene”, *Mater. Res. Bull.*, 22:117-120.
- [297] Allcock, H.R. ve Dodge, J.A., (1992). “Polyphosphazenes bearing polymerizable pyrrole, thiophene, and furan side groups: synthesis and chemical oxidation”, *Chem. Mater.*, 4:780-788.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif Büşra ÇELEBİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.05.1988, Oltu
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : bsracelebi@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	GebzeYüksek Teknoloji Enstitüsü	2013
Lisans	Kimya	Selçuk Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Neşet Yalçın Lisesi	2004

YAYINLARI

Makale

1. Çelebi, E.B., Demirhan, N. ve Haciveliöğlu, F., (2018). "A novel water-soluble and self-doped conducting hybrid copolymer: poly(4-oxybenzenesulfonic acid)phosphazene-g-poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", J. Mater. Chem. C, 6:2672-2677.
2. Çelebi, E.B. ve Haciveliöğlu, F., (2017). "Preparation of sulfonic acid functional proton conducting phosphazenes by covalent protection", Polymer Chemistry, 8:3022-3033.
3. Haciveliöğlu, F., Kılıç, N., Çelebi, E.B. ve Yeşilot S., (2016). "In situ preparation and properties of sulfonic and phosphonic acid substituted polyphosphazene/polyaniline composites", Polymer, 96:112-120.

Bildiri

1. E.B. Çelebi, F. Haciveliöğlu. "Polybis(phenoxy sulfonic acid)phosphazene, PEDOT Conductive Composites", 20. Frühjahrssymposium, 2018, Konstanz, Germany.
2. E.B. Çelebi, N. Demirhan, F. Haciveliöğlu, "Novel water-soluble and self-doped PEDOT copolymer", 4th EuSIPs, 2018, Zagreb, Croatia.
3. E.B. Çelebi, G. Sayan, F. Haciveliöğlu. "Stable Nitroxide Radical Containing Phosphazenes as Electrolyte for Dye Synthesized Solar Cells", 3rd EuSIPs, 2016, Porto, Portugal.
4. E.B. Çelebi, G. Sayan, F. Haciveliöğlu. "An Alternative Doping Ionomer for π -Conjugated Polymers; Polybis (phenoxy sulfonic acid) phosphazene and PEDOT Conductive Composites", 3rd EuSIPs, 2016, Porto, Portugal.
5. E.B. Çelebi, F. Haciveliöğlu, "Preparation of PEDOT-Polyphosphazene Conducting Composites", 2nd EuSIPs, 2015, Uppsala, Sweden.
6. N. Kılıç, E.B. Çelebi, F. Haciveliöğlu, Serkan Yesilot, Adem Kılıç, "Preparation of conducting PANI Graft Polymers", The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS14), 2015, Regensburg, Germany.
7. E.B. Çelebi, F. Haciveliöğlu, S. Yeşilot, A. Kılıç, "Polyphosphazenes as Proton Conducting Membranes For Fuel-Cells", 1st EuSIPs, 2014, Maribor, Slovenia.
8. E.B. Çelebi, N. Kılıç, F. Haciveliöğlu, S. Yeşilot, A. Kılıç, "In Situ Preparation of Pani/Polyphosphazene Conducting Polymer Composites", 1st EuSIPs, 2014, Maribor, Slovenia.
9. E.B. Çelebi, F. Haciveliöğlu, S. Çelik, A. Bozkurt, S. Yeşilot, A. Kılıç, "Synthesis and characterisation of Azol and Acid Substituted polyaryloxy phosphazenes and investigation of their proton conductivity properties", P190, 4th National Chemistry Congress, 2013, Tokat, Turkie.
10. E.B. Çelebi, Ö.F. Çiftbudak, S. Yeşilot, B. Çoşut, F. Haciveliöğlu, A. Kılıç, "Synthesis and investigation of thermal and photophysical properties of Conjugated Pyren derivatives of Dendrimeric phosphazenes", 4th National Chmistry Congress, 2013, Tokat, Turkie.

11. F. Haciveliolu, Ö.M. Gırgıç, H.A. Alıdağı, E.B. Çelebi, S.Ü. Çelik, A. Bozkurt, A. Kılıç, S. Yeşilot, “Polyphosphazene Membranes for Fuel cells”, 1st Organic Chemistry Congress, 2013, Sakarya, Turkie.

12. E.B. Çelebi, S. Yeşilot, B. Coşut, F. Haciveliolu, A. Kılıç, “Synthesis and investigation of thermal and photophysical properties of Naphoxy-dipyrene substituted phosphazene”, 29th National Chemistry Congress, 289 pp., 2012, Muğla, Turkie.

Proje

1. Synthesis, characterization and investigation of surface and electrical conductivity of polythiophen, polypyrrole and polyaniline graft polyphosphazenes (Araştırmacı-tamamlandı, EuSIPs, COST-CM1302).

2. Synthesis and investigation of thermal and photophysical properties of Phosphazene Core Pyrene Dendrimers (Araştırmacı-tamamlandı).

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Bursu (Mart 2015-Mart 2018)