

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(*m*-FENİLENDİAMİN-ko-*m*-AMİNOBENZOİK ASİT)
KOPOLİMERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat DİKMEN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

TEMMUZ 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(*m*-FENİLENDİAMİN-ko-*m*-AMİNOBENZOİK ASİT)
KOPOLİMERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat DİKMEN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN

TEMMUZ 2024

Murat DİKMEN tarafından hazırlanan “POLİ(m-FENİLENDİAMİN-ko-m-AMİNOBENZOİK ASİT) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 29.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Mustafa GÜLEREN (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “POLİ(*m*-FENİLENDİAMİN-ko-*m*-AMİNOBENZOİK ASİT) KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(29 / 07 / 2024).

(İmza)

Murat DİKMEN



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez sürecim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, desteklerini sunan, eksik kaldığım zamanlarda anlayış gösteren danışman hocam Prof. Dr. Mustafa Gülfen'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda her zaman danışabildiğim değerli hocalarım Prof. Dr. Uğursoy Olgun ve Prof. Dr. Abdil Özdemir'e teşekkür ederim. Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet Nebioğlu'na ve tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2023-19-43-52). Desteklerinden dolayı Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına teşekkür ederim.

Murat DİKMEN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1.Poli(fenilendiamin) Polimerler	1
1.2.Poli(aminobenzoik asit) Polimerler	3
1.3. <i>m</i> -Fenilendiamin ve <i>m</i> -Aminobenzoik Asit Kopolimerleri ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	4
2. MATERYAL VE YÖNTEM	7
2.1. Materyaller	7
2.2. Polimerlerin Sentezi	7
2.2.1. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit) homopolimeri sentezi	7
2.2.2. Poli(<i>m</i> -fenilendiamin) homopolimeri sentezi	8
2.2.3. Poli(<i>m</i> -fenilendiamin-ko- <i>m</i> -aminobenzoik asit) kopolimeri sentezi	8
2.3. FT-IR Ölçümleri	9
2.4. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Ölçümleri	9
2.5. UV-Gör. Bölge Floresans Emisyon Ölçümleri	9
2.6. FE-SEM Ölçümleri	10
2.7. XRD Ölçümleri	10
2.8. MALDI-TOF-MS Ölçümleri	10
3. DENEYSEL BULGULAR	11
3.1. Polimerlerin Sentezi	11
3.2. FT-IR Spektroskopisi	12
3.3. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi	14
3.4. Optik Bant Aralığı Enerjileri	17
3.5. Floresans Emisyon Spektroskopisi	18
3.6. Fe(III), Cu(II) ve I ₂ Doplanması ve Bağlanması	20
3.7. FE-SEM Analizi	23
3.8. XRD Analizi	24
3.9. MALDI-TOF-MS Analizi	25
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	27
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ	35



KISALTMALAR

APS	: Amonyum persülfat
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksid
EDTA	: Etilendiamintetraasetat
FE-SEM	: Alan etkili taramalı elektron mikroskopisi
FL	: Floresans
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MALDI-TOF-MS	: Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon - uçuş zamanlı - kütle spektrometresi
Mn	: Ortalama atom ağırlığı
NMP	: N-Metil-2-Pirrolidon
P(mFDA-ko-ABA)	: Poli(<i>m</i> -fenilendiamin-ko- <i>m</i> -aminobenzoik asit)
P(mFDA-ko-ANTH)	: Poli(<i>m</i> -fenilendiamin-ko-antranilik asit)
P(mFDA-ko-ANI)	: Poli(<i>m</i> -fenilendiamin-ko-anilin)
P(oAP-mFDA)	: Poli(<i>o</i> -aminofenol-ko- <i>m</i> -fenilendiamin)
PAA-ko-oPDA	: Poli(antranilik asit-ko- <i>o</i> -fenilen diaminin)
PEG200	: Polietilen glikol
PmABA	: Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit)
PmFDA	: Poli(<i>m</i> -fenilendiamin)
UV-gör. bölge	: Ultraviyole görünür bölge
XRD	: X- ışını difraksiyonu



SİMGELER

μm	: Mikrometre
A	: Bant parametresi
cm	: Santimetre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
Da	: Dalton
E_g	: Optik bant aralığı enerjisi
eV	: Elektrovolt
F	: Farad
FL	: Floresans
g	: Gram
h	: Planck sabiti
Kv	: Kilovolt
Ka	: Bağlanma denge sabiti
K_{SV}	: Stern-volmer sabiti
λ	: Dalga boyu
λ_{Em}	: Emisyon dalga boyu
λ_{Ex}	: Eksitasyon dalga boyu
M	: Molar
MΩ	: Megaohm
nm	: Nanometre
S	: Siemens iletkenlik birimi
α	: Absorpsiyon katsayısı
ν	: Dalga frekansı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Cu(II), Fe(III) ve I ₂ 'nin PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) üzerindeki bağlanma sabitleri.	23
--	----





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Anilinden amonyum persülfat ile asidik koşullar altında polianili polimerinin sentezi (Stejskal, 2015).....	1
Şekil 1.2. a) orto-Fenilendiamin, b) meta-Fenilendiamin ve c) para-Fenilendiamin (Stejskal, 2015).	2
Şekil 1.3. Poli(<i>p</i> -fenilendiamin) a) Bir amin oksidasyonu ve b) İki amin oksidasyonu (Stejskal, 2015).	3
Şekil 1.4. o-,m-,p- Polifenilendiamin polimer yapıları (Stejskal, 2015).	3
Şekil 1.5. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit) sentez reaksiyonu (Öztürk, vd., 2020).	3
Şekil 3.1. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin moleküler yapıları.....	12
Şekil 3.2. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	14
Şekil 3.3. UV-gör. a) PmABA, b) PmFDA ve c) P(mFDA-ko-mABA)'nın Cu(II), Fe(III) ve I ₂ katkılı ve katkısız absorpsiyon spektrumları.....	16
Şekil 3.4. Fe(III), Cu(II) ve I ₂ katkılı ve katkısız PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin direk ve indirek geçişli optik bant aralığı enerjileri ve Tauc grafikleri,	18
Şekil 3.5. PmFDA, PmABA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin UV ışığı altında FL emisyon görüntüleri ve gün ışığı altında görüntüleri.	19
Şekil 3.6. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FL emisyon spektrumları.....	20
Şekil 3.7. Cu(II), Fe(III) ve I ₂ katkılı PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FL emisyon söndürme spektrumları.....	21
Şekil 3.8. Cu(II), Fe(III) ve I ₂ eklenerek P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin fluorens şiddeti giderme yöntemine göre Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer grafikleri.....	22
Şekil 3.9. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.	24
Şekil 3.10. PmABA, PmPDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin XRD patternleri.	25
Şekil 3.11. PmABA, PmPDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin MALDI-TOF-MS spektrumları.....	26



**POLİ(*m*-FENİLENDİAMİN-ko-*m*-AMİNOBENZOİK ASİT)
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada, poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) (P(mFDA-ko-ABA)) kopolimeri, kimyasal oksidasyon yöntemiyle amonyum persülfat kullanılarak sentezlenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla, aynı sentez şartlarında poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) ve poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) homo polimerleri de sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler FT-IR spektroskopisi, UV-gör. bölge absorpsiyon spektroskopisi, fluoresans (FL) emisyon spektroskopisi, FE-SEM, XRD ve MALDI-TOF-MS ile incelenmiştir. PmFDA ve PmABA homo polimerlerinin ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin Cu(II), Fe(III) ve I₂ redoks reaktifleri ile doplaması yapılmıştır. Cu(II), Fe(III) ve I₂ ile doplanmış ve doplanmamış polimerlerin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumlarında direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri hesaplanmıştır. PmABA polimerinin direk geçişli bant aralığı enerjisi 1,96 eV ve indirek geçişli bant aralığı enerjisi 1,54 eV, ve PmFDA polimerinin direk geçişli bant aralığı enerjisi 2,62 eV ve indirek geçişli bant aralığı enerjisi 1,90 eV olduğu bulunmuştur. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin ise direk geçişli bant aralığı enerjisi 2,32 eV ve indirek geçişli bant aralığı enerjisi 1,78 eV olarak homo polimerlerinin arasında değerler elde edilmiştir. P(mFDA-ko-ABA) kopolimerinin bant aralığı enerjileri Cu(II), Fe(III) ve I₂ ile doplanması ile azaldığı gözlenmiştir. Sentezlenen PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri FL spektroskopisi ile incelenmiş Cu(II), Fe(III) ve I₂ doplama reaktiflerinin PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerine bağlanma K_a denge sabitleri FL emisyon giderme yöntemiyle incelenmiştir. Bağlanma denge sabitleri, Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. PmABA polimerine Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin bağlanma K_a denge sabitleri sırasıyla 4,39 x 10², 2,43 x 10¹¹ ve 1,54 x 10³ M⁻¹, PmFDA polimerine Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin bağlanma K_a denge sabitleri sırasıyla 5,28 x 10⁷, 1,40 x 10⁷ ve 1,06 x 10¹⁴ M⁻¹, ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimerine Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin bağlanma K_a denge sabitleri sırasıyla 1,09 x 10³, 5,93 x 10⁸ ve 9,75 x 10¹³ M⁻¹ olarak bulunmuştur. FE-SEM görüntülerinde, PmABA 0-15 µm tanecik boyutlarında, düzensiz şekilli ve 0-400 nm nano gözenekli bir yüzeye sahip olduğu, PmFDA homo polimeri, 0-900 nm parçacık boyutlarında, düzenli ve küresel şekilli taneciklere sahip olduğu, ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri de 0-800 nm parçacık boyutlarında, düzenli ve küresel şekilli taneciklere sahip olduğu görülmüştür. XRD analizleri PmFDA homo polimerinin daha çok amorf yapıya, PmABA homo polimeri ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri daha yüksek kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. MALDI-TOF-MS analizlerinden P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin ortalama molekül ağırlığı (Mn) 2263 Da olduğu ve 5500 Da'a kadar dağılım gösterdiği bulunmuştur. Özellikle P(mFDA-ko-mABA) kopolimerine Fe(III) ve I₂ yüksek oranda bağlanmaktadır ve Fe(III) ve I₂ katkılı P(mFDA-ko-mABA) kopolimer ışık

absorpsiyon, fluoresans emisyon ve elektrokimyasal alanlarda kullanılabilecek potansiyel bir malzeme olacağı düşünülmektedir.



SYNTHESIS, DOPING AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF POLY(*m*-PHENYLENEDIAMINE-co-*m*-AMINO BENZOIC ACID) COPOLYMER

SUMMARY

Copolymers contain the properties of homopolymers of their constituent monomers and are synthesized to improve the solubility and processability of homopolymers. Poly(*m*-phenylenediamine) (PmPDA) and poly(*m*-aminobenzoic acid) (PmABA) are among the derivatives of the conductive polyaniline polymer. Phenylenediamine polymers started with polyaniline. Polyaniline, one of the most studied conductive polymers, stands out due to its conductivity, redox activity and sensitivity. Standard polyaniline is available in conductive and semiconductor forms. Redox activity refers to the polymer's ability to be oxidized or reduced. These properties are used in energy conversion and corrosion protection. With its pH-dependent transition from a conducting polyaniline salt to a non-conducting base, polyaniline demonstrates the ability to respond to external stimuli through change in conductivity or color, a valuable property in sensors.

Poly(*m*-phenylenediamine) homopolymer has low solubility in common organic solvents. To improve the properties of P(mPDA) and provide different functionalities, various copolymers of *m*-phenylenediamine (mPDA) have been synthesized by many researchers. Li et al. [2003] synthesized soluble copolymers using *m*-phenylenediamine and *o*-ethoxyaniline at different monomer ratios. Zoromba et al. [2009] synthesized and characterized poly(*o*-aminophenol-co-*m*-phenylenediamine) copolymer as a copolymer by mechanochemical solid state polymerization and interfacial polymerization methods. They found the band gap energies for copolymer samples obtained by mechanochemical and interfacial methods to be 2.19 eV and 2.09 eV, respectively. Poly(*m*-phenylenediamine-co-aniline) [Hosny, et al., 2018] and poly(*m*-phenylenediamine-co-anthranilic acid) P(mPDA-co-ANTH) [Hosny, et al., 2019]. The copolymers of *m*-phenylenediamine and *o*-anisidine were synthesized by Melad and Hilles [2024] using oxidative polymerization. On the other hand, aniline and *m*-aminobenzoic acid copolymers were synthesized by some researchers [Adhikari and Banerji, 2013; Jokić et al., 2017; Hrichi et al., 2017; Thiemann and Brett, 2001].

Poly(*m*-phenylenediamine-co-*m*-aminobenzoic acid) (PmPDA-co-mABA) copolymer has amine, imine, quinoid, phenazine and carboxylic acid functions. Carboxylic acid functionality in this copolymer, self-doping into poly(*m*-phenylenediamine) polymer, metal ion chelation, optical properties, etc.

In this study, P(mPDA-co-mABA) copolymer was synthesized by chemical oxidation method using ammonium persulfate. In addition, poly(*m*-aminobenzoic acid) (PmABA) and poly(*m*-phenylenediamine) (PmPDA) homopolymers were also synthesized in the present work. The properties of P(mPDA-co-ABA) copolymer were analyzed comparatively with poly(*m*-phenylenediamine) (PmPDA) and poly(*m*-aminobenzoic acid) (PmABA) homopolymers. Synthesized poly(*m*-phenylenediamine) (PmPDA) and poly(*m*-aminobenzoic acid) (PmABA)

homopolymers and P(mPDA-co-ABA) copolymer were characterized using FT-IR, UV-vis. absorption, fluorescence (FL) emission, SEM, XRD and MALDI-TOF-MS spectroscopy methods.

UV-vis. absorption spectra of the PmABA, PmPDA and P(mPDA-co-mABA) polymer solutions in NMP solvent were taken. In the absorption spectrum of the PmPDA polymer, the absorption bands were observed with a maximum at 281 nm and a shoulder at 380 nm. The absorption profile of the PmFDA extends up to 640 nm in the visible region. The PmABA polymer showed an absorption spectrum with maxima at wavelengths of 294 nm and 380 nm. The absorption of the PmABA polymer extends to 840 nm wavelength. The absorption spectrum of the P(mPDA-co-mABA) copolymer resulted in a different absorption profile than the PmPDA and PmABA homopolymers. For the P(mPDA-co-mABA) copolymer, the maximums of the absorption bands were observed at 294 nm and 380 nm, and the absorption spectrum was observed to extend up to approximately 840 nm. The absorption bands at 280 – 294 nm for the PmABA, PmPDA, and P(mPDA-co-mABA) polymers were attributed to the π - π^* transition of benzenoid rings. The absorptions at approximately 380 nm wavelengths are n - π^* transitions, and the higher absorption bands are due to polaron- π^* and π -polaron transitions.

The PmPDA and PmABA homopolymers and the P(mPDA-co-ABA) copolymer were doped with Cu(II), Fe(III) and I_2 redox reagents. The synthesized homo polymers and the copolymer doped with Cu(II), Fe(III) and I_2 were examined by UV-vis. absorption spectroscopy and FL emission spectroscopy methods. The direct and indirect band gap energies (E_g) were calculated from the UV-vis. absorption data of the polymers doped and undoped with Cu(II), Fe(III) and I_2 . The direct band gap energy of the PmABA polymer was found to be 1.96 eV, and the indirect band gap energy was 1.54 eV. It was determined that the direct band gap energy of the PmPDA polymer was 2.62 eV and the indirect band-gap energy was 1.90 eV. The direct band gap energy of the P(mPDA-co-PmABA) copolymer was obtained as 2.32 eV, and the indirect band gap energy was 1.78 eV, which are between the values of the homo polymers. It was observed that the band gap energies of the P(mPDA-co-ABA) copolymer decreased upon doping with Cu(II), Fe(III) and I_2 .

The synthesized PmABA, PmPDA and P(mPDA-co-mABA) polymers were examined by FL spectroscopy, and it was observed that the PmABA emitted blue FL emission under UV light, and the PmPDA and P(mPDA-co-mABA) polymers emitted turquoise (blue-green) color FL emission. The binding K_a equilibrium constants of Cu(II), Fe(III) and I_2 doping reagents to the PmABA, PmPDA and P(mPDA-co-mABA) polymers were examined by the FL emission quenching method.

The binding K_a equilibrium constants were calculated using the Stern-Volmer, and Modified Stern-Volmer equations. The binding equilibrium constants (K_a) of Cu(II), Fe(III) and I_2 doping reagents to the PmABA polymer were found to be 4.39×10^2 , 2.43×10^{11} and $1.54 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, respectively.

The binding K_a constants of Cu(II), Fe(III) and I_2 for the PmPDA polymer were found as 5.28×10^7 , 1.40×10^7 and $1.06 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}$, while for P(mPDA-co-mABA) copolymer binding K_a constants were found to be 1.09×10^3 , 5.93×10^8 and $9.75 \times 10^{13} \text{ M}^{-1}$, respectively. High binding constants has been observed for the binding of Fe(III) to PmABA, the binding of Cu(II), Fe(III) and I_2 to PmPDA, and the binding of Fe(III) and I_2 to the P(mPDA-co-mABA) polymer. Cu(II), Fe(III) and I_2 additives are redox active and chelating materials, and it was expected that both the redox and

chelating mechanisms can be effective in binding them to polymers. From the binding constants, it can be concluded that the carboxylic acid group is effective in the binding of Fe(III) additives, while the amine groups are effective in the binding of Cu(II), Fe(III) and I₂ additives. In the FE-SEM images, it was observed that the PmABA homopolymer had a nanoporous structure with particle sizes of 0-15 μm and 0-400 nm. The PmPDA homo polymer was determined to have regular and spherical shaped particles with particle sizes of 0-900 nm. The P(mPDA)-co-mABA copolymer was also observed to have regular and spherical shaped particles with sizes in the range of 0-800 nm.

From XRD analyses, it was seen that the PmPDA homo polymer has more amorphous properties. It has been observed that PmABA homopolymer and P(mPDA-co-mABA) copolymer have a high crystal phases.

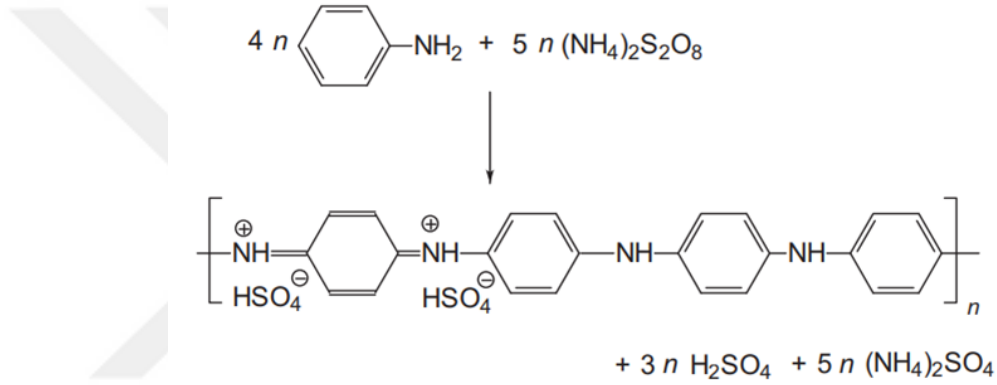
From MALDI-TOF-MS analyses, it was found that the average molecular weight (M_n) of the P(mPDA-co-mABA) copolymer was 2263 Da and the molecular weights ranged up to 5500 Da. As a result, the P(mPDA-co-mABA) copolymer binds Fe(III) and I₂ at high rates, and it is thought that Fe(III) and I₂ doped P(mPDA-co-mABA) copolymer will be a material with potential in light absorption, fluorescence emission and electrochemical fields.



1. GİRİŞ

1.1. Poli(fenilendiamin) Polimerler

Polifenilendiamini anlamak için polianilinden bahsetmek yerinde olacaktır. Polianilin, anilinin polimerleşmesiyle elde edilir. Bu polimerleşme amonyum persülfat oksidasyonu ile asidik ortamda gerçekleştirilir. Polianilinin genel sentez reaksiyonu Şekil 1.1’de verilmiştir.



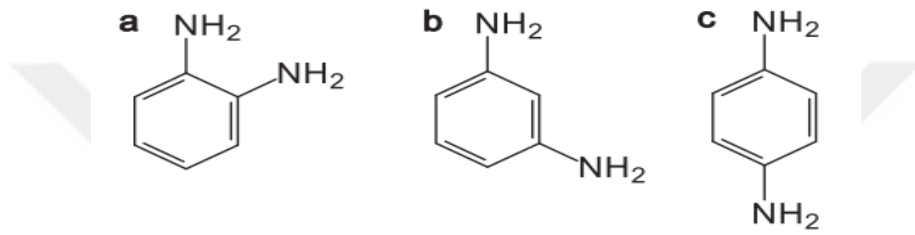
Şekil 1.1. Anilinden amonyum persülfat ile asidik koşullar altında polianili polimerinin sentezi (Stejskal, 2015).

Polianilin; iletkenliği, dış etkenlere davranışı ve redoks davranışı açısından oldukça önemli bir polimerdir. Standart polianilin için iletkenlik değeri S/cm mertebesindedir. Yarı iletkenler sınıfında yer alırlar. Polianilin, hem indirgenebilir hem yükseltgenebilir özelliğinden dolayı enerji dönüşüm sistemlerinde ve korozyondan korunmada kullanılır (Stejskal, J. 2015).

Polianilin birçok alanda kullanım alanı bulunmaktadır. İletkenliğe ek olarak, polianilin elektroaktif polimerler, yani aktüatörlerde kullanılan bir özellik olan bir elektrik alanı tarafından uyarıldığında boyut veya şekilde bir değişiklik sergileyen polimerler arasında yer alır. Öte yandan, biyolojik nesnelerin elektriksel uyarılması veya izlenmesi için kullanılabilirler. Yüksek elektriksel polarize edilebilirlik, polianilin bazını elektrokromik sıvılarda uygulanabilir hale getirmektedir. Polianilin renklidir ve elektrokromizm, yani polianilin oksitlendikçe veya indirgendikçe optik absorpsiyon maksimum kayması gösterir. Nanotüpler, ince filmler veya kolloidal parçacıklar gibi

nano ölçekte polianilin tarafından görüntülenen morfolojiler nanoteknolojilerde önemlidir. Polianilin reaktif bir polimerdir ve kimyasal reaksiyonlara katılımı, modifikasyonu veya sensörlerde kullanılır. Polianilinin elektriksel, optik, elektrokimyasal, kimyasal özelliklerinin değişkenliği bu polimeri birçok uygulama alanı için çekici kılmaktadır.

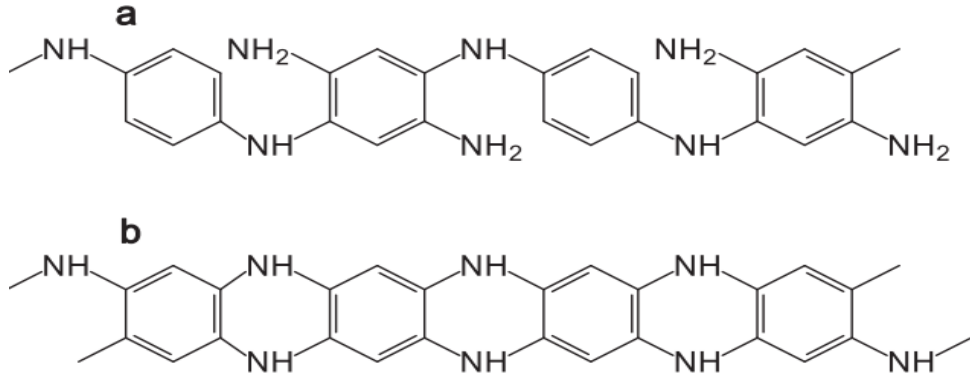
Fenilendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$ formülüne sahiptir. *o*-Fenilendiamin, *m*-fenilendiamin ve *p*-fenilendiamin izomerleri vardır. Bu aromatik diamin, iğne gibi görünen, renksiz bir katıdır, ancak oksidasyon ürünlerinin oluşumu nedeniyle havaya maruz kaldığında kırmızı veya mor renge dönüşmektedir (Stejskal, 2015).



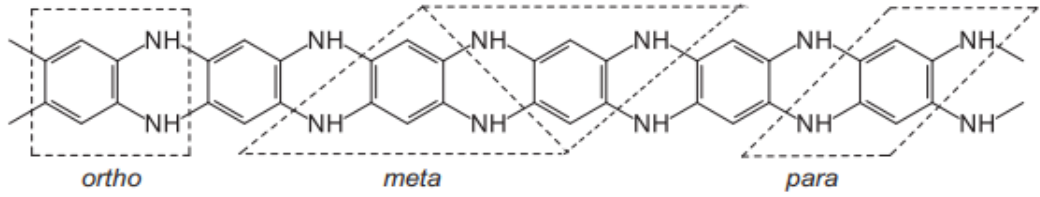
Şekil 1.2. a) orto-Fenilendiamin, b) meta-Fenilendiamin ve c) para-Fenilendiamin (Stejskal, 2015).

m-Fenilendiamin, epoksi reçineleri, tel emaye kaplamalar ve poliüre elastomerler dahil olmak üzere çeşitli polimerlerin hazırlanmasında kullanılır. *m*-Fenilendiaminin diğer kullanımları arasında yapışkan reçineler için bir hızlandırıcı, deri ve tekstil için boyaların bir bileşeni olarak bulunur (Stejskal, 2015).

Fenilendiaminlerin asidik sulu ortamdaki kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyonu, karşılık gelen oligomerleri veya polimerleri verir. Yapıları ve özellikleri, yakından ilişkili bir iletken polimer olan polianilin ile ilişkili olarak tartışılmaktadır. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak, polifenilendiaminler tozlar, kolloidal dispersiyonlar, ince filmler veya kompozitler olarak üretilir. Polianilinin aksine, polifenilendiaminler iletken olmayan olarak derecelendirilir ve iletkenlikleri düşüktür. Polianiline benzer şekilde, bu polimerler bir tuz-baz geçişi gösterir ve redoks aktiftirler. Soy metal bileşiklerinin karşılık gelen metallere indirgeyicileri olarak veya nitrojen bakımından zengin karbonlara karbonizasyonda öncüler olarak işlev görürler. Literatürde önerilen uygulamalar ana hatlarıyla belirtilmiştir; Bunlar arasında metallerin korozyon koruması, kataliz, elektroeoloji, sensörler, enerji dönüştürme cihazları, elektrokromizm, soy metal geri kazanımı ve su arıtma yer alır.



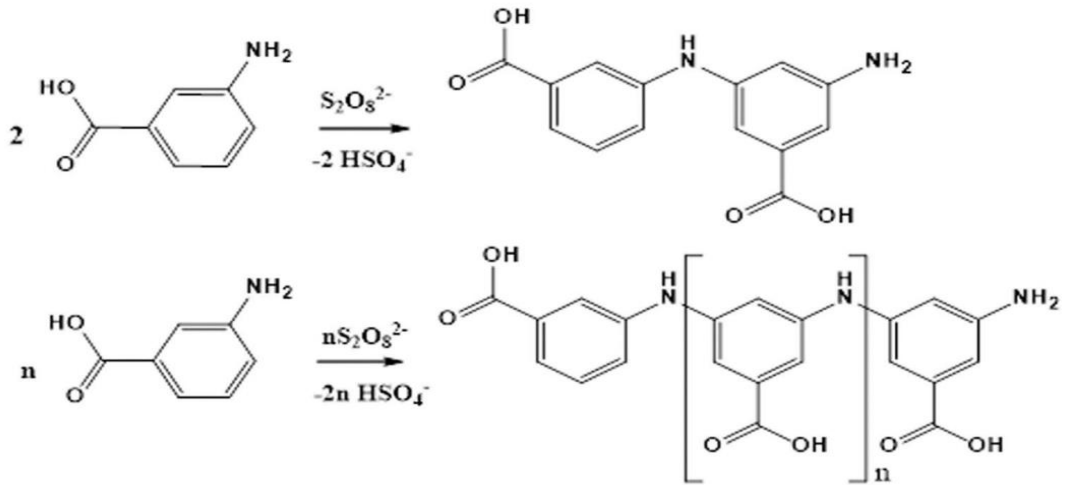
Şekil 1.3. Poli(*p*-fenilendiamin) a) Bir amin oksidasyonu ve b) İki amin oksidasyonu (Stejskal, 2015).



Şekil 1.4. o-,m-,p- Polifenilendiamin polimer yapıları (Stejskal, 2015).

1.2. Poli(aminobenzoik asit) Polimerler

Poli(aminobenzoik asit) polimerleri elektronca zengin azot atomlarına sahip iletken bir polimerlerdir. Orto, meta ve para aminobenzoik asitlerden poli(aminobenzoik asit) polimerleri sentezlenebilmektedir. Bu polimerler birincil amin ($-NH_2$), ikincil amin ($-NH-$) ve karboksil ($-COOH$) gruplarını içermektedirler. Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimerinin sentez reaksiyonu Şekil 1.5’de verilmiştir (Öztürk, vd., 2020).



Şekil 1.5. Poli(*m*-aminobenzoik asit) sentez reaksiyonu (Öztürk, vd., 2020).

1.3. *m*-Fenilendiamin ve *m*-Aminobenzoik Asit Kopolimerleri ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Lu, vd. (2009) tarafından yapılmış bir çalışmada, kimyasal bir oksidasyon yöntemiyle *m*-fenilendiaminin anilin kopolimerleri farklı molar oranlarında sentezlenmiştir. Elde edilen *m*-fenilendiaminin anilin kopolimerleri 1 mol/L H₂SO₄ elektrolitindeki süperkapasitör davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi, döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj ile incelenmiştir. Sonuç olarak R değeri 2:98 olan ürünün diğer ürünlerden daha iyi elektrokimyasal özellikler sergilediğini gösterdiği belirtilmiştir. R'si 2:98 olan kopolimer, 475 F/g'lık spesifik kapasitans değerini sergilemiştir. Kopolimerindeşarja özgü kapasitans değeri, 1000 döngüden sonra 300 F/g kaldığı ve iyi bir performans sergilediği belirtilmiştir (Lu, vd., 2009).

Song, vd. (2016) tarafından yapılmış bir çalışmada, hidrotermal yöntemle fluoresans *o*-fenilendiamin-*m*-fenilendiamin kopolimeri sentezlenmiş ve krom(VI) iyonunun (Cr⁶⁺) tespiti için fluoresans sensör olarak kullanılmıştır. Tespit sınırı 1×10⁻¹¹ M, 7×10⁻¹¹–6×10⁻¹⁰ M aralığında mükemmel lineer çalışma aralığı, yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca etilendiamintetraasetat (EDTA) ilavesi ile, Cr⁶⁺ metal şelatlar oluşturarak *o*-fenilendiamin-*m*-fenilendiamin kopolimerinin fluoresans geri kazanımını sağlamıştır (Song, vd., 2016).

Li, vd. (2001) tarafından yapılmış bir çalışmada, *o*-fenilendiamin ve 2,3-ksilidinin kaynayan buzlu asetik asitte kimyasal olarak oksidatif polimerizasyonu amonyum persülfat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerler, ¹H-NMR, UV-Gör. Bölge ve FT-IR spektroskopileri, X-ışını kırınımı ve termogravimetri yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, polimerlerin amorf olduğu ve 500 °C üzerinde termal bozunma sıcaklığı sergilediği belirtilmiştir (Li, vd., 2001).

Hosny, vd. (2019) tarafından yapılmış bir çalışmada, poli(*m*-fenilendiamin-ko-antranilik asit) P(mFDA-ko-AA) ve Mn, Ni ve Cu katkılı poli(*m*-fenilendiamin-ko-antranilik asit) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Spektral, optik, kırılma indisi, Sentezlenen polimerlerin çözünürlüğü ve termal özellikleri ölçülmüş ve tartışılmıştır. Tauc denklemi kullanılarak P(mFDA-ko-AA), Cu-P(mFDA-ko-AA), Mn-P(mFDA-ko-AA) and Ni-P(mFDA-ko-AA)'ın optik bant aralıkları sırasıyla 2,2; 3,0; 3,06 ve 3,04 eV olarak bulunmuştur. Optik bant aralığı ölçümlerinde, Mn P(mFDA-ko-AA)'nın, daha geniş bir optik banda sahip olduğunu göstermiştir (Hosny, vd., 2019).

Zoromba, vd. (2021) tarafından yapılmış bir çalışmada, iyonik olmayan bir yüzey aktif madde olan polietilen glikol (PEG200) varlığında poli(antranilik asit-ko-o-fenilen diamin) (PAA-ko-oFDA) kopolimeri sentezlenmiştir. Polimerleşme reaksiyonunda yükseltgeyici olarak susuz FeCl_3 kullanılmıştır ve sentez asidik bir ortamda yapılmıştır. PAA/oFDA/ FeCl_3 mol oranı 1:1:2 olarak kullanılmıştır. Asit doplu poli (antranilik asit-o-fenilendiamin) polimer tozlarının karakterizasyonu, UV-Gör. Bölge, FT-IR, XRD ve SEM yöntemleri ile yapılmıştır. Polimer levha yapılı kristal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Direkt geçişli bant aralığı enerjisi 2,18 eV ve indirekt geçişli bant aralığı enerjisi 2,11 eV olarak bulunmuştur (Zoromba, vd., 2021).





2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

m-Aminobenzoik asit (%98) Alfa Aesar'dan (Almanya) satın alınmıştır ve poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) ve poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) (P(mFDA-ko-mABA)) sentezinde kullanılmıştır. *m*-Fenilendiamin (%99) Merck'ten (Almanya) satın alınmıştır ve poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) ve poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) (P(mFDA-ko-mABA)) polimerizasyonlarında kullanılmıştır. Amonyum persülfat (APS, Amonyum peroksidisülfat, (NH₄)₂S₂O₈, %98, Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Almanya) firmasından temin edilmiş olup, tüm polimerizasyon reaksiyonlarında yükseltgen olarak kullanılmıştır. N-Metil-2-pirolidon (NMP; ≥%99,8), ChemPure Chemicals'dan (Hindistan) satın alınmıştır. Kullanılan diğer tüm reaktifler analitik saflıktadır. Sulu çözeltiler, 18,2 MΩ cm'lik ultra saf su (Millipore, ABD) kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2. Polimerlerin Sentezi

Bu çalışmada, poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) ve poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) homopolimerleri ile poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) (P(mFDA-ko-mABA)) kopolimeri sentezlenmiştir.

2.2.1. Poli(*m*-aminobenzoik asit) homopolimeri sentezi

PmABA homopolimeri, *m*-aminobenzoik asit (mABA) monomerinin oda sıcaklığında sulu bir asidik ortamda amonyum persülfat (APS) oksidanı ile kimyasal oksidasyon reaksiyonu kullanılarak sentezlenmiştir. PmABA polimerinin sentezinde monomer: oksidan başlangıç mol oranı 1:2 olarak alınmıştır. Bunun için, 1,370 g (10 mmol) mABA monomeri, 100 mL 0.5 M HCl çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Farklı bir beherde 4,560 g (20 mmol) APS 100 mL ultra saf su içerisinde çözeltisi hazırlanmıştır. APS çözeltisi damla damla mABA monomer çözeltisine eklenmesiyle polimer sentezi başlatılmış ve 30 dakikalık bir sürede tamamlanmıştır. Aynı zamanda karışım ilk 30 dakika boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır.

Daha sonra karışım manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca yavaş yavaş karıştırılmıştır. Siyah renkli çökelmiş olan polimer santrifüjlenerek 0,1 M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama, 50 mL 0.1 M HCl çözeltisi içinde dağıtılarak ve daha sonra karışımın santrifüjlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Dispersiyon ve santrifüjleme yoluyla yıkama işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Polimer 105 °C sıcaklıktaki fırında 2 saat kurutulmuştur (Öztürk vd, 2020; Mildan ve Gülfen, 2015; Fındık vd, 2014).

2.2.2. Poli(*m*-fenilendiamin) homopolimeri sentezi

Poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) homopolimerinin sentezi için *m*-fenilendiamin (mFDA) monomeri ve oksidan olarak amonyum persülfat (APS) arasında kimyasal bir oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 1,0810 g (10 mmol) mFDA ve 4,560 g (20 mmol) APS kullanılmıştır. mFDA, yaklaşık 10 mL konsantre HCl (%37) çözeltisinin eklenmesiyle 100 mL ultra saf su içerisinde çözülmüştür. Ayrı bir beherde, APS 100 mL ultra saf su içerisinde çözülmüştür. Polimerizasyon reaksiyonu, APS çözeltisinin damla damla mFDA çözeltisine yavaşça eklenmesiyle başlatılmıştır. Karıştırmaya başlandıktan sonraki 5-10 dakika içinde kahverengi-siyah PmFDA çökelmiştir. APS çözeltisinin eklenmesi 30 dakikalık bir süre içinde tamamlanmış ve ardından polimer karışımının 24 saat boyunca yavaşça karıştırılmasına devam edilmiştir. Oluşan PmFDA polimer çökeltisi, santrifüjlenerek ayrılmıştır. 100 mL 0.1 M HCl çözeltisi ile yıkanmış ve ardından santrifüjleme yapılmıştır. Bu yıkama işlemi saflığın sağlanması için üç kez tekrarlanmıştır. Son olarak PmFDA polimeri 105 °C'de 2 saat kurutulmuştur (Olgun ve Gülfen, 2014; Akkaya vd, 2013; Erim vd, 2013).

2.2.3. Poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) kopolimeri sentezi

P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin sentezi, PmABA ve PmFDA homopolimerlerinin sentezi için kullanılan aynı prosedür takip edilmiştir. Anilin türevleri olarak *m*-fenilendiamin ve *m*-aminobenzoik monomerleri 1:1 mol oranında kullanılmıştır. Spesifik olarak, 0,6850 g (5 mmol) mABA ve 0,5405 g (5 mmol) mFDA monomeri, kopolimer sentezi için başlangıç reaktifleri olarak 4,560 g (20 mmol) APS oksidanı ile birleştirilmiştir. Kopolimer sentezine yönelik prosedür ve sonraki aşamalar, homopolimerler için kullanılanlarla aynı uygulanmıştır.

2.3. FT-IR Ölçümleri

PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FT-IR spektrumları, bir Spectrum Two model Perkin Elmer ATR-FT-IR spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler, elmas kristal ile ATR (zayıflatılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak $450-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmıştır. Polimer tozları herhangi bir katkı maddesi veya ön işlem yapılmadan doğrudan ATR sisteminin elmas kristali üzerine yerleştirilmiştir. FT-IR ölçümleri 4 tarama numarası, 4 cm^{-1} çözünürlük ve %107 uygulanan kuvvet ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Ölçümleri

Polimer numuneleri, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta iki saat ısıtılarak NMP solventinde çözülmüştür. Polimer çözeltilerinin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları, bir Shimadzu 2400 model UV-gör. bölge absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Spektrumlar, 1 cm ışık yolu uzunluğundaki kuvars küvet hücreleri kullanılarak $200-900\text{ nm}$ dalga boyları aralığında kaydedilmiştir. Ek olarak yaklaşık 1 mg katı FeCl_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve I_2 katkı maddeleri polimer çözeltilerine ayrı ayrı ilave edilmiş ve UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Katkılı polimer çözeltilerinin ışık absorpsiyon profillerini gözlemlemek için absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Cu(II) , Fe(III) ve I_2 katkı maddeleri içeren ve içermeyen polimerlerin optik bant aralığı enerjileri, Tauc grafikleri kullanılarak UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları verilerinden hesaplanmıştır.

2.5. UV-Gör. Bölge Floresans Emisyon Ölçümleri

PmABA, PmFDA ve P(FDA-ko-mABA), sırasıyla DMF, NMP ve DMSO çözücülerinde içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan polimer çözeltilerinin UV-gör. bölge floresans (FL) emisyon spektrumları, Hitachi F-7000 FL model spektroflorimetre kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca her polimer çözeltisine uygun olarak DMF, NMP ve DMSO içerisindeki Cu(II) , Fe(III) ve I_2 çözeltileri ilave edilerek spektroflorimetrik titrasyonlar yapılmıştır. FL emisyon giderme spektrumları verilerinden Cu(II) , Fe(III) ve I_2 'nin PmABA, PmFDA ve P(FDA-ko-mABA) polimerlerine bağlanma sabitleri, Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

2.6. FE-SEM Ölçümleri

PmABA, PmFDA ve P(FDA-ko-mABA) polimer tozu örneklerinin morfolojik ölçümleri, Tescan MAIA3 XMU model Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) (Çek Cumhuriyeti) kullanılarak yapıldı. Polimerlerin FE-SEM görüntüleri 40000x, 50000x ve 10000x büyütülmüş olarak kaydedilmiştir.

2.7. XRD Ölçümleri

PmABA, PmFDA ve P(FDA-ko-mABA) polimer toz numunelerinin X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri, Rigaku D/MAX/2200 X-ışını kırınım difraktometresi (Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında 1,54049 Å dalga boyundaki Cu K α radyasyon kaynağı kullanılmıştır. Polimerlerin XRD patternleri 2 θ açısı 10° ila 90° aralığında kaydedilmiştir.

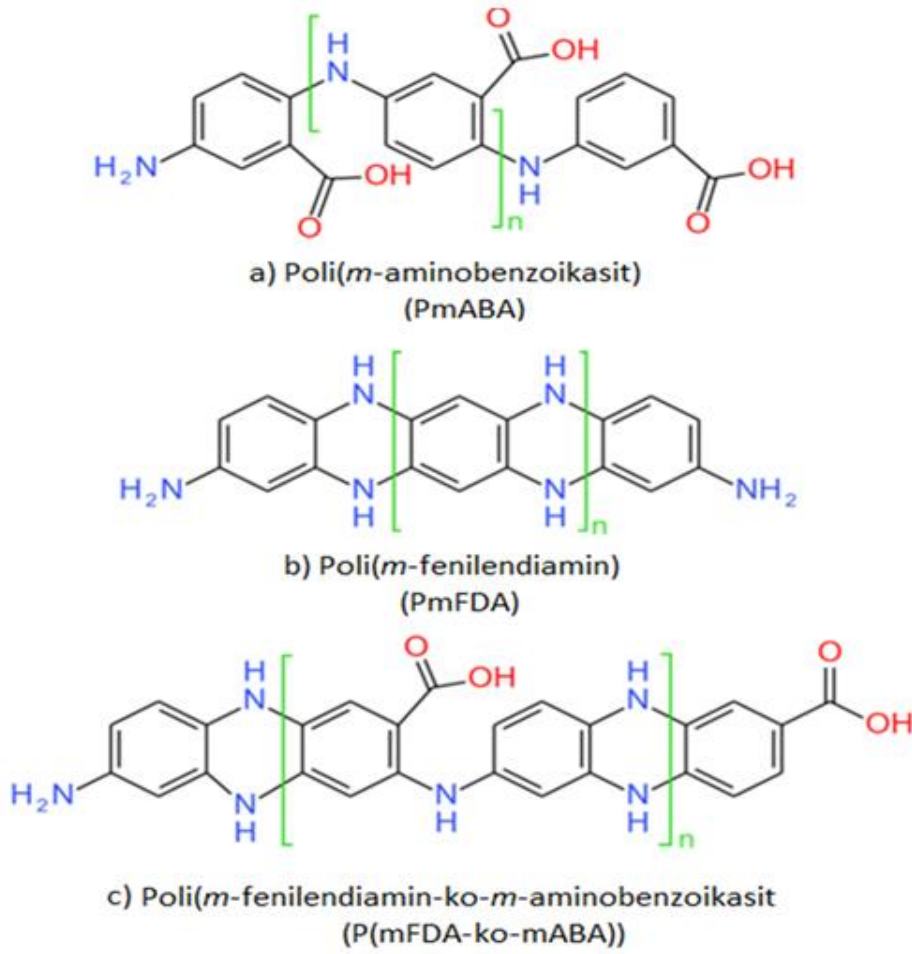
2.8. MALDI-TOF-MS Ölçümleri

Yaklaşık 1 mg ağırlığındaki PmABA, PmFDA ve P(FDA-ko-mABA) polimer örnekleri 20 ml %10 NH₃ solüsyonunda dispersiyon haline getirilerek yıkanmıştır ve daha sonra santrifüj edilmiştir. Yıkanan polimerler, karıştırılarak ve yaklaşık 100 °C'de ısıtılarak NMP solventi içerisinde çözülmüştür. Polimer numuneleri, metanol içerisinde 10⁻³ M gümüş trifloroasetat kullanılarak MALDI-TOF-MS ölçümleri için hazırlanmıştır. 100 µL polimer ve 50 µL gümüş trifloroasetat matris çözeltileri bir tüp içerisinde karıştırılmıştır. 5 dakika sonikatörde karıştırıldıktan sonra polimer-matriks karışımı çözeltileri MALDI plakalarına dökülmüştür. Çözücüler bir fırında 60 °C'de ısıtılarak buharlaştırılmıştır. Polimerlerin kütle spektrumları, bir Shimadzu iD Plus Assurance modeli MALDI-TOF-MS kütle spektrometresi (Japonya) kullanılarak ölçülmüştür. Kütle spektrumları 337 nm nitrojen lazeri kullanılarak alınmıştır. Ölçümler pozitif iyon modunda 20 kV potansiyelde gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Polimerlerin Sentezi

Poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) (P(FDA-ko-mABA) kopolimerinin yanı sıra poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) ve poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) homopolimerleri sentezlenmiş ve bunların potansiyel moleküler yapıları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu polimerler, fonksiyonel grup içeren polianilin tipi polimerler arasındadır. PmABA, karboksilik asit (-COOH) içermekte iken, PmFDA, primer amin (-NH₂) ve P(FDA-ko-mABA) kopolimeri, hem karboksilik asit (-COOH) hem de birincil amin (-NH₂) fonksiyonel gruplarının her ikisini de içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar, çözünürlük, foto fiziksel özellikler, şelatlama kapasitesi, moleküler etkileşimler ve harmanlama özellikleri gibi polimer özelliklerini etkiler. *m*-Aminobenzoik asit içeren polianilin türevi kopolimerler, kopolimer moleküllerindeki karboksilik asitler ve aminler/iminler arasında kendi kendine doplama özellikleri gösterirler (Jokić, vd., 2017; Kumar ve Freund, 2013).

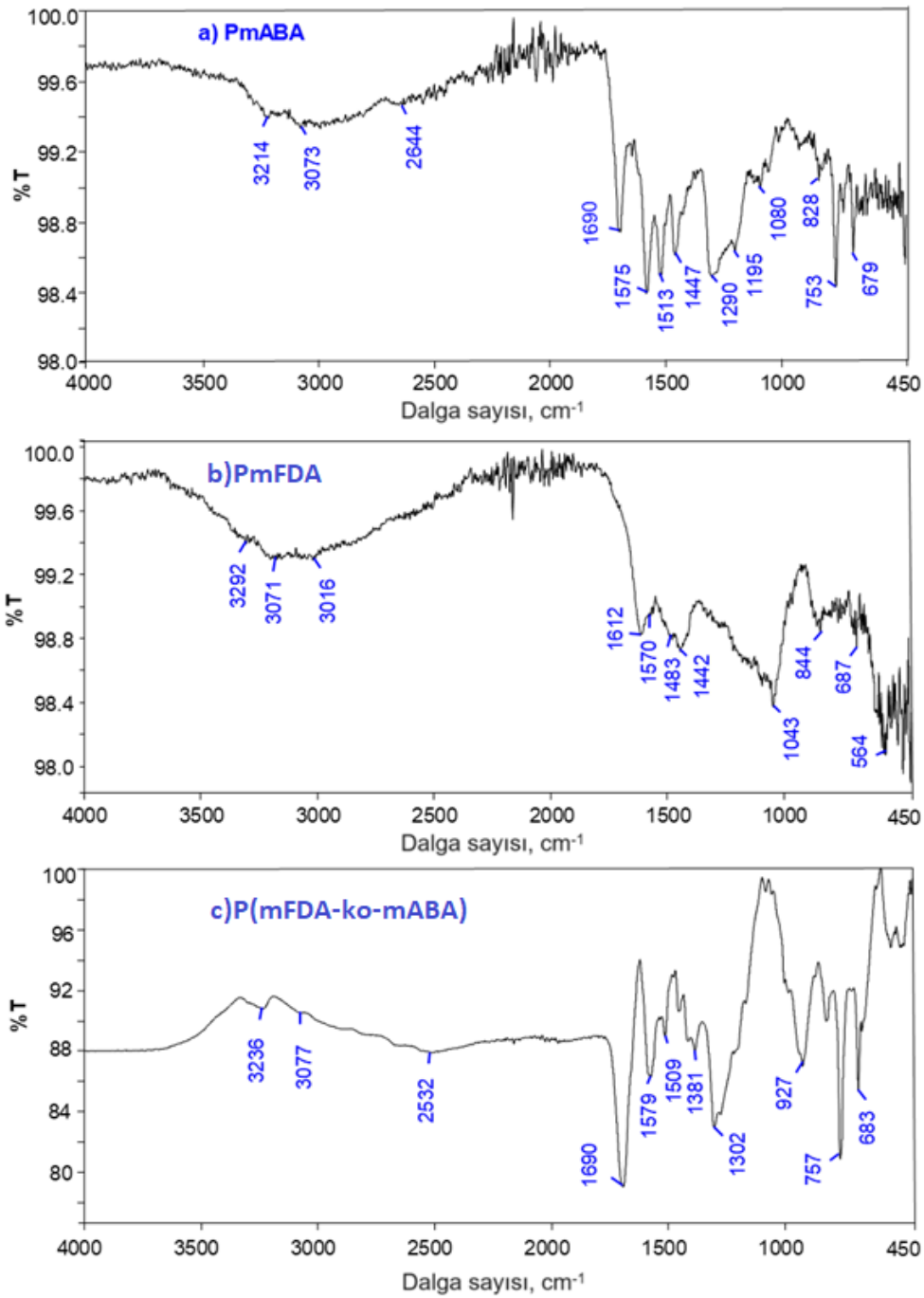


Şekil 3.1. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin moleküler yapıları.

3.2. FT-IR Spektroskopisi

PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2a'da gösterilmiş olan PmABA homopolimerinin FT-IR spektrumunda, yaklaşık 3214 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı sekonder amine ait N-H gerilme titreşimleri olarak atfedilmiştir. 3073 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı aromatik C-H titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2900 ile 3300 cm^{-1} arasındaki geniş absorpsiyon bandı, karboksilik asit fonksiyonel grubunun O-H titreşimini gösterir. 1690 ve 1575 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla karboksil grubunun C=O titreşimi ve kinoid imin grubunun C=N titreşimini gösterir. 1513 ve 1447 cm^{-1} 'deki zirveler, benzenoid ve kinoid halkaların C=C ve C-C gerilme titreşimlerine göre tanımlandı. 828 , 753 ve 679 cm^{-1} dalga sayılarındaki soğurma pikleri, trisübstitüe benzen halkalarının C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine aittir (Giray, vd., 2013; Dash vd, 2010; Zhang, vd, 2011; Zare, vd, 2018; Mildan ve Gülfen, 2015; Olgun ve Gülfen, 2014; Öztürk, vd., 2020; Mammad, vd, 2024; Rivas ve Sanchez, 2003).

PmFDA polimerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.2b'de verilmiştir. Yaklaşık 3292 cm^{-1} 'deki soğurma tepe noktaları, ikincil N-H'nin gerilme titreşimi için belirlenmiştir. 3071 ve 3016 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları aromatik benzen halkalarının C-H titreşimlerine atfedilmiştir. 2900 ile 3300 cm^{-1} arasındaki geniş absorpsiyon bandı, polimer üzerinde olası adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H titreşimini gösterir. 1612 cm^{-1} 'de bulunan pik kinoid imin için belirlenmiş ve 1500 cm^{-1} civarındaki pik benzenoid halkasının C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. 1043 cm^{-1} 'deki pik, protonasyonla oluşan $-\text{NH}^+$ yapısının titreşimine atfedilmiştir (Shaaban, vd., 2020). Benzen halkasının düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri için yaklaşık 844, 687 ve 564 cm^{-1} 'deki pikler belirlenmiştir (Shaaban, vd., 2020; Stejskal, 2015; Huang vd., 2006; Loqman vd., 2024; Olgun ve Gülfen, 2015). P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin spektrumu Şekil 3.2c'de verilmiştir. Kopolimer, PmFDA ve PmABA homopolimerlerinin spesifik piklerini göstermiştir. Ancak piklerde bazı farklılıklar gözlenmiştir. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin spektrumunda 2900-3300 cm^{-1} civarındaki geniş O-H absorpsiyon bandı görülmezken, PmFDA ve PmABA homopolimerleri 2900-3300 aralığında geniş O-H absorpsiyon bandı göstermiştir. 1690 – 1300 cm^{-1} bölgesindeki piklerin yoğunlukları değişmiştir. Bu sonuçlar, karboksilik asit ve aminler arasındaki H-bağ etkileşimleri veya H^+ iyonları ile kendi kendine doplanması ve kopolimerin oksidasyon derecesi nedeniyle mümkündür.



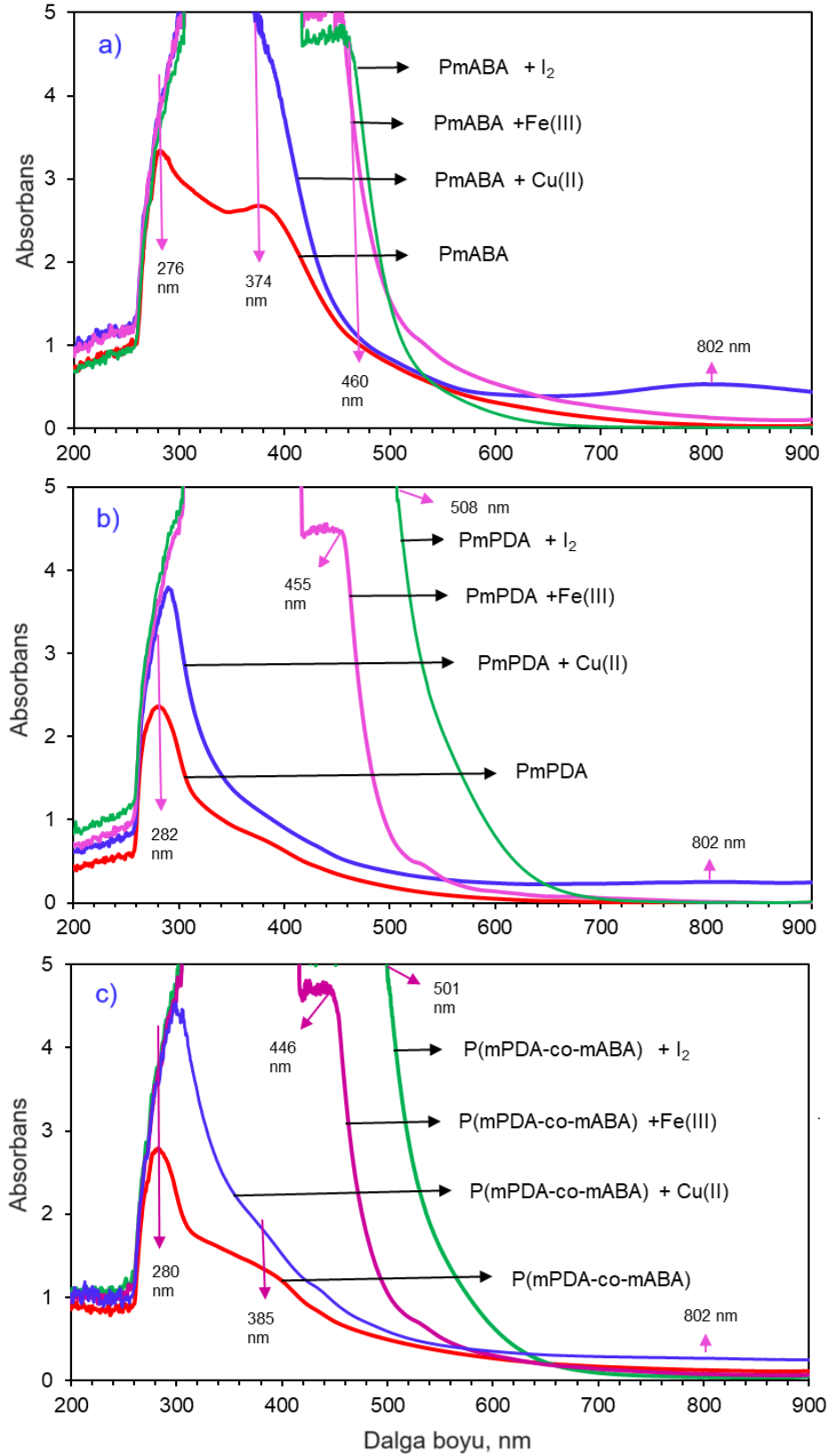
Şekil 3.2. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FT-IR spektrumları.

3.3. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

NMP çözeltilerindeki PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 3.3'de verilmiştir. PmFDA polimerinin absorpsiyon spektrumunda maksimumu olarak 281 nm'de ve omuz olarak 380 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. PmFDA'nın absorpsiyon profili görünür bölgede 640 nm'ye kadar uzanmaktadır. PmABA polimeri, maksimumları 294 nm ve 380 nm dalga boylarında olan bir absorpsiyon spektrumu göstermiştir. PmABA polimerinin

absorpsiyonu 840 nm'ye kadar uzanmaktadır. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin absorpsiyon spektrumu, PmFDA ve PmABA homopolimerlerinden farklı absorpsiyon profiliyle sonuçlanmıştır. Kopolimer için absorpsiyon bantlarının maksimumları 294 nm ve 380 nm'de gözlenmiş ve absorpsiyon spektrumu yaklaşık 840 nm'ye kadar uzanmaktadır. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri için 280 -294 nm'deki absorpsiyon bantları, benzenoid halkalarının $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilebilir, yaklaşık 380 nm'deki absorpsiyonlar n- π^* geçişidir ve daha yüksek absorpsiyon bantları polaron- π^* ve π -polaron geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Dash, vd., 2010; Zoromba vd, 2019; Hosny vd, 2017).

Ayrıca Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkılı PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri de UV-gör. bölge absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkılı PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 3.3'te verilmiştir., Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkıları PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin ışık absorpsiyon özelliğine katkı sağlamıştır. Tüm Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkı maddeleri, polimerlerin absorpsiyon yoğunluklarını 280 ila 500 nm dalga boyları arasında arttırmıştır. Diğer katkılardan farklı olarak Cu(II) iyonları, koordinasyon komplekslerinde gözlenen d-d geçişi nedeniyle polimerlerin emilimini yaklaşık 802 nm dalga boyları civarında absorpsiyon göstermiştir.



Şekil 3.3. UV-gör. a) PmABA, b) PmFDA ve c) P(mFDA-ko-mABA)'nın Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkılı ve katkısız absorpsiyon spektrumları.

3.4. Optik Bant Aralığı Enerjileri

Absorbsiyon spektrumu verileri kullanılarak, PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin ve Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkılı polimerlerin direk ve indirek geçişli optik bant aralığı enerjileri (E_g) Tauc denklemleri (Denklemler 1-3) kullanılarak hesaplanmıştır. Tauc modelinde n olası elektronik geçişlerin türünü gösterir. n değeri direk izinli geçiş için 1/2, indirek izinli geçiş için 2, direk yasak geçiş için 3/2 ve indirek yasak geçiş için 3'tür (Mammad, vd., 2024; Sangiorgi, 2017; Amin, vd., 2021). UV-gör. bölge absorpsiyon verilerini kullanarak, PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin yanı sıra Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkılı polimerlerin optik bant aralığı enerjileri (E_g) de hesaplanmıştır.

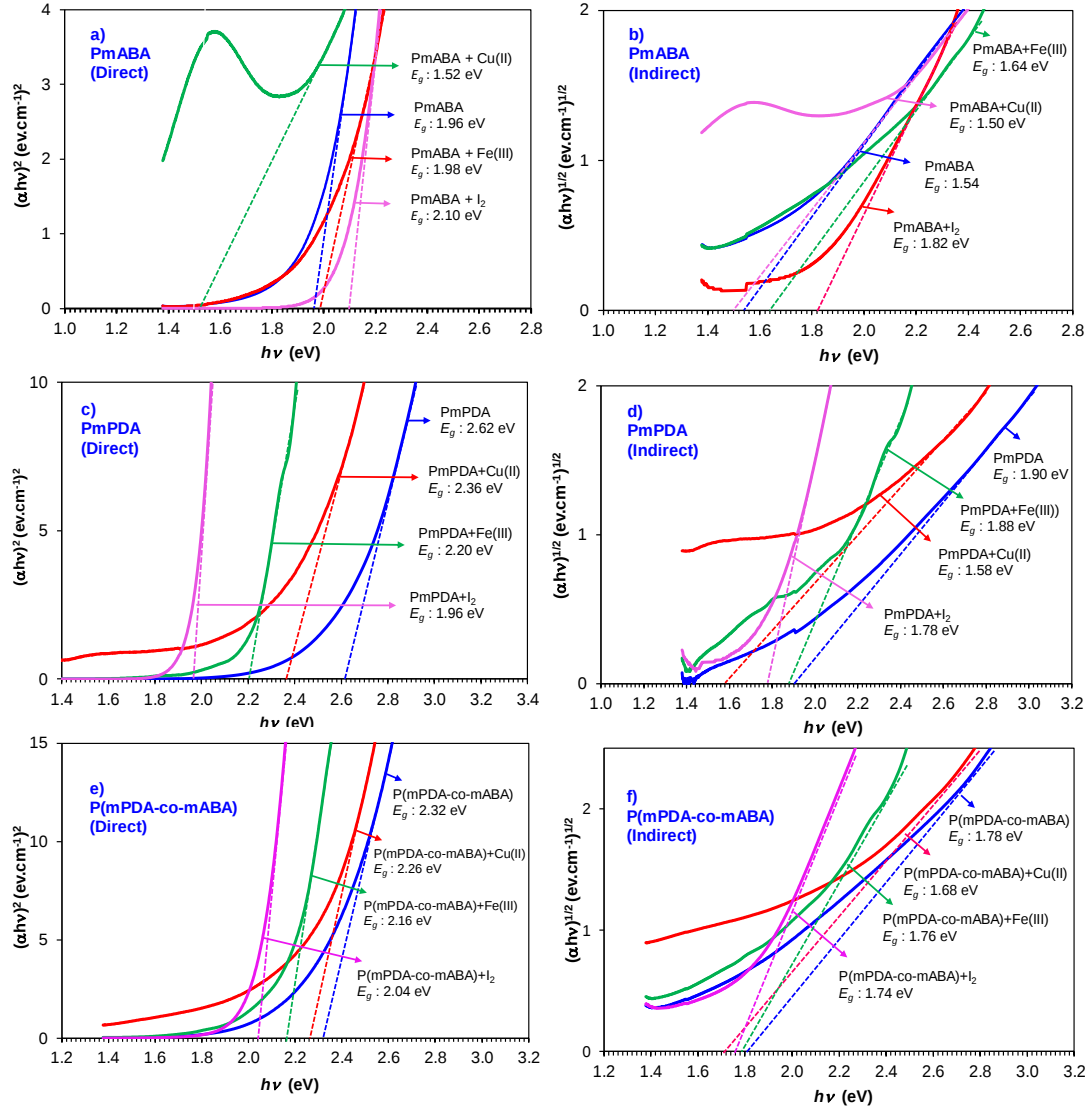
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (n = 1/2, \text{Direk geçişli}) \quad (3.2)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (n = 2, \text{İndirek geçişli}) \quad (3.3)$$

burada α soğurma katsayısı, h Planck sabiti, ν gelen dalganın frekansı, A bant kuyruğu parametresi, E_g polimerlerin optik bant aralığı enerjisidir. PmABA'nın ve Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkılı PmABA'nın optik bant aralığı enerjileri (E_g), Şekil 3.4'de gösterildiği gibi Tauc grafikleri kullanılarak direk ve indirek geçişler için hesaplanmıştır.

PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin katkısız olarak direk geçişli band aralığı enerjileri sırasıyla 1,96, 2,62 ve 2,32 eV ve indirek geçişli band aralığı enerjileri 1,54, 1,90 ve 1,78 eV olduğu bulunmuştur. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin E_g değerleri direkt geçişler için 2,32 eV, indirek geçişler için 1,78 eV olup, kopolimerin E_g değerleri PmABA ve PmFDA homopolimerlerinin E_g değerleri arasındadır. Cu(II) katkılanması, PmABA polimerinin E_g değerlerini doğrudan geçişler için 1,96 eV'den 1,52 eV'ye (Şekil 3.3a) ve direk geçişler için 1,54 eV'den 1,50 eV'ye düşürmüştür (Şekil 3.3b). PmFDA'nın E_g değerleri, Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin tüm katkı maddeleri ile katkı yapıldığında azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3c ve d). P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin E_g değerleri de Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin tüm katkı maddeleri ile azalmaktadır (Şekil 3e ve f). Tauc grafikleri, direk geçişlerde daha fazla parabolik çizgi ve indirek geçişlerde daha fazla doğrusallık göstermiştir. Dolayısıyla bu yarı iletken polimerlerde ve katkılı polimerlerde indirek geçişler daha uygun geçişlerdir.



Şekil 3.4. Fe(III), Cu(II) ve I₂ katkılı ve katkısız PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin direk ve indirek geçişli optik bant aralığı enerjileri ve Tauc grafikleri,

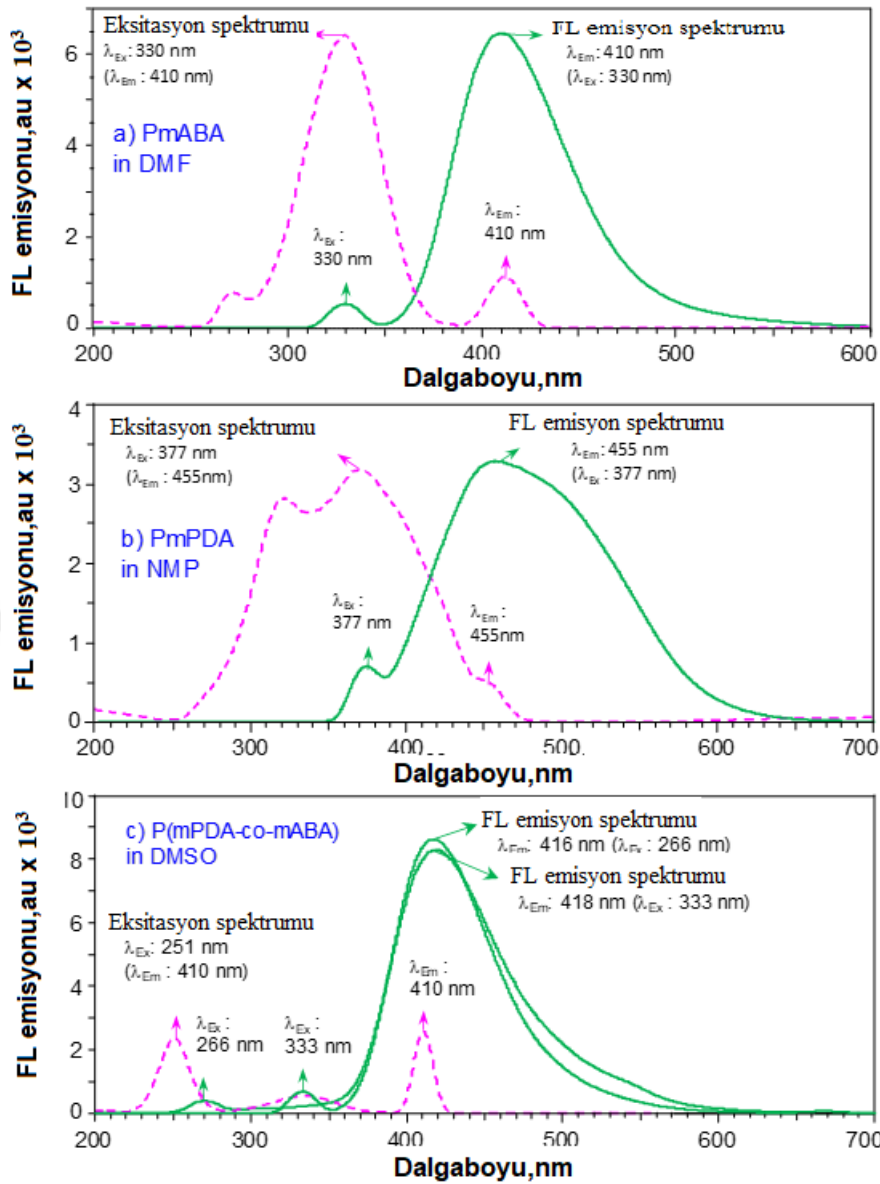
3.5. Floresans Emisyon Spektroskopisi

PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri, floresans emisyon (FL) emisyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Sırasıyla DMF, NMP ve DMSO içindeki PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimer çözeltilerinin UV ışığı ve gün ışığı altında görüntüleri Şekil 3.5’de verilmiştir. PmABA polimer çözeltileri farklı yoğunluklara sahip kırmızı renkli çözeltiler olarak görülmektedir. PmABA mavi renkli FL emisyonu göstermiştir. PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri turkuaz renkli (mavi-yeşil) FL emisyon göstermiştir.



Şekil 3.5. PmFDA, PmABA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin UV ışığı altında FL emisyon görüntüleri ve gün ışığı altında görüntüleri.

PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FL emisyon spektrumları ölçülmüş ve elde edilen spektrumlar Şekil 3.6'da verilmiştir. FL lmleri, maksimum uyarılma ve emisyon dalga boylarını belirlemek için optimize edilmiştir. Daha sonra optimal floresans emisyon spektrumları kaydedildi. PmABA polimerinin FL emisyonunun 410 nm dalga boyunda ve 330 nm'de maksimum uyarılmayla meydana geldiği gözlenmiştir. PmABA polimeri için Stokes kayması, Şekil 3.6a'dan 80 nm olarak hesaplanmıştır. PmFDA, 377 nm dalga boyunda maksimum uyarımla 455 nm dalga boyunda FL emisyonu göstermiştir ve Stokes kayması, Şekil 3.6b'den 78 nm olarak hesaplanmıştır. P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri, PmABA ve PmFDA homopolimerlerinden farklı FL spektrum profili göstermiştir. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerin FL emisyonu 416 nm (λ_{Ex} : 266 nm) ve 418 nm (λ_{Ex} : 333 nm) dalga boylarında grlmştir. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin Stokes kayması homopolimerlerden daha yüksek olarak 85 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.6. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FL emisyon spektrumları

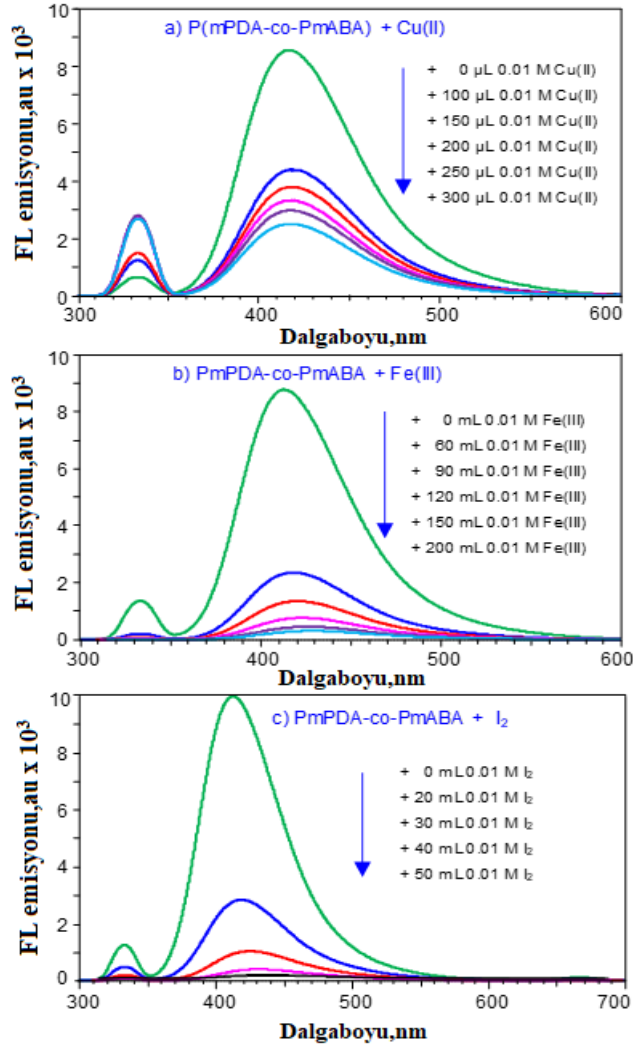
3.6. Fe(III), Cu(II) ve I₂ Doplanması ve Bağlanması

P(mFDA-ko-mABA) polimerlerine Fe(III), Cu(II) ve I₂ bağlanması FL emisyon şiddeti giderme yöntemi kullanılarak incelenmiştir. P(mFDA-ko-mABA) kopolimer çözeltileri Fe(III), Cu(II) ve I₂ katkı maddeleri ile spektrometrik olarak titre edilmiştir. Elde edilen FL şiddeti giderme spektrumları Şekil 3.7'de verilmiştir. FL emisyon şiddeti giderme verilerini kullanarak Fe(III), Cu(II) ve I₂ doplama maddelerinin polimerlere bağlanma sabitlerinin Denklem 3.4 ve 5'de verilen Stern-Volmer (SV) ve Modifiye Stern-Volmer (MSV) denklemleri ile hesaplanmıştır.

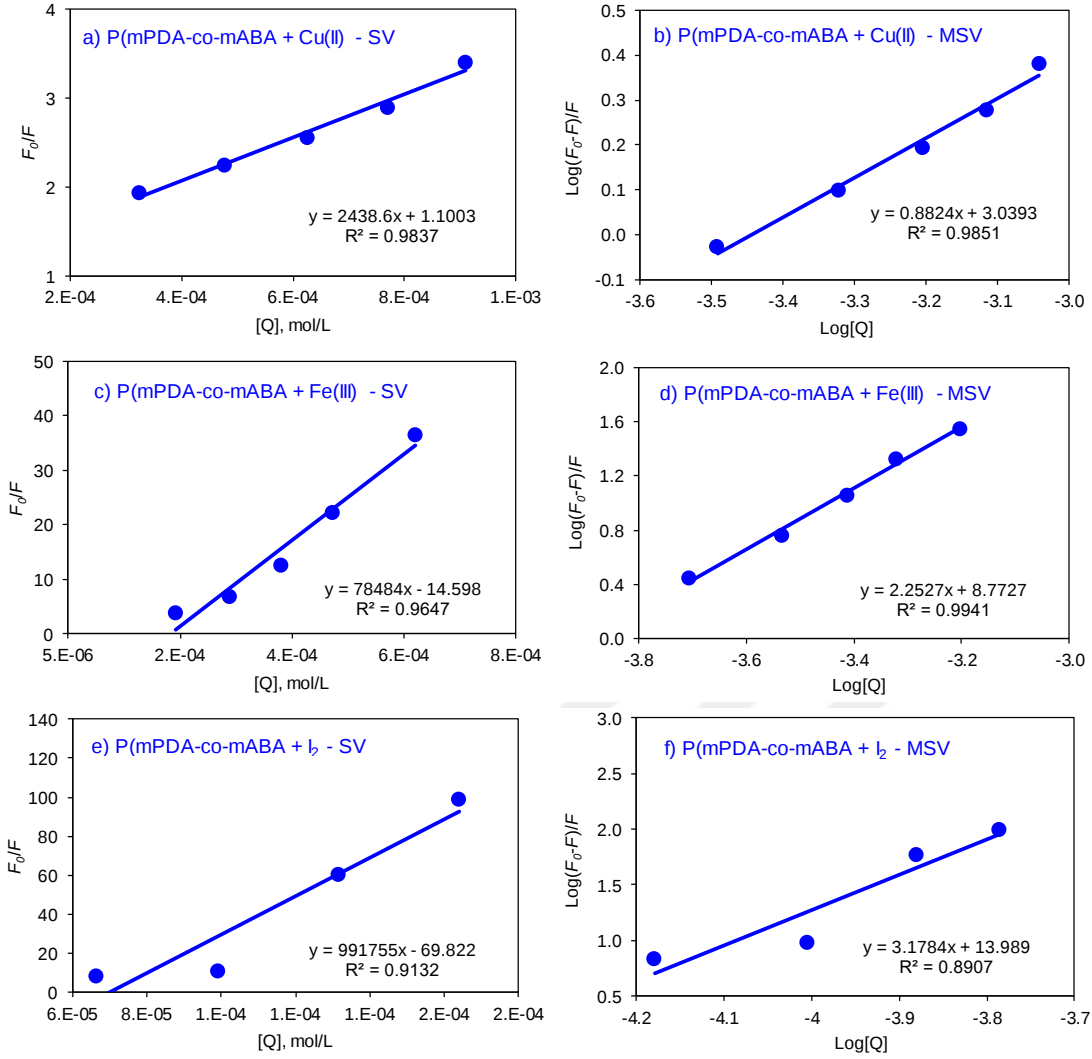
$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (3.4)$$

$$\log \frac{F_0 - F}{F} = \log K_a + n \cdot \log [Q] \quad (3.5)$$

Burada F_0 ve F , sırasıyla katkı maddelerinin Cu(II), Fe(III) ve I_2 yokluğunda ve varlığında polimerlerin floresans şiddetleridir; K_{SV} , Stern-Volmer sabitidir, $[Q]$ FL şiddeti gideren konsantrasyonlarıdır ($[Cu(II)]$, $[Fe(III)]$ ve $[I_2]$); K_a bağlanma sabitidir ve n bağlanma alanine gösterir (Shilpa, vd, 2024; Van de Weert ve Stella, 2011; Shen, vd, 2023) Cu(II), Fe(III) ve I_2 doplama maddeleri içeren ve içermeyen polimer çözeltilerinin emisyon verileri, Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer denklemlerine uygulanmıştır. P(mFDA-ko-mABA) polimeri için Şekil 3.7'de verilmiştir. Tüm PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri için bağlanma sabitleri, Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer grafikleri kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Cu(II), Fe(III) ve I_2 katkılı PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FL emisyon söndürme spektrumları.



Şekil 3.8. Cu(II), Fe(III) ve I_2 eklenerek P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin fluoresans şiddeti giderme yöntemine göre Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer grafikleri.

Cu(II), Fe(III) ve I_2 'nin PmABA polimerine bağlanma denge sabitleri K_a sırasıyla $4,39 \times 10^2$, $2,43 \times 10^{11}$ ve $1,54 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. PmFDA polimeri için Cu(II), Fe(III) ve I_2 'nin bağlanma K_a sabitleri $5,28 \times 10^7$, $1,40 \times 10^7$ ve $1,06 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}$ iken, P(mFDA-ko-mABA) için kopolimerine bağlanma K_a sabitleri sırasıyla $1,09 \times 10^3$, $5,93 \times 10^8$ ve $9,75 \times 10^{13} \text{ M}^{-1}$ idi. Fe(III)'ün PmABA'ya bağlanmasında, Cu(II), Fe(III) ve I_2 'nin PmFDA'ya bağlanmasında Fe(III) ve I_2 'nin PmFDA ya bağlanmasında yüksek bağlanma sabitleri gözlenmiştir. Cu(II), Fe(III) ve I_2 katkı maddeleri redoks aktif ve şelatlayıcı malzemelerdir. Hem redoks ve hem de şelatlayıcı mekanizmalar bu maddelerin polimerlere bağlanmasında etkili olabilir. Bağlanma sabitlerinden karboksilik asit grubunun Fe(III) katkı maddelerinin bağlanmasında

etkili olduğu, amin gruplarının ise Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkı maddelerinin bağlanmasında etkili olduğu görülmüştür.

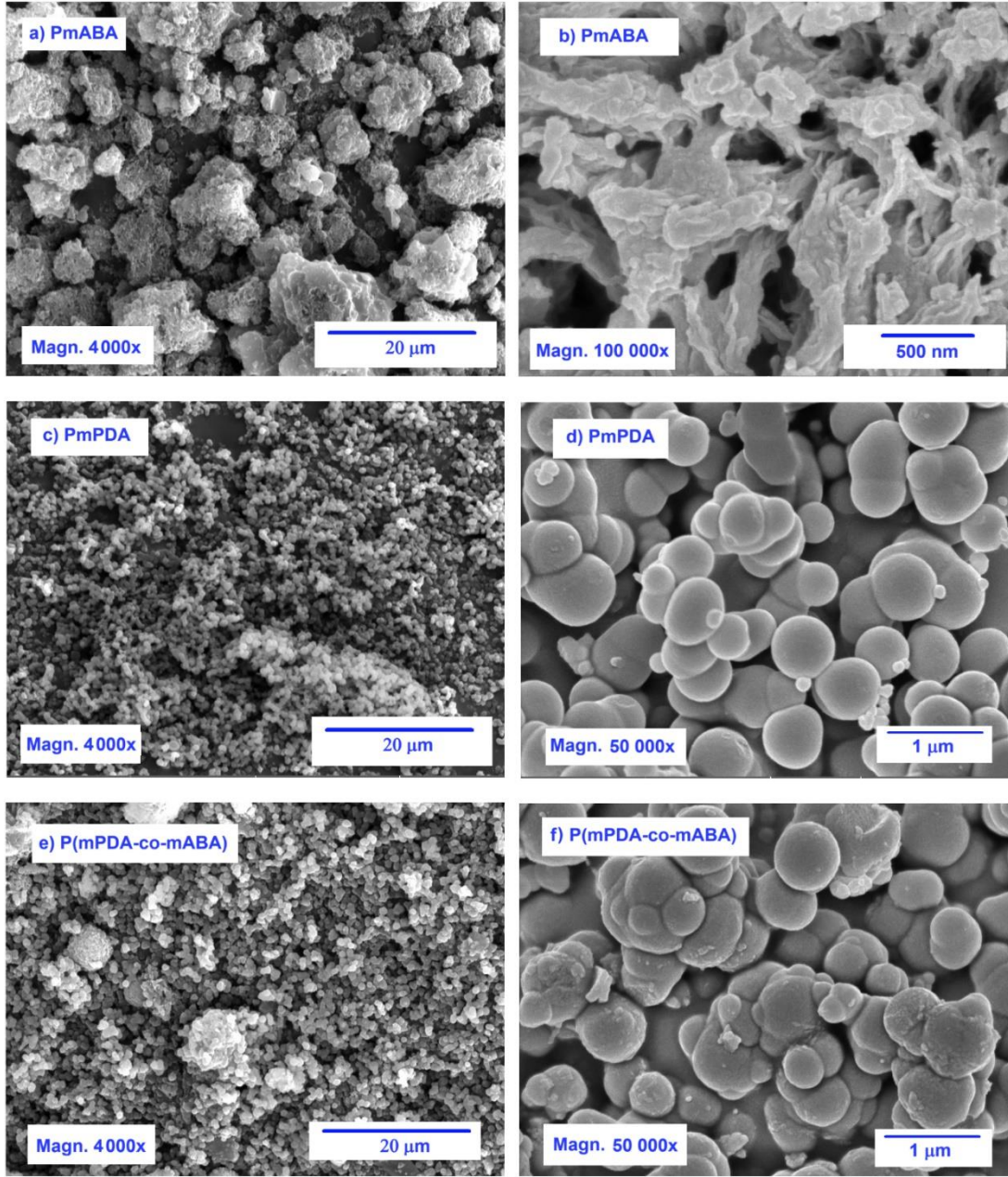
Tablo 3.1. Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) üzerindeki bağlanma sabitleri.

Bağlanan		PmABA	PmFDA	P(mFDA-ko-mABA)
Cu(II)	K_{SW} (LM⁻¹)	1,85 x 10 ³	5,08 x 10 ³	2,44 x 10 ³
	K_a (M⁻¹)	4,39 x 10 ²	5,28 x 10 ⁷	1,09 x 10 ³
	N	0,7926	2,4118	0,8824
Fe(III)	K_{SW} (LM⁻¹)	3,09 x 10 ⁵	3,71 x 10 ⁴	7,85 x 10 ⁴
	K_a (M⁻¹)	2,43 x 10 ¹¹	1,40 x 10 ⁷	5,93 x 10 ⁸
	N	2,7069	1,1745	2,2527
I₂	K_{SW} (LM⁻¹)	5,71 x 10 ²	6,65 x 10 ⁵	9,92 x 10 ⁵
	K_a (M⁻¹)	1,54 x 10 ³	1,06 x 10 ¹⁴	9,75 x 10 ¹³
	N	1,1791	3,4269	3,1784

(K_{SW} Stern-volmer sabiti, K_a: Bağlanma denge sabiti, n: Bağlanma yerleri).

3.7. FE-SEM Analizi

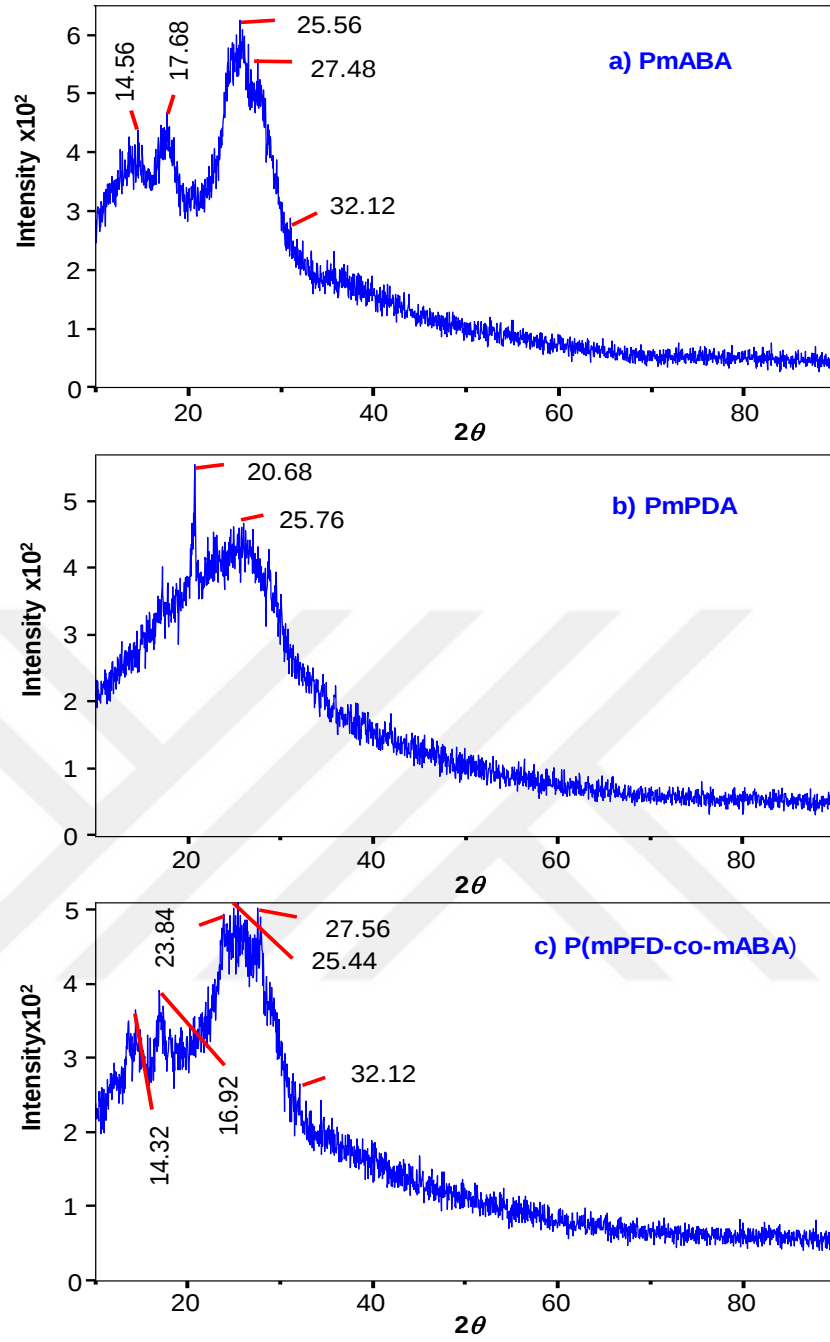
Şekil 3.9'da PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimer numunelerinin farklı büyütmelelerdeki FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir. PmABA homopolimeri, 0-15 µm partikül boyutunda, düzensiz şekilli, keskin kenarlı, erimiş benzeri partiküllere sahiptir ve 0-400 nm nano gözenekli bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. PmFDA homopolimeri, 0-900 nm parçacık boyutlarına sahip, pürüzsüz yüzeylere sahip, homojen, düzenli ve küresel şekilli parçacıklara sahiptir. P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri, 0-800 nm parçacık boyutlarına sahip, homojen, düzenli ve küresel şekilli parçacıklara sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.9. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin FE-SEM görüntüleri.

3.8. XRD Analizi

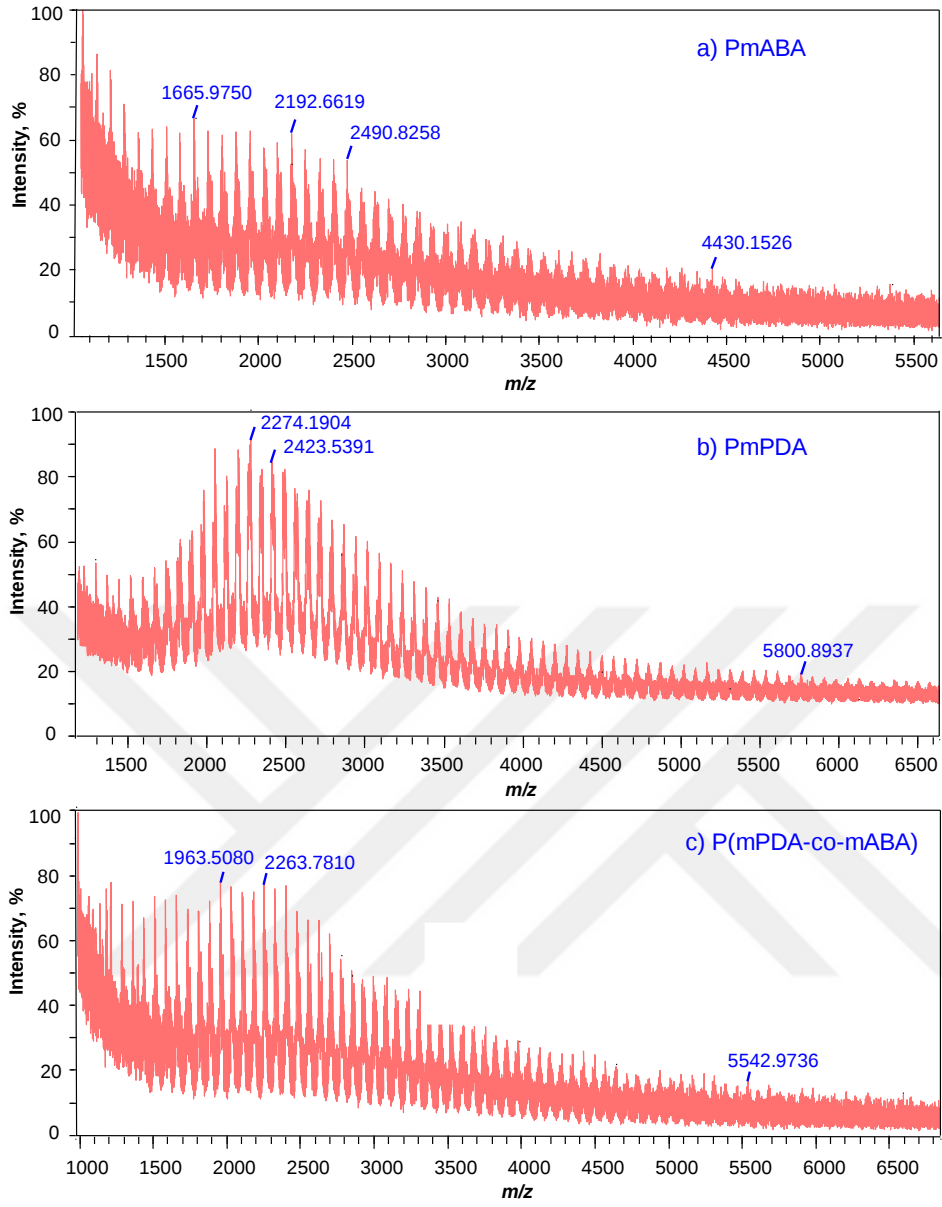
PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimer örneklerinin XRD patternleri Şekil 3.10'da gösterilmektedir. PmFDA homopolimeri çoğunlukla amorf yapıya sahip olduğu, PmABA homopolimeri ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri daha yüksek kristal özellik göstermektedir. PmABA homopolimeri yaklaşık 14° , 17° , 25° ve 27° 'de, PmFDA homopolimeri yaklaşık 20° ve 25° 'de, ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri yaklaşık 14° , 17° , 23° , 25° ve 27° pikler verdiği görülmüştür.



Şekil 3.10. PmABA, PmPDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin XRD patternleri.

3.9. MALDI-TOF-MS Analizi

PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin MALDI-TOF-MS spektrumları Şekil 3.11'de gösterilmektedir. MS spektrumları ölçümleri, PmABA homopolimerinin ortalama moleküler ağırlığının (M_n) 2192 olduğunu ve 4500 Da'a kadar dağılım göstermiştir. PmFDA homopolimerinin M_n değeri 2423 Da ve 5800 Da'ya kadar dağılım göstermektedir. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin M_n 'sinin 2263 Da olduğu ve 5500 Da'ya kadar dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.11. PmABA, PmPDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin MALDI-TOF-MS spektrumları.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kopolimerler kendini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinin özelliklerini içermektedir ve homopolimerlerin çözünürlüğünü ve işlenebilirliğini geliştirmek için sentezlenirler. Poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) ve poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA), iletken polianilin polimerinin türevleri arasındadır. Fenilendiamin polimerleri polianilin sentezine benzer olarak sentezlenebilmektedir. En çok çalışılan iletken polimerlerden biri olan polianilin iletkenliği, redoks aktivitesi ve duyarlılığı nedeniyle özellikleri ön plana çıkmaktadır. Standart polianilinin iletken ve yarı iletken karaktere sahip formları mevcuttur. Redoks aktivitesi, polimerin oksitlenebilme veya indirgenebilme yeteneklerine sahiptir. Bu özellikler enerji dönüşümlerinde ve korozyondan korunmada kullanılmaktadır.

Poli(*m*-fenilendiamin) homopolimeri yaygın organik çözücüler içinde düşük çözünürlüğe sahiptir. P(mFDA)'nın özelliklerini geliştirmek ve farklı işlevsellikler sağlamak için, *m*-fenilendiaminin (mFDA) çeşitli kopolimerleri birçok araştırmacı tarafından sentezlenmiştir. Li vd. (2003) farklı monomer oranlarında *m*-fenilendiamin ve *o*-etoksianilin kullanarak çözünür kopolimerler sentezlemişlerdir. Zoromba vd. [2009] mekanokimyasal katı hal polimerizasyonu ve arayüzey polimerizasyon yöntemleriyle bir kopolimer olarak poli(*o*-aminofenol-ko-*m*-fenilendiamin) P(oAP-mFDA) kopolimerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Mekanokimyasal ve arayüzey yöntemleriyle elde edilen kopolimer örnekleri için band aralığı enerjilerini sırasıyla 2,19 eV ve 2,09 eV olarak bulmuşlardır. Poli(*m*-fenilendiamin-ko-anilin) P(mFDA-ko-ANI) [2018] ve poli(*m*-fenilendiamin-ko-antranilik asit) P(mFDA-ko-ANTH) [2019]. *m*-fenilendiamin ve *o*-anisidin kopolimerleri, oksidatif polimerizasyon kullanılarak Melad ve Hilles [2024] tarafından sentezlenmiştir. Diğer taraftan bazı araştırmacılar tarafından anilin ve *m*-aminobenzoik asit kopolimerleri sentezlenmiştir [Adhikari ve Banerji, 2013; Jokić vd, 2017; Hrichi vd, 2017; Thiemann ve Brett, 2001].

Poli(*m*-fenilendiamin-ko-*m*-aminobenzoik asit) (PmFDA-ko-mABA) kopolimeri amin, imin, kinoid, fenazin ve karboksilik asit işlevlerine sahiptir. Bu kopolimerdeki

karboksilik asit işlevselliği, poli(*m*-fenilendiamin) polimerine kendi kendine doplama, metal iyonu şelatlaması, optik özellikler vb. gibi yeni özelliklere sahip olabilmektedir.

Bu çalışmada, P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri sentezlenmiştir. Amonyum persülfatın kullanılarak kimyasal oksidasyon yöntemi ile P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri sentezlenmiştir. Bu çalışmada poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) ve poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) homopolimerleri de sentezlenmiştir. P(mFDA-ko-ABA) kopolimerinin özellikleri, poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) ve poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) homopolimerleriyle karşılaştırılmalı analizleri yapılmıştır. Sentezlenen poli(*m*-fenilendiamin) (PmFDA) ve poli(*m*-aminobenzoik asit) (PmABA) homopolimerleri ve P(mFDA-ko-ABA) kopolimeri, FT-IR, UV-Gör. bölge absorpsiyon spektroskopisi, floresans (FL) emisyonu, SEM, XRD ve MALDI-TOF-MS spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

NMP çözeltilerindeki PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerinin UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları alınmıştır. PmFDA polimerinin absorpsiyon spektrumunda maksimumu olarak 281 nm'de ve omuz olarak 380 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. PmFDA'nın absorpsiyon profili görünür bölgede 640 nm'ye kadar uzanmaktadır. PmABA polimeri maksimumları 294 nm ve 380 nm dalga boylarında olan bir absorpsiyon spektrumu göstermiştir. PmABA polimerinin absorpsiyonu 840 nm'ye kadar uzanmaktadır. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin absorpsiyon spektrumu, PmFDA ve PmABA homopolimerlerinden farklı absorpsiyon profiliyle sonuçlanmıştır. P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri için absorpsiyon bantlarının maksimumları 294 nm ve 380 nm'de gözlenmiş ve absorpsiyon spektrumu yaklaşık 840 nm'ye kadar uzandığı görülmüştür. PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri için 280 -294 nm'deki absorpsiyon bantları, benzenoid halkalarının $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilmiştir. Yaklaşık 380 nm'deki absorpsiyonlar $n-\pi^*$ geçişidir ve daha yüksek absorpsiyon bantları polaron- π^* ve π -polaron geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

PmFDA ve PmABA homo polimerlerinin ve P(mFDA-ko-ABA) kopolimerinin Cu(II), Fe(III) ve I₂ redoks reaktifleri ile doplaması yapılmıştır. Cu(II), Fe(III) ve I₂ ile doplaması yapılan polimerler UV-gör. bölge absorpsiyon spektroskopisi ve FL emisyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Cu(II), Fe(III) ve I₂ ile doplanmış ve doplanmamış polimerlerin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumlarında direkt ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri hesaplanmıştır. PmABA polimerinin doğrudan

geçişli bant aralığı enerjisi 1,96 eV ve indirek geçişli bant aralığı enerjisi 1,54 eV olarak bulunmuştur. PmFDA polimerinin direk geçişli bant aralığı enerjisi 2,62 eV ve indirek geçişli bant aralığı enerjisi 1,90 eV olduğu belirlenmiştir. P(mFDA-co-PmABA) kopolimerinin ise direkt geçişli bant aralığı enerjisi 2,32 eV ve indirek geçişli bant aralığı enerjisi 1,78 eV olarak homo polimerlerinin değerleri arasında elde edilmiştir. P(mFDA-ko-ABA) kopolimerinin bant aralığı enerjileri Cu(II), Fe(III) ve I₂ ile doplanması ile azalması gözlenmiştir.

Sentezlenen PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri FL spektroskopisi ile incelenmiş ve UV ışın altında, PmABA mavi renkli FL emisyonu ve PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerleri turkuaz renkli (mavi-yeşil) FL emisyonu yaptığı gözlenmiştir.

Cu(II), Fe(III) ve I₂ doplama reaktiflerinin PmABA, PmFDA ve P(mFDA-ko-mABA) polimerlerine bağlanma K_a denge sabitleri FL emisyonu giderme yöntemi ile incelenmiştir. Modifiye Edilmiş Stern-Volmer metodu kullanılarak bağlanma K_a denge sabitleri hesaplanmıştır. PmABA polimerine bağlanma denge sabitleri (K_a), sırasıyla $4,39 \times 10^2$, $2,43 \times 10^{11}$ ve $1,54 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur. PmFDA polimeri için Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin bağlanma K_a sabitleri $5,28 \times 10^7$, $1,40 \times 10^7$ ve $1,06 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}$ iken P(mFDA-ko-mABA) için kopolimerde bağlanma K_a sabitleri sırasıyla $1,09 \times 10^3$, $5,93 \times 10^8$ ve $9,75 \times 10^{13} \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Fe(III)'ün PmABA'ya bağlanmasında, Cu(II), Fe(III) ve I₂'nin PmFDA'ya bağlanmasında ve Fe(III) ve I₂'nin P(mFDA-ko-mABA) polimerine bağlanmasında yüksek bağlanma sabitleri gözlenmiştir. Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkı maddeleri redoks aktif ve şelatlayıcı malzemelerdir ve hem redoks hem de şelatlayıcı mekanizmalar bunların polimerlere bağlanmasında etkili olabilir. Bağlanma sabitlerinden karboksilik asit grubunun Fe(III) katkı maddelerinin bağlanmasında etkili olduğu, amin gruplarının ise Cu(II), Fe(III) ve I₂ katkı maddelerinin bağlanmasında etkili olduğu sonucuna varılabilir.

FE-SEM görüntülerinde, PmABA homo polimeri, 0-15 µm tanecik boyutlarında ve 0-400 nm nano gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. PmFDA homo polimeri, 0-900 nm parçacık boyutlarında, düzenli ve küresel şekilli taneciklere sahip olduğu belirlenmiştir. P(mFDA)-ko-mABA) kopolimeri de 0-800 nm aralığındaki boyutlarında, düzenli ve küresel şekilli taneciklere sahip olduğu görülmüştür.

XRD analizlerinden PmFDA homo polimerinin daha çok amorf özellikleri sahip olduğu görülmüştür. PmABA homo polimeri ve P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri daha yüksek oranda kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür.

MALDI-TOF-MS analizlerinden P(mFDA-ko-mABA) kopolimerinin ortalama molekül ağırlığı (M_n) 2263 Da olduğu ve molekül ağırlıklarının 5500 Da'a kadar olan dağılım gösterdiği bulunmuştur. P(mFDA-ko-mABA) kopolimerin Fe(III) ve I_2 yüksek oranda bağlanmaktadır ve Fe(III) ve I_2 katkılı P(mFDA-ko-mABA) kopolimer ışık absorpsiyonu, floresans emisyonu ve elektrokimyasal alanlarda potansiyeli olan bir malzeme olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki çalışmalar öneri olarak sunmuştur.

P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri güneş enerji hücrelerinde Fe(III), Cu(II) ve I_2 doplu ve doplanmadan kullanılmasının araştırıldığı kapsamlı yeni bir çalışma planlanabilir.

P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri monomerlerinin farklı başlangıç oranlarında doplu ve dopsuz olarak yeniden sentezlenip optik iletkenlik ve kristalizasyon özellikleri incelenebilir.

Fe(III), Cu(II) ve I_2 doplu ve doplanmadan P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri kapasitor ve voltametrik olmak üzere elektrokimyasal özellikleri yeni bir çalışmada incelenebilir.

Ayrıca Fe(III), Cu(II) ve I_2 doplu ve doplanmadan P(mFDA-ko-mABA) kopolimeri antibakteriyel özelliklerinin ve termal özelliklerinin içeren çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Adhikari, S., & Banerji, P. (2013). Poly (aniline-co-m-aminobenzoic acid) deposited on poly (vinyl alcohol): Synthesis and characterization. *Bulletin of Materials Science*, 36, 641-645.
- [2] Akkaya, T., Gülfen, M., & Olgun, U. (2013). Adsorption of rhodium (III) ions onto poly (1, 8-diaminonaphthalene) chelating polymer: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Reactive and Functional Polymers*, 73(12), 1589-1596.
- [3] Ali, M. S., Rehman, M. T., Al-Lohedan, H. A., & Alajmi, M. F. (2023). Study of the binding of cuminaldehyde with bovine serum albumin by spectroscopic and molecular modeling methods. *Journal of Spectroscopy*, 2023(1), 4191046.
- [4] Amer, I., Young, D. A., & Vosloo, H. C. (2013). Chemical oxidative polymerization of m-phenylenediamine and its derivatives using aluminium triflate as a co-catalyst. *European Polymer Journal*, 49(10), 3251-3260.
- [5] Amin, P. O., Ketuly, K. A., Saeed, S. R., Muhammadsharif, F. F., Symes, M. D., Paul, A., & Sulaiman, K. (2021). Synthesis, spectroscopic, electrochemical and photophysical properties of high band gap polymers for potential applications in semi-transparent solar cells. *BMC Chemistry*, 15, 1-15.
- [6] Dash, M. P., Tripathy, M., Sasmal, A., Mohanty, G. C., & Nayak, P. L. (2010). Poly (anthranilic acid)/multi-walled carbon nanotube composites: spectral, morphological, and electrical properties. *Journal of Materials Science*, 45, 3858-3865.
- [7] Erim, Ü. C., Gülfen, M., & Aydın, A. O. (2013). Separation of gold (III) ions by 1, 8-diaminonaphthalene-formaldehyde chelating polymer. *Hydrometallurgy*, 134, 87-95.
- [8] Findik, S., Gülfen, M., & Aydın, A. O. (2014). Adsorption of selenite ions onto poly (1, 8-diaminonaphthalene) synthesized by using ammonium persulfate. *Separation Science and Technology*, 49(18), 2890-2896.
- [9] Ge, L. Y., Li, S. J., Zhao, C. R., & Deng, H. H. (2014). Interaction between Enrofloxacin and the Extracellular Polymeric Substances from *Platymonas subcordiformis*. *Advanced Materials Research*, 1015, 531-535.
- [10] Giray, D., Balkan, T., Dietzel, B., & Sarac, A. S. (2013). Electrochemical impedance study on nanofibers of poly (m-anthranilic acid)/polyacrylonitrile blends. *European Polymer Journal*, 49(9), 2645-2653.
- [11] Hosny, N. M., Badr, M., & El-Dossoki, F. I. (2018). Doped poly (m-phenylenediamine-co-aniline)(P (mPD-co-ANI)): synthesis, characterization, physical properties, and precursor for CuO nanoparticles. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(14), 1485-1495.

- [12] Hosny, N. M., Badr, M., & El-Dossoki, F. I. (2019). Copolymer of m-phenylenediamine and anthranilic acid (P (mPDA-co-AA): new precursor of MnO Nanoparticles. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(11), 1178-1190.
- [13] Hosny, N. M., Samir, G., Zoromba, M. S., & Alghool, S. (2017). Doped poly (m-phenylenediamine)(PmPDA): a new precursor for Cr₂O₃ nanoparticles. *Polymer Science, Series B*, 59, 91-96.
- [14] Hrichi, H., Monser, L., & Adhoum, N. (2017). A novel electrochemical sensor based on electropolymerized molecularly imprinted poly (aniline-co-anthranilic acid) for sensitive detection of amlodipine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 805, 133-145.
- [15] Huang, M. R., Peng, Q. Y., & Li, X. G. (2006). Rapid and effective adsorption of lead ions on fine poly (phenylenediamine) microparticles. *Chemistry–A European Journal*, 12(16), 4341-4350.
- [16] Jokić, B. M., Džunuzović, E. S., Grgur, B. N., Jugović, B. Z., Trišović, T. L., Stevanović, J. S., & Gvozdenović, M. M. (2017). The influence of m-aminobenzoic acid on electrochemical synthesis and behavior of poly (aniline-co-(m-aminobenzoic acid)). *Journal of Polymer Research*, 24, 1-8.
- [17] Kumar, M. R. and Freund, M. S. Self-Doped Polymers in Müllen, K., Reynolds; J.R., Masuda, T., (2013). *Conjugated Polymers: A Practical Guide to Synthesis* The Royal Society of Chemistry, Chap. 17, pp. 359-383.
- [18] Li, X. G., Huang, M. R., & Yang, Y. (2001). Synthesis and characterization of o-phenylenediamine and xylylene copolymers. *Polymer*, 42(9), 4099-4107.
- [19] Li, X. G., Duan, W., Huang, M. R., Yang, Y. L., Zhao, D. Y., & Dong, Q. Z. (2003). A soluble ladder copolymer from m-phenylenediamine and ethoxyaniline. *Polymer*, 44(19), 5579-5595.
- [20] Lu, J. F., Wang, L., Lai, Q. Y., Chu, H. Y., & Zhao, Y. (2009). Study of capacitive properties in supercapacitor for copolymer of aniline with m-phenylenediamine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 1803-1810.
- [21] Luqman, M., Alqaed, S., Almeahmadi, F. A., Shakeel, N., Ahamed, M. I., Alshareef, R. S., ... & Alhathi, M. A. (2024). Poly (m-phenylenediamine) based nanocomposite as high-performance biofuel cell electrode for renewable energy generation using environmentally friendly and biocompatible materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118265.
- [22] Mammad, M. H., Gülfen, M., Olgun, U., & Özdemir, A. (2024). Synthesis, spectroscopy, band gap energy and electrical conductivity of poly (dopamine-co-aniline) copolymer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 308, 123712.
- [23] Melad, O., & Hilles, M. (2024). Co-Terpolymerization of m-phenylenediamine, O-Anisidine, 2,3-Xylylene: Synthesis and Characterization. *Journal of Mathematics*, 11(1).
- [24] Mildan, E., & Gülfen, M. (2015). Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Pd (II) adsorption onto poly (m-aminobenzoic acid) chelating polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(37), 42533.

- [25] Olgun, U., & Gülfen, M. (2014). Doping of poly (o-phenylenediamine): spectroscopy, voltammetry, conductivity and band gap energy. *Reactive and Functional Polymers*, 77, 23-29.
- [26] Olgun, U., & Gülfen, M. (2015). Low-band gap and fluorescent poly (triphenylamine-thiazolo [5, 4-d] thiazole) copolymer dye. *RSC Advances*, 5(24), 18710-18719.
- [27] Öztürk, T., Gülfen, M. & Özdemir, A. (2020). Sorption of Pt(IV) ions on poly(m-aminobenzoic acid) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *SN Applied Science*. 2, 1886
- [28] Rivas, B. L., & Sanchez, C. O. (2003). Poly (2-) and (3-aminobenzoic acids) and their copolymers with aniline: Synthesis, characterization, and properties. *Journal of applied polymer science*, 89(10), 2641-2648.
- [29] Sangiorgi, N., Aversa, L., Tatti, R., Verucchi, R., & Sanson, A. (2017). Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, 64, 18-25.
- [30] Shaaban, A. F. F., Metwally, A. M., Azab, M. M., Mahmoud, A. A., & Ali, H. M. (2020). Synthesis, characterization, morphology and adsorption performance towards Cu²⁺ ions of nano-sized homopolymers of o-aminophenol poly (o-AP). *Journal of Polymer Research*, 27, 1-10.
- [31] Shen, T.; Chen, M.; Zhang, H.; Sun, J.Z.; Tang, B.Z. (2023) Copolymers of 4-Trimethylsilyl Diphenyl Acetylene and 1-Trimethylsilyl-1-Propyne: Polymer Synthesis and Luminescent Property Adjustment. *Molecules* 28, 27.
- [32] Shilpa, A. S., Thangadurai, T. D., Bhalerao, G. M., & Maji, S. (2024). Tailor-designed carbon-based novel fluorescent architecture for nanomolar detection of radioactive elements U (VI) and Th (IV) in pH±5.0. *Talanta*, 125783.
- [33] Song, X., Sun, H., Yang, S., Zhao, S., & Liao, F. (2016). Synthesis of photoluminescent o-phenylenediamine-m-phenylenediamine copolymer nanospheres: An effective fluorescent sensing platform for selective and sensitive detection of chromium (VI) ion. *Journal of Luminescence*, 169, 186-190.
- [34] Suryawanshi VD, Walekar LS, Gore AH, Anbhule PV, Kolekar GB. Spectroscopic analysis on the binding interaction of biologically active pyrimidine derivative with bovine serum albumin. *J Pharm Anal*. 2016 F6(1):56-63.
- [35] Stejskal, J. (2015). Polymers of phenylenediamines. *Progress in Polymer Science*, 41, 1-31.
- [36] Thiemann, C., & Brett, C. M. (2001). Electrosynthesis and properties of conducting polymers derived from aminobenzoic acids and from aminobenzoic acids and aniline. *Synthetic Metals*, 123(1), 1-9.
- [37] Van de Weert, M., & Stella, L. (2011). Fluorescence quenching and ligand binding: A critical discussion of a popular methodology. *Journal of Molecular Structure*, 998(1-3), 144-150.
- [38] Zare, E. N., Lakouraj, M. M., & Ashna, A. (2018). Synthesis of conductive poly (3-aminobenzoic acid) nanostructures with different shapes in acidic ionic liquids medium. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 514-52.

- [39] Zare, E. N., Lakouraj, M. M., & Moosavi, E. (2016). Poly (3-aminobenzoic acid)@ MWCNTs hybrid conducting nanocomposite: preparation, characterization, and application as a coating for copper corrosion protection. *Composite Interfaces*, 23(7), 571-583.
- [40] Zhang, Y., Li, H., Luo, Y., Shi, X., Tian, J., & Sun, X. (2011). Poly (m-phenylenediamine) nanospheres and nanorods: selective synthesis and their application for multiplex nucleic acid detection. *PLoS One*, 6(6), e20569.
- [41] Zoromba, M.S., Abdel-Aziz, M.H., Bassyouni, M. et al. (2019). Synthesis of o-aminophenol-m-phenylenediamine copolymer: an eco-friendly approach. *Journal of Polymer Research*, 26, 34-40.
- [42] Zoromba, M. S., Alshehri, A. A., Al-Hossainy, A. F., & Abdel-Aziz, M. H. (2021). Doped-poly (anthranilic acid-co-o-phenylene diamine) thin film for optoelectronic applications. *Optical Materials*, 111, 110621.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Murat DİKMEN

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2003 Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- Yükseklisans** : 2024 Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Analitik Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2006 yılından itibaren Altinküre Okullarında Kimya Öğretmeni olarak çalışmaya devam etmektedir.