T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ KİTİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DİYOT UYGULAMALARI

Önder AKSOY

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Eylül 2016

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Önder AKSOY tarafından yapılan "**Yeni Kitin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Diyot Uygulamaları**" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından **Kimya** Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesin

Unvanı Adı Soyadı

Başkan:Prof. Dr. İsmet KAYA

Üye : Prof. Dr. Giray TOPAL

Üye: Prof. Dr. İlhan UZUN (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Zülfiye İLTER

Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 05/09/2016

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2016

DOÇ.DR. SEVTAP SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. İlhan UZUN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen ayrıca FT-IR ve NMR analizlerinin yorumlanmasında yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim.

SEM ve iletkenlik analizlerinin yapılmasında yardımlarından ve çalışmanın diyot uygulamaları ile ilgili kısmında yorumlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a, XRD analizlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında yardımlarından dolayı Sayın Doç.Dr. Ömer ÇELİK'e, TGA ve DSC analizlerinin yapılmasında yardımlarından dolayı Uzman Serhat UZAN'a ve katı NMR analizlerinin yapılmasında yardımlarından dolayı ODTÜ merkez laboratuarı personellerine teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Cezmi KAYAN'a, Arş. Gör. Dr. Reşit ÇAKMAK'a ve Arş. Gör. Dr. Hatice KARAER'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca destek ve yardımlarını hiç esirgemeyen, varlık sebebim sevgili annem Refika AKSOY'a ve sevgili babam Fikri AKSOY'a gösterdikleri anlayış ve sabırdan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmayı, ZGEF.15.012 no'lu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR..... i
İÇİNDEKİLER..... ii
ÖZET..... iv
ABSTRACT..... v
ŞEKİL LİSTESİ..... vi
ÇİZELGE LİSTESİ..... ix
KISALTMA VE SİMGELER..... xi
1. GİRİŞ..... 1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler..... 2
1.1.1. Polimerlerin Elde Ediliş Yöntemleri..... 2
1.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması..... 4
1.1.3. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması..... 7
1.1.4. Polimerlerin Termal Özellikleri..... 9
1.1.5. Kitin Hakkında Bilgiler..... 10
1.2. Schottky Diyot ve Kullanım Alanları..... 12
1.3. Çalışmada Kullanılan Ölçüm Teknikleri..... 13
1.3.1. FT-IR Spektroskopisi..... 13
1.3.2. ^{13}C CP/MAS NMR Spektroskopisi..... 13
1.3.3. X-Işını Difraktometresi..... 13
1.3.4. SEM..... 14
1.3.5. Termogravimetrik Analiz..... 14
1.3.6. Diferansiyel Termal Analiz 15
1.3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri..... 15
2. KAYNAK ÖZETLERİ..... 17
Önceki Çalışmalar..... 17
3. MATERYAL VE METOT..... 21
3.1. Materyal..... 21
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... 21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri..... 21
3.2. Metot..... 23
3.2.1. Kitin Çözeltisinin Hazırlanması..... 23
3.2.2. K35DK Maddesinin Sentezi..... 23

3.2.3.	K45DA Maddesinin Sentezi……	24
3.2.4.	K4NK Maddesinin Sentezi ……..	25
3.2.5.	KOAK Maddesinin Sentezi……	25
3.2.6.	KFD Maddesinin Sentezi……	26
3.2.7.	KDA Maddesinin Sentezi ……..	26
3.2.8.	KB33'44'TD Maddesinin Sentezi …….	27
3.2.9.	KK3KA Maddesinin Sentezi …….	29
3.2.10.	Kitin ve Türevleri ile Diyot Oluşturulması ve Karakterizasyonu……	29
4.	**BULGULAR VE TARTIŞMA**……	31
4.1.	Kitine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……..	31
4.2.	K35DK Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……	38
4.3.	K45DA Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……	44
4.4.	K4NK Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi…….	50
4.5.	KOAK Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……	56
4.6.	KFD Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……	61
4.7.	KDA Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……	67
4.8.	KB33'44'TD Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……..	73
4.9.	KK3KA Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi……..	78
4.10.	Diyotlara Ait Elektriksel Özelliklerin Analizi…….	88
4.11.	Diyotların Işığa Karşı Duyarlılıkları……	94
5.	**SONUÇ VE ÖNERİLER**……..	97
6.	**KAYNAKLAR**……	101
	ÖZGEÇMİŞ…….	109

ÖZET

YENİ KİTİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DİYOT UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

ÖNDER AKSOY

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2016

Bu çalışmada, karides kabuklarından elde edilen kitin asit klorürler, karboksilik asitler ve anhidritle etkileştirildi. Kitin ve yeni sentezlenen maddeler farklı tekniklerle karakterize edildi. Ayrıca kitin ve sentezlenen kitin türevleri ile diyot oluşturularak karakterize edildi.

Kitin sırasıyla 3,5-dinitrobenzoil klorür (35DK), ftaloil diklorür (FD), o-asetilsalisiloil klorür (OAK), 4-nitrobenzoil klorür (4NK), 4,5-dikloroftalik asit (45DA), difenik asit (DA), kumarin-3-karboksilik asit (K3KA) ve benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit (B33'44'TD) maddeleri ile etkileştirildi. Kitin ve yeni sentezlenen maddeler FT-IR, katı faz ^{13}C CP/MAS NMR, XRD, SEM, TGA, DSC ve iletkenlik ölçümü teknikleri ile karakterize edildi.

Kitin ve yeni sentezlenen maddelerin yapılarını belirlemek için FT-IR ve ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopileri kullanılmıştır. FT-IR ve ^{13}C CP/MAS NMR spektrumları esterleşme tepkimesinin gerçekleştiğini göstermiştir. Kitin ve sentezlenen maddelerin kristal boyutları ve kristallik indeksleri XRD analizleri ile karşılaştırıldı. XRD analiz sonuçları sentezlenen maddelerin kitine göre daha düşük kristallik derecesine sahip olduklarını göstermiştir. SEM analizi ile kitin ve sentezlenen maddelerin yüzey morfolojisi belirlendi. Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile kitin ve sentezlenen maddelerdeki kütle kaybı artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlendi. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği ile kitin ve sentezlenen maddeler tarafından soğurulan veya salıverilen ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlendi. Sentezlenen maddelerin elektriksel iletkenlikleri ölçüldü ve K4NK, K35DK, K45DA, KOAK, KFD, KB33'44'TD maddelerinin yarı iletken özellik gösterdikleri tespit edildi. Ayrıca sentezlenen maddelerin diyotları (Au/polimer/n-Si) yapıldı ve bu diyotların karanlıkta ve aydınlatma altında akım-gerilim (I-V) ölçümleri alındı. Aydınlatma için 100 mW/cm^2 şiddetindeki ışık kaynağı kullanıldı. I-V grafiklerinden sentezlenen maddelerin diyotlarının doğrultucu özellik gösterdiği görüldü. Daha sonra, bu diyotlara ilişkin bazı parametreler (idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b) ve seri direnç (R_s)) hesaplandı. Son olarak, bu diyotların ışığa karşı duyarlılıkları incelendi ve bu diyotlara ilişkin bazı fotoelektrik özellikler belirlendi.

Anahtar kelimeler: Kitin, polimer, sentez, karakterizasyon, asit klorür, anhidrit, schottky diyot, idealite faktörü, engel yüksekliği

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DIODE APPLICATIONS OF NOVEL CHITIN DERIVATIVES

PhD THESIS

ÖNDER AKSOY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF DICLE

2016

In this study, chitin obtained from shrimp shells was interacted with acid chlorides, carboxylic acids and anhydride. The chitin and new synthesized materials were characterized with different techniques. In addition, these diodes were characterized by forming diodes with chitin and synthesized chitin derivatives.

Chitin was interacted with 3,5-dinitrobenzoyl chloride, phthaloyl dichloride, o-asetylsalicyloyl chloride, 4-nitrobenzoyl chloride, 4,5-dichlorophthalic acid, diphenic acid, coumarin-3-carboxylic acid and benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride, respectively. The chitin and the synthesized materials were characterized by FT-IR, solid state ^{13}C CP/MAS NMR, XRD, SEM, TGA, DSC and conductivity measurement techniques.

FT-IR and ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopies were used to determine the structure of chitin and synthesized materials. FT-IR and ^{13}C CP/MAS NMR spectra showed that esterification reaction is realized. Crystal size and crystalline index of the chitin and synthesized materials were compared by XRD analysis. XRD analysis results showed that synthesized materials have lower crystallinity degree according to chitin. Surface morphology of chitin and synthesized materials was determined by SEM analysis. Mass loss in chitin and synthesized materials with thermogravimetric analysis (TGA) method was determined as a function of increasing temperature. The amount of heat absorbed or released by chitin and synthesized materials with differential scanning calorimetry (DSC) technique was determined as a function of temperature. The electrical conductivity of the synthesized materials was measured and it was found that K4NK, K35DK, K45DA, KOAK, KFD, KB33'44'TD are semiconductor. Besides, the diodes of synthesized materials (Au/polymer/n-Si) were constructed, and the current-voltage (I-V) measurements of these diodes in dark and under illumination were taken. It has been used a light source of 100 mW/cm^2 intensity for lighting. It was seen from I-V graphics that the diodes of synthesized materials show rectifier property. Later on, some parameters (ideality factor (n), barier height (Φ_b) and series resistance (R_s)) related to these diodes were calculated. Lostly, the susceptibility of these diodes to light was investigated, and some photoelectric properties related to these diodes were determined.

Keywords: Chitin, polymer, synthesis, characterization, acid chloride, anhydride, schottky diode, ideality factor, barrier height

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa No
Şekil 1.1.	Polimer zinciri türleri	6
Şekil 1.2.	Polikaprolakton	7
Şekil 1.3.	Bant aralıkları bakımından üç iletkenlik sınıfının şematik olarak gösterimi	8
Şekil 1.4.	İletken polimerlerin ve metallerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi	9
Şekil 1.5.	Kitin molekülünün yapısı	10
Şekil 3.1.	K35DK maddesinin oluşum tepkimesi	23
Şekil 3.2.	K45DA maddesinin oluşum tepkimesi	24
Şekil 3.3.	K4NK maddesinin oluşum tepkimesi	25
Şekil 3.4.	KOAK maddesinin oluşum tepkimesi	25
Şekil 3.5.	KFD maddesinin oluşum tepkimesi	26
Şekil 3.6.	KDA maddesinin oluşum tepkimesi	27
Şekil 3.7.	KB33'44'TD maddesinin oluşum tepkimesi	28
Şekil 3.8.	KK3KA maddesinin oluşum tepkimesi	29
Şekil 3.9.	Nanovak marka vakum sistemi	30
Şekil 3.10.	Oluşturulan diyotların ve ölçüm sisteminin şematik gösterimi	30
Şekil 4.1.	Kitine ilişkin FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.2.	Kitine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu	32
Şekil 4.3.	Kitine ilişkin XRD spektrumu	33
Şekil 4.4.	Kitine ilişkin SEM görüntüsü	35
Şekil 4.5.	Kitine ilişkin TGA ve DTA eğrileri	36
Şekil 4.6.	Kitine ilişkin DSC eğrisi	36
Şekil 4.7.	K35DK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.8.	K35DK maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu	39
Şekil 4.9.	K35DK maddesine ilişkin XRD spektrumu	40
Şekil 4.10.	K35DK maddesine ilişkin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.11.	K35DK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri	42
Şekil 4.12.	K35DK maddesine ilişkin DSC eğrisi	43
Şekil 4.13.	K45DA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.14.	K45DA maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu	45
Şekil 4.15.	K45DA maddesine ilişkin XRD spektrumu	46
Şekil 4.16.	K45DA maddesine ilişkin SEM görüntüsü	47

Şekil 4.17. K45DA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri 48
Şekil 4.18. K45DA maddesine ilişkin DSC eğrisi 49
Şekil 4.19. K4NK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu 50
Şekil 4.20. K4NK maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 51
Şekil 4.21. K4NK maddesine ilişkin XRD spektrumu 52
Şekil 4.22. K4NK maddesine ilişkin SEM görüntüsü 53
Şekil 4.23. K4NK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri 54
Şekil 4.24. K4NK maddesine ilişkin DSC eğrisi 55
Şekil 4.25. KOAK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu 56
Şekil 4.26. KOAK maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 57
Şekil 4.27 KOAK maddesine ilişkin XRD spektrumu 58
Şekil 4.28. KOAK maddesine ilişkin SEM görüntüsü 59
Şekil 4.29. KOAK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri 60
Şekil 4.30. KOAK maddesine ilişkin DSC eğrisi 61
Şekil 4.31. KFD maddesine ilişkin FT-IR spektrumu 62
Şekil 4.32. KFD maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 63
Şekil 4.33. KFD maddesine ilişkin XRD spektrumu 64
Şekil 4.34. KFD maddesine ilişkin SEM görüntüsü 65
Şekil 4.35. KFD maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri 66
Şekil 4.36. KFD maddesine ilişkin DSC eğrisi 67
Şekil 4.37. KDA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu 68
Şekil 4.38. KDA maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 69
Şekil 4.39. KDA maddesine ilişkin XRD spektrumu 70
Şekil 4.40. KDA maddesine ilişkin SEM görüntüsü 71
Şekil 4.41. KDA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri 72
Şekil 4.42. KDA maddesine ilişkin DSC eğrisi 72
Şekil 4.43. KB33'44'TD maddesine ilişkin FT-IR spektrumu 73
Şekil 4.44. KB33'44'TD maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 75
Şekil 4.45. KB33'44'TD maddesine ilişkin XRD spektrumu 75
Şekil 4.46. KB33'44'TD maddesine ilişkin SEM görüntüsü 76
Şekil 4.47. KB33'44'TD maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri 77
Şekil 4.48. KB33'44'TD maddesine ilişkin DSC eğrisi 78
Şekil 4.49. KK3KA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu 79
Şekil 4.50. KK3KA maddesine ilişkin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu 80
Şekil 4.51. KK3KA maddesine ilişkin XRD spektrumu 81
Şekil 4.52. KK3KA maddesine ilişkin SEM görüntüsü 82

Şekil 4.53.	KK3KA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri	82
Şekil 4.54.	KK3KA maddesine ilişkin DSC eğrisi	83
Şekil 4.55.	Sentezlenen maddelerin kristallik indekslerinin kitinin kristallik indeksi ile karşılaştırılması	87
Şekil 4.56.	**a)** Kitin **b)** K4NK **c)** K35DK **d)** K45DA **e)** KOAK **f)** KB33'44'TD **g)**KDA **h)**KFD **i)** KK3KA molekülleri ile oluşturulan Au/polimer/n-Si diyotların akım-gerilim karakteristiği	91
Şekil 4.57.	Diyotlara ait Norde fonksiyon grafikleri	94

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa No
Çizelge 3.1.	Kullanılan alet ve cihazlara ilişkin bilgiler	21
Çizelge 4.1.	Kitine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	31
Çizelge 4.2.	Kitine ilişkin XRD analizi verileri	34
Çizelge 4.3.	Kitinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	37
Çizelge 4.4.	K35DK maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	39
Çizelge 4.5.	K35DK maddesine ilişkin XRD analizi verileri	40
Çizelge 4.6.	K35DK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	43
Çizelge 4.7.	K45DA maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	45
Çizelge 4.8.	K45DA maddesine ilişkin XRD analizi verileri	47
Çizelge 4.9.	K45DA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	49
Çizelge 4.10.	K4NK maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	51
Çizelge 4.11.	K4NK maddesine ilişkin XRD analizi verileri	53
Çizelge 4.12.	K4NK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	55
Çizelge 4.13.	KOAK maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	57
Çizelge 4.14.	KOAK maddesine ilişkin XRD analizi verileri	59
Çizelge 4.15.	KOAK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	61
Çizelge 4.16.	KFD maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	62
Çizelge 4.17.	KFD maddesine ilişkin XRD analizi verileri	64
Çizelge 4.18.	KFD maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	67
Çizelge 4.19.	KDA maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	68
Çizelge 4.20.	KDA maddesine ilişkin XRD analizi verileri	70
Çizelge 4.21.	KDA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	73
Çizelge 4.22.	KB33’44’TD maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	74
Çizelge 4.23.	KB33’44’TD maddesine ilişkin XRD analizi verileri	76
Çizelge 4.24.	KB33’44’TD maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	78
Çizelge 4.25.	KK3KA maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi	79
Çizelge 4.26.	KK3KA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler	83
Çizelge 4.27.	Sentezlenen maddelerin kristal boyutlarının ve kristallik indekslerinin kitininkiler ile karşılaştırılması	85
Çizelge 4.28.	Kitin ve sentezlenen maddelere ilişkin % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık değerleri	87

Çizelge 4.29. Sentezlenen maddelere ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri 88

Çizelge 4.30. Diyotlara ait idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerleri 92

Çizelge 4.31. Diyotlara ait bazı fotoelektriksel özellikler 95

KISALTMA VE SİMGELER

35DK	:3,5-Dinitrobenzoil klorür
45DA	:4,5-Dikloroftalik asit
4NK	:4-Nitrobenzoil klorür
A	:Diyot alanı
A*	:Richardson sabiti
B33'44'TD	:Benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit
CP/MAS NMR	:(Çapraz polarizasyon ve sihirli açıda döndürme yöntemi) Nükleer Manyetik Rezonans
CrI	:Kristallik indeksi
d(Â)	:Düzlemler arası mesafe
DA	:Difenik asit
DIL	:Dilatometri
DMA	:Dinamik Mekanik Analiz
DMAc	:N,N-Dimetilasetamit
DMTA	:Dinamik Mekanik Termal Analiz
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	:Diferansiyel Termal Analiz
FD	:Ftaloil diklorür
FT-IR	:Fourier Transform İnfrared
hkl	:Miller indisleri
I_{SC}	:Kısa devre akımı
I_{maks}	:Maksimum kırılma şiddeti
I_{am}	:Amorf kırılma şiddeti
K3KA	:Kumarin-3-karboksilik asit
K35DK	:Kitin ile 3,5-dinitrobenzoil klorürün tepkimesi sonucu oluşan ürün
K45DA	:Kitin ile 4,5-dikloroftalik asitin tepkimesi sonucu oluşan ürün
K4NK	:Kitin ile 4-nitrobenzoil klorürün tepkimesi sonucu oluşan ürün
KOAK	:Kitin ile o-asetilsalisiloil klorürün tepkimesi sonucu oluşan ürün
KFD	:Kitin ile ftaloil diklorürün tepkimesi sonucu oluşan ürün
KDA	:Kitin ile difenik asitin tepkimesi sonucu oluşan ürün
KB33'44'TD	:Kitin ile benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidritin tepkimesi sonucu oluşan ürün
KK3KA	:Kitin ile kumarin-3-karboksilik asitin tepkimesi sonucu oluşan ürün

n	:Diyotun idealite faktörü
OAK	:O-Asetilsalisiloil klorür
R_S	:Seri direnç
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
t_i	:Bozunmaya başlama sıcaklığı
TEA	:Trietilamin
TEM	:Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	:Termal Gravimetrik Analiz
TSC	:Termal olarak uyarılmış akım
V_{OC}	:Açık devre gerilimi
XRD	:X-ışınları Difraktometresi
Ɵ	:Teta
q	:Elektron yükü
Φ_b	:Engel yüksekliği

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojideki hızlı gelişmeler fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı, üretimi kolay ve geniş kullanım alanı olan yeni malzemelerin üretilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu nedenle yeni polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu son yıllarda en çok çalışılan konulardan biri olmuştur. Bilindiği üzere polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillenebilen, değişik amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; endüstri, fizik, makine ve tekstil mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi alanlarda da polimerlerin önemi büyüktür.

Polimerler günlük hayatımızda yararlı pek çok uygulama alanına sahip olan ve son yıllarda önemi daha fazla artan malzemelerdir. Selüloz, kauçuk, ipek, proteinler veya nükleik asitler doğal organik polimerlerin ve polietilen, poliester ve poliamid gibi malzemeler ise sentetik polimerlerin tipik örnekleridir. Plastik poşetler, araba lastikleri, evlerimizde bulunan polivinilklorür (PVC) kapı ve pencereler polimer yapılardır ve endüstride yaygın bir şekilde üretilmektedir. Plastikler yaygın adıyla bilinen polimerler genellikle elektriksel olarak yalıtkan maddelerdir. Metallerin elektriksel iletkenliğine sahip olan ve genellikle “sentetik metal” olarak adlandırılan iletken polimerler ise tıpkı yalıtkan özellikteki polimerler gibi kolay işlenebilirlik, esneklik ve hafiflik gibi özelliklere sahip olan özel maddelerdir.

Son on yılda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu maddeler daha önceleri değişik yöntemlerle sentezlenmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemişlerdir. Bu polimerlerin şarj edilebilir piller, iyon değiştirici materyaller, gaz ayırma membranları, sensörler, korozyona karşı koruma, diyot üretimi vb. gibi çok geniş kullanımı bulunmaktadır. İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar arasında hafif pil bileşenleri, entegre devreler, yarı iletken çipler, antistatik kaplama, transistör, düz televizyon ekranı, güneş ışığı paneli ve paketleme malzemelerinin yapımı da göze çarpmaktadır. Bunun yanında iletken polimerlerin erimez ve zor çözünen yapıya sahip olmaları bazı kullanımlarını kısıtlamaktadır (Saçak 2004).

Kitinin iletkenliği düşüktür. Bu çalışmada kitin ile etkileştirdiğimiz maddeler (3,5-dinitrobenzoil klorür, 4,5-dikloroftalik asit, 4-nitrobenzoil klorür, o-asetilsalisiloil klorür, ftaloil diklorür, difenik asit, benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit ve kumarin-3-karboksilik asit) önemli ölçüde konjuge çift bağlara sahiptirler ve maliyetleri düşüktür. Konjugasyonun iletkenlik üzerindeki etkisi bilinmektedir. Yaptığımız çalışmada, iletkenlikleri ve dayanıklılıkları daha yüksek ancak üretim maliyetleri düşük olan yeni kitin türevleri sentezlenmiş ve çeşitli analizlerle (FT-IR, katı faz ^{13}C CP/MAS NMR, XRD, iletkenlik, SEM, TGA ve DSC) karakterize edilmişlerdir. Ayrıca kitin ve sentezlenen kitin türevleri ile diyot (schottky diyot) oluşturularak bu diyotlar karakterize edilmiştir.

1.1.Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler çok sayıda monomerin kimyasal bağlarla düzenli olarak bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Beşergil 2003 ve Saçak 2004). Bu maddelerin erimiş hallerinin ve çözeltilerinin viskoziteleri oldukça yüksektir. Hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu zaman yeterli, elastik, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı kimyacılarla beraber tekstil, makine ve endüstri mühendisliği gibi dallarda çalışan insanların da ilgisini çekmeyi başaran malzemelerdir.

1930'lu yıllardan itibaren özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan sonra insanlar tarafından yapılmış olan ürünlerin çeşitliliğinde bir artış gözlemlenir. Bunun nedeni olarak polimer kimyasındaki gelişmeler sonucunda plastik, lif ve elastomer gibi türlerin sentetik yöntemlerle üretilmeye başlanması gösterilmektedir. Günümüzde de ana yapıları polimer olan bu tür maddelerin kolaylaştırıcı etkileri yaşamlarımızda büyük rol oynamaktadır.

Polimerler tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi alanlarda da yaygınca kullanılmaktadır.

1.1.1. Polimerlerin Elde Edilişi Yöntemleri

Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin kimyasal tepkimeler sonucunda birbirleriyle etkileşerek uzun zincirler oluşturmasına "polimerizasyon" denir. Polimerler

farklı kimyasal yöntemlerle elde edilebilirler. Bu yöntemler mekanizmalarına göre ikiye ayrılırlar (Beşergil 2003):

A. Basamaklı polimerizasyon
B. Katılma polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerlere basamaklı polimer ve katılma polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen polimerlere ise katılma polimeri denir.

A. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerler kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts tepkimesi, Diels-Alder tepkimesi ve üretan oluşumu gibi organik tepkimeler sonucunda elde edilebilir. Basamaklı polimerizasyon mekanizmalarını altı grupta inceleyebiliriz:

a. Karbonil katılma-ayrılma tepkimeleri: Doğrudan tepkime, moleküller arası alışveriş tepkimesi, asit klorür veya asit anhidrit tepkimesi, yüzey-arası kondensasyon tepkimesi, halka ve zincir oluşum tepkimesi,
b. Karbonil katılma-sübstitüsyon tepkimeleri,
c. Nükleofilik sübstitüsyon tepkimeleri,
d. Çifte bağ katılma tepkimeleri,
e. Serbest-radikal bağlanması,
f. Aromatik elektrofilik-sübstitüsyon tepkimeleri.

Bu tepkime tipleri içinde yaygın olarak kullanılan kondensasyon tepkimeleridir. Kondensasyon tepkimesi fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün arasından daha küçük bir molekülün ayrılması sonucu daha büyük bir molekülün oluşması olarak tanımlanır. Önemli ticari polimerlerden biri olan poli(etilen teraftalat) (PET) poliester yapısındadır ve etilen glikol ile teraftalik asit arasındaki kondensasyon tepkimesi ile sentezlenir.

B. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirlerine hızla katılırlar.

Katılma tepkimelerini ise genel olarak dört grupta inceleyebiliriz:

a. Radikal-zincir tepkimeleri,

b. İyonik-zincir tepkimeleri,

c. Kopolimerizasyon tepkimeleri,

d. Stereospesifik polimerizasyon tepkimeleri.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi serbest radikallerden yararlanmaktır. Örneğin benzoil peroksit ısı etkisiyle serbest radikaller vererek bozunur. Bu oluşan radikal monomerin π elektronları üzerinden monomerle birleşir ve ikinci monomerik radikali oluşturur. Bu yeni aktif radikalik merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde kendisine bağlar ve zincir bu şekilde ilerler. Aktif polimer zincirler sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini kaybederler.

1.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için farklı şekillerde sınıflandırabiliriz (Baysal 1981):

a. Mol kütlelerine göre,

b. Organik veya anorganik olmalarına göre,

c. Isıl davranışlarına göre,

d. Zincirin yapısına göre,

e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre,

f. Sentezlenme şekillerine göre,

g. Doğal veya sentetik olmalarına göre.

a. Mol kütlelerine göre

Polimerler mol kütlelerine göre yüksek veya düşük polimerler olarak adlandırılırlar. Yüksek polimerler mol kütlesi 50000 g/mol'den büyük olan polimerlere denir. Düşük polimerler ise mol kütlesi 10000-50000 g/mol arasında olan polimerlere verilen isimdir.

b. Organik veya anorganik olmalarına göre

Polimerler bileşenlerinin organik veya anorganik olmasına göre sınıflandırılabilirler. Organik bileşikler yapılarında hidrojen ve karbon atomu

bulundururlar. Ana zincirlerinde karbon atomu bulunan polimerlere “organik polimer” adı verilir. Ana zincirlerinde karbon atomu yerine fosfor ve kükürt gibi atomlar içeren polimerlere ise “anorganik polimer” adı verilir.

c. Isıl davranışlarına göre

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışlarına göre ikiye ayrılırlar:

Termoset polimerler: Zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan, ağ yapıya sahip ve ısı ile eritilemeyen polimerlere verilen isimdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle oldukça serttirler ve çözücülerde çözünmezler. Yüksek sıcaklıklarda erimeden bozunurlar.

Termoplastik polimerler: Isı ile eritilip tekrar şekillendirilebilen polimerlerdir. Zincirleri arasında çapraz bağ bulunmaz.

d. Zincirin yapısına göre

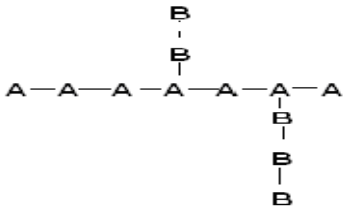
Polimerler zincir yapısına göre ikiye ayrılırlar:

Homopolimerler: Polimer zinciri tek bir monomerden oluşan polimerlere verilen isimdir.

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A

Kopolimerler: Polimer zinciri iki farklı monomerden oluşan polimerlere verilen isimdir. Rastgele, blok, ardışık ve aşı kopolimer olarak dörde ayrılırlar.

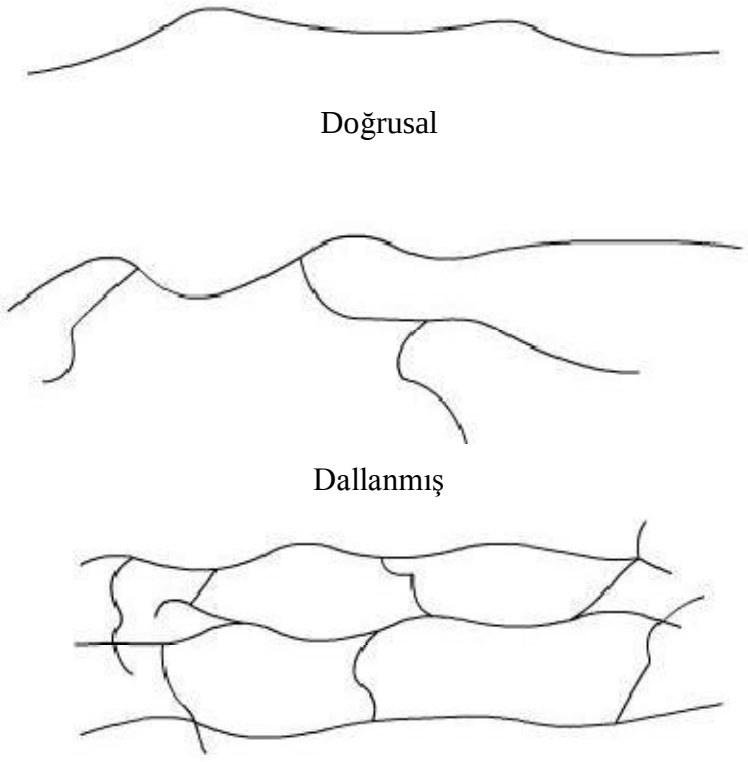
Rastgele kopolimer: A-A-B-A-B-B-B-A
Blok kopolimer: -A-B-B-B-A-A-A-B-
Ardışık kopolimer: A-B-A-B-A-B-A-B



Aşı kopolimer

e. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre

Polimer zincirleri üç ayrı şekilde bulunurlar ve bunlar Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Polimer zinciri türleri

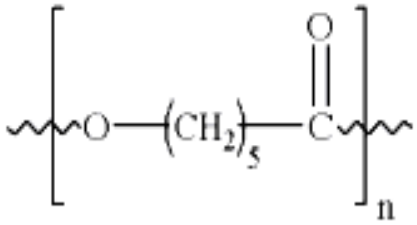
f. Sentezlenme şekillerine göre

Polimerler sentezlenme şekillerine göre basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olarak iki şekilde incelenebilirler.

g. Doğal veya sentetik oluşlarına göre

Doğal polimerler doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Günlük yaşantımızda bu tip polimerleri çok sık kullanırız. Doğada en yaygın halde bulunan polimer selülozdur. Selüloz bitkilerin temel yapı taşıdır. Doğada ikinci en yaygın olarak bulunan polimer ise deniz kabuklularının kabuklarından elde edilen kitindir.

Yapay polimerler ise iki şekilde incelenebilir. Doğal polimerlerin kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen ve farklı özelliklere sahip olan polimerlere yarı sentetik polimerler denir. Uygun monomerlerden yola çıkılarak kimyasal yöntemlerle hazırlanan polimerler ise yapay polimerlerdir. Örnek olarak polikaprolaktonu gösterebiliriz. Polikaprolakton (PCL) biyobozunur olan yapay bir polimerdir. Polikaprolaktonun yapısı Şekil 1.2'de verilmiştir.



S**ekil 1.2.** Polikaprolakton

1.1.3. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğunun düşünülmesinin nedeni polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu bile söz konusu değildir. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de olanaksızdır. Karbon atomlu konjuge bir molekülde π bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale gelebilir (Sukumar 1994).

Yalıtkanlığı, yarı iletkenliği ve iletkenliği band kuramıyla aşağıdaki gibi açıklayabiliriz:

Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron bulundurma ve taşıma yeteneği vardır. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi elektron bulunduran enerji düzeyine **değerlik bandı** (değerlik düzeyi) ve bu bandın üst kısmındaki enerji düzeyine ise **iletkenlik bandı** (iletkenlik düzeyi) adı verilmektedir. İletkenliğin sağlanması için değerlik bandında bulunan elektronların iki band arasında var olan ve genellikle $\mathbf{E_g}$ olarak gösterilen yasak enerji aralığını aşarak iletkenlik bandına taşınması gerekmektedir. Eğer bu aralık elektronların aşamayacağı kadar büyükse (10 eV'den büyük) elektronların iletkenlik bandına geçmesi zordur ve bu maddeler oda sıcaklığında **yalıtkan** olarak

isimlendirilirler. Eğer bu aralık 10 eV'tan küçükse ve geçiş bir uyarılma (termal uyarma, titreşimsel uyarma ya da fotonlarla uyarma gibi yollarla) sonucu gerçekleşiyorsa bu tip maddelere **yarı iletken** denir. Metallerde ise değerlik bandı ve iletkenlik bandı üst üste olduğu için elektronların geçişi kolayca gerçekleşir ve **iletkenlik** sağlanmış olur.

Yarı iletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı (1 – 4 eV arasında) elektronların geçebileceği büyüklüktedir (Koyuncu 2008). Bu enerji görünür bölgedeki ışımanın enerjisine karşılık gelir (Blasse ve Grabmaier 1994). Bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir.



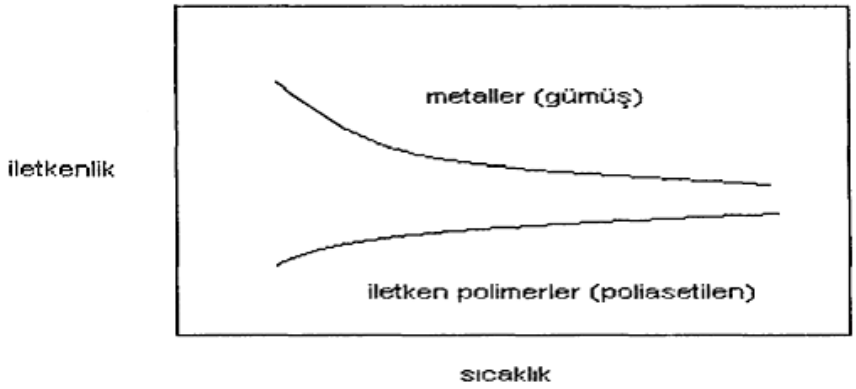
Şekil 1.3. Bant aralıkları bakımından üç iletkenlik sınıfının şematik olarak gösterimi

Yarı iletken maddelerdeki band aralığı yalıtkan maddelerdeki band aralığından daha küçüktür ve yarı iletken maddelerin iletkenlikleri 10^{-6}-10^{2} S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ içeren polimerler yarıiletkenlik gösterebilirler.

Yarı iletken polimerlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi görürler ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönlenirler. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu polimer zinciri üzerinde elektronlara ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere *intrinsik yarı iletkenler* denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

Bir yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması ile sistemin yapısı değişmemektedir.

Genel olarak sıcaklık arttıkça elektronların hareketleri artmakta ve değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektron sayısı ve iletkenlik artış göstermektedir. Fakat metallerde iletkenlik bandına zaten rahatlıkla geçebilen elektronlar sıcaklığın elektronlara olan etkisinden dolayı etrafa saçılır ve iletkenlik düşer. Yarı iletkenler de ise sıcaklık artışıyla iletkenlik badına taşınan elektron sayısı artar ve iletkenlik artış gösterir. Sıcaklıkla iletkenlik arasındaki bu doğrusal ilişki iletken polimerlerin yarı-iletken özellikte olduklarını göstermektedir.



Şekil 1.4. İletken polimerlerin ve metallerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi

1.1.4. Polimerlerin Termal Özellikleri

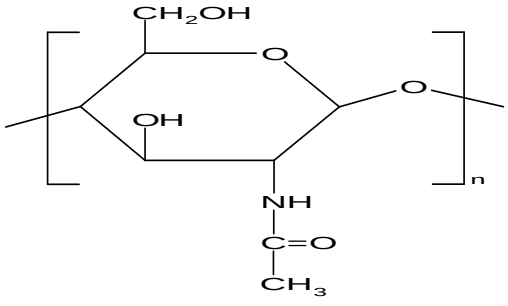
Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılganlık, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristallik derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da doğrusal zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristalliği arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı T_g'nin altında donmuş bir halde ve T_g'nin üzerinde ise kauçuksu bir haldedir. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik bir uygulamaya elverişli olduğu başlıca T_m (kristal erime sıcaklığı) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Kısmen

kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer plastik olarak kullanılacaksa çalışma sıcaklığı T_g'nin üzerinde ve T_m'nin altında olmalıdır. Erime sıcaklığı T_m'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacıyla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g ve gerekse T_m'nin belirlenmesi için diferansiyel termal analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri en çok kullanılan iki tekniktir.

1.1.5. Kitin Hakkında Bilgiler

Kitin, ilk olarak 1811 yılında Fransız Profesör Henrni Braconnot tarafından mantarlarda keşfedilmiştir. 1820'lerde kitin böceklerden izole edilmiştir (Ravi 2000, Guibal 2004, Varma ve ark. 2004, Gerente ve ark. 2007).

Kitin açık sarı renkli, sert ve azotlu bir polisakkarittir (Dutta ve ark. 2004, Dutta ve Dutta 2005). Esas olarak *β*-(1,4)-2-deoksi-2-asetamido-D-glukopiranoz bağlıdır ve kısmen *β*-(1,4)-2-deoksi-2-amino-D-glukopiranoz olarak ifade edilen doğal bir polisakkarittir (Wan Ngah ve Musa 1998, Cardenas ve ark. 2004, Louviier- Hernadez ve ark. 2005). Bazı bitkilerde ve hayvanların kabuklarında bulunabilir. Selüloz ile benzer polimer yapılarına sahiplerdir. Aralarındaki tek fark selüloz hidroksi grubu içerirken kitin asetamid grubu içerir. Polimerlerin çoğunluğu yapay olarak elde edilirken kitinin doğal olarak bulunabiliyor olması önemli bir avantajdır. Derişik hidroklorik asit, sülfirik asit ve çok soğuk asetik asit içerisinde çözünür. Ancak su, seyreltik asit, alkali ve organik çözücülerde çözünemez (Dalwoo-chitosan 2005). Organik çözücülerin çoğunda çözünmemesi nedeniyle kitinin pratikteki kullanımı sınırlıdır (Javakumar ve ark. 2005, Javakumar ve ark. 2006, Javakumar ve ark. 2007a, Javakumar ve ark. 2007b).



Şekil 1.5. Kitin molekülünün yapısı

Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber en önemlisi kitosandır. Kitin ve kitosan hakkındaki ilk kapsamlı yayın 1977 yılında Muzzarelli tarafından yapılmıştır (Muzzarelli 1977). Daha sonra bu konuda çeşitli uluslararası sempozyumlar ve araştırmalar ile devam eden incelemeler günümüze kadar gelmiştir. Bu çok yönlü materyallerin yeni uygulama alanlarını bulmaya yönelik akademik ve endüstriyel araştırmalar halen kapsamlı ve yoğun bir şekilde devam etmektedir (Dutta ve ark. 2002, Guang 2002).

Kitin ve kitosan üretimi günümüzde özellikle Oregon, Washington, Virginia, Japonya ve Antartika'daki kabuklu deniz hayvanlarından üretilen konserve endüstrisine bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Örneğin "Flonac" ticari adıyla yengeç kabuklarından üretilen kitosan polimerinin 2000 yılındaki üretimi 1250 ton civarında olmuştur. Bir kilogramının üretim maliyeti ürün kalitesine ve üretim prosesine bağlı olarak 6 ile 32 Amerikan doları arasında değişmektedir (Ayhan 2002, Çalkı ve Kılınç 2004, El-Tahlawy ve ark. 2005). Yengeç ve karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Dünyada yıllık kitin üretiminin yaklaşık $1.50x10^5$ ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun $5.6x10^4$ tonu karidesten, $3.9x10^4$ tonu çeşitli deniz kabuklularından, $3.2x10^4$ tonu mantarlardan ve $2.2x10^4$ tonu istiridyelerden elde edilmektedir (Guang 2002). Kabuklu su ürünleri atıklarının başta kitin olmak üzere çeşitli maddelerin elde edilmesi amacıyla kullanılmaları ekonomik yönden ve çevre açısından oldukça büyük yararlar sağlamaktadır.

Kitin ve türevleri kısmen insan enzimleri ile emilebilirler ve zehirli olmadıklarından insan vücudu için yararlıdırlar. İlk olarak yanık tedavisinde yapay deri olarak kullanılmış ve böylece tedavi edilemeyecek durumdaki yaraları büyük oranda iyileştirerek deri naklini olası kılmıştır. Diğer tıbbi kullanımları arasında antibakteriyel hastane giysileri, yapay kan damarları, kontak lensler, tümör engelleme, diş plağını engelleme ve kandaki yağ oranını kontrol etme gösterilebilir (Sea Grant Programs 2010).

X-ray çalışmaları kitinin son derece düzenli ve sıkı yapıda olan kristal bir bölgeye sahip olduğunu göstermektedir. Alfa (α), beta (β) ve gama (γ) olmak üzere üç ayrı yapıda olan olan kitin, kristalin bölgelerinin diziliş şekline göre farklılık

göstermektedir. α-kitinde zincirler zıt yönde, β-kitinde aynı yönde ve γ-kitinde ise ikisi yukarı ve birisi aşağı şekilde dizilmişlerdir. Bunlardan en kararlı yapıda olanı α-kitindir. γ ve β kitinleri belirli işlem koşulları altında α formuna dönüştürülebilmektedir (Guang 2002). Yengeç ve karides kabuklarından elde edilen α-kitin hidrojen köprülerinden oluşan güçlü iç molekül yapısı ile paralel olmayan yapı oluşturur. Kalamardan elde edilen β-kitin hidrojen köprülerinden oluşan zayıf iç molekül yapısı ile paralel yapı oluşturur.

1.2. Schottky Diyot ve Kullanım Alanları

Çeşitli yarı iletken elemanlarından üretilen metal-yarı iletken (MS) yapıların araştırılmasıyla ilgili çalışmalar uzun süredir devam etmektedir. Bazı araştırmalar yeni yarı iletken malzemelerin hazırlanması yönünde yapılırken, bazı araştırmalar da bu yarı iletkenlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden faydalanılarak yeni metal-yarı iletken devre elamanları geliştirilmesi için yapılmıştır. Bu devre elemanları kullanılarak, lazer yazıcılar, fotokopi makineleri, gaz sensörleri, optik bilgi sistemleri (CD-ROM, DVD), güneş pilleri, LED uygulamaları ve nükleer santrallerde kontrol sistemleri gibi pek çok teknolojik aygıtlar geliştirilmiştir (El-Nahass ve ark. 2005, El-Nahass ve ark. 2005).

Schottky diyotların elektriksel özellikleri çoğunlukla onların ara yüzey özellikleri ile belirlenir. Özel üretilmedikleri müddetçe metal-yarı iletken ara yüzeyinde oksit tabaka oluşur. Bu tabaka Schottky kontakları metal-yalıtkan-yarı iletken (MS) yapıya çevirir ve diyot karakteristiğine kuvvetli etkisi vardır (Rhoderick ve Williams 1988).

Son zamanlarda, organik yarı iletkenler kullanılarak Schottky diyotların üretimi ve karakterizasyonu önemli derecede ilgi görmektedir. Organik yarı iletkenler elektronik malzemelerde aktif bileşenler olarak kullanılabilir ve bu malzemeler kolay üretilebilirliği ve düşük maliyetlerinden dolayı farklı avantajlara sahiptirler. Schottky diyotunun performansı, bir metal-organik yarı iletken ekleminin elektriksel ve elektronik karakteristiklerine bağlıdır. Sonuçta, metal ve organik yarı iletkenler arasındaki ara yüzey elektronik özelliklerinin anlaşılması ve malzeme uygulamaları için önemlidir. Organik yarı iletken malzemelerin çoğu p-tipi elektriksel iletkenliğe

sahiptirler. Metal yarı iletken eklemlerin ara yüzey özellikleri, malzemenin verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Yakuphanoğlu 2007).

1.3. Çalışmada Kullanılan Ölçüm Teknikleri

1.3.1. FT-IR Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi organik bileşiklerin yapısını analiz etmek için kızılötesi ışın demetinin kullanıldığı bir tekniktir. NMR mevcut atomları (C, H) analiz ederken, IR atom yerine mevcut bağları analiz eder. NMR ile her atomun sinyali ayırt edilebilir ve keskin iken, IR sadece sık sık çakışabilir geniş absorpsiyonlara sinyal üretir. Sadece IR spektroskopisi kullanılarak bir yapıyı aydınlatmak mümkün olmasa da, IR organik moleküllerin yapısını tarama için önemli bir araçtır (Smith 2007, Williamson 1994).

1.3.2. ^{13}C CP/MAS NMR Spektroskopisi

Katı örneklerin incelenmesinde MAS (magic angle spinning) ve CP (cross polarization) yöntemlerinin kullanılması mümkündür. MAS yöntemi kısaca katı NMR spektrumlarının daha belirgin olabilmesi için manyetik alana uygulanan bir `sihirli açıda döndürme' yöntemidir. CP ise ^{13}C çekirdeğine ait manyetik rezonans sinyalinin çapraz polarizasyon yöntemi ile arttırılmasıdır. Sıvı NMR'dan farklı olarak katı NMR'la organik kristal bileşikler, katalizörler, zeolitler, amorf bileşikler, sıvı kristaller, polimerler ve biyopolimerlerin analizi yapılabilir.

1.3.3. X-Işını Kristalografisi

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını kırınımı yöntemi analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını kırınımı cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılabilir (ODTÜ Merlab).

Uygulamalar

- Jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında,
- Metal ve alaşım analizlerinde,
- Seramik ve çimento sanayinde,
- İnce film kompozisyonu tayininde,
- Polimerlerin analizinde,
- Arkeolojide, tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayininde kullanılır.

1.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Taramalı elektron mikroskobu yani ingilzce isminin kısaltılmışı olan SEM (Scanning Electron Microscope), çok odaklanmış elektron ışını ile numuneyi tarayarak numunenin topografya ve bileşimi hakkında bilgi ve görüntüler sunar. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısına ilişkin bir görüntü oluşturur (Wikipedia).

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bu teknik yüksek büyütmelerde yüksek çözünürlüklü görüntü alma özelliğine sahiptir (MTA).

1.3.5. Diferansiyel Termal Analiz

Bu yöntemde kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı refaransın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir (Şen 2009). Numunenin sıcaklığıyla (T_n) referansın sıcaklığı (T_r) arasındaki fark devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece bir diferansiyel termogram elde edilir. Bu termogramda bir polimer bozunma sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Başlangıçta bir

sıcaklık düşmesi görülmektedir. Bu sıcaklık düşmesi birçok polimerde görülen camsı geçişten ileri gelir.

1.3.6. Termogravimetrik Analiz

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile kütlesindeki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir termogravimetrik analiz deneyinde ölçülen değişkenler kütle, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının belirlenmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe "termogram" veya "termal bozunma eğrisi" denir (Gündüz 2002). Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri termogravimetrik analiz ile incelenmez (Yıldız ve ark. 1997).

Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla kütle kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri ve sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna da izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) polimerlerin ısıya karşı tepkisini incelemek için kullanılan bir tekniktir. Bir polimerin camsı geçiş veya erime sıcaklığını araştırmak için kullanılabilir. Tipik ısıtma hızı 10 ^{o}C /dk civarındadır. DSC ile numune ince film, elyaf, toz veya sıvı şeklinde analiz edilebilir. Analizlerin doğruluğunu sağlamak için numune ile alüminyum kap arasındaki temas yüzeyinin mümkün olduğu kadar büyük olması gerekir (Weiber 2014).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Önceki Çalışmalar

Kim ve ark. (1994) kitin ve hidroksipropil kitinin termal özelliklerini incelemişler ve FT-IR, ^{13}C NMR, DMA, TGA ile karakterize etmişlerdir.

Lee ve ark. (1996) β-kitin ve poli(vinil alkol) karışımı hazırlamışlar ve FT-IR, XRD, TEM ve DSC ile karakterize etmişlerdir.

Tirkistani (1998) halkalı yapıdaki oksijenli bileşiklerle modifiye edilen kitosanı termal olarak analiz etmiştir.

Shigemasa ve ark. (1999) lityum klorür/*N,N*-dimetilasetamitte halkalı asit anhidritlerle halka açma tepkimesi yoluyla kısmen deasetillenmiş kitin türevlerini hazırlamışlardır ve karakterize etmişlerdir.

Suzuki ve ark. (1999) kitosan türevlerinin elektrik dirençlerini incelemişlerdir.

Sato ve ark. (2000) kitin-graft-poli(2-metil-2-okzazolin)/poli(vinil alkol) (PVA) karışımının camsı geçiş sıcaklığını DSC tekniği ile incelemişlerdir.

Park ve Park (2001) kitinin suda çözünen hidroksipropil türevlerini sentezlemişler ve bunları ^{1}H NMR, ^{13}C CP-MAS, FT-IR ve XRD ile karakterize etmişlerdir.

Kittur ve ark. (2002) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile kitini, kitosanı ve onların karboksimetil türevlerini karakterize etmişlerdir.

Kurita ve ark. (2002) merkaptokitin üzerinde metil metakrilatın kopolimerizasyonunu ve oluşan hibrit malzemelerin bazı özelliklerini incelemişlerdir. DSC analizinde kitin için camsı geçiş sıcaklığı gözlememişlerdir.

Saito ve ark. (2002) β-kitinin termal olarak tersinir hidrasyonunu çalışmışlardır. *β*-kitinin hidratlaşmış ve anhidröz formlarını DSC ve XRD ile analiz etmişlerdir.

Cervera ve ark. (2004) ıstakoz kitininden elde edilen kitosanın katı faz karakterizasyonunu FT-IR, ^{13}C CP-MAS NMR, XRD ve DSC ile gerçekleştirmişlerdir.

Dong ve ark. (2004) kitosanın camsı geçiş sıcaklığını DSC, DMTA, TSC ve DIL teknikleri ile incelemişlerdir.

Jang ve ark. (2004) doğal kaynaklardan elde edilen α-kitin, β-kitin ve γ-kitini FT-IR, CP-MAS ^{13}C NMR, XRD ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Sashiwa ve Aiba (2004) birer biyomateryal olan kitin ve kitosanın kimyasal olarak modifikasyonunu incelemişlerdir.

Akkılıç ve ark. (2006) n-Si alt tabakası üzerine LiCl/N,N-dimetilasetamit içerisinde bulunan polimerik bileşik olan kitin solüsyonu eklemiş ve çözücünün buharlaştırılmasıyla kitin filmi oluşturmuştur. Elde ettikleri Ag/kitin/n-Si Schottky bariyer diyotunun elektronik parametrelerini hesaplamışlardır.

Paulino ve ark. (2006) kitini ipek böceği krizalitlerinden elde etmişler ve yüksek saflıkta kitosanın üretilmesinde kullanmışlardır. Elde edilen kitin ve kitosanı FT-IR, ^{13}C NMR, TGA, DSC ve SEM ile karakterize edilmiştir.

Vasnev ve ark. (2006) açillenmiş kitin ve kitosan türevlerini sentezlemişler ve bazı özelliklerini incelemişlerdir.

Akkılıç ve ark. (2007) n-Si alt tabakası üzerine bir polimerik bileşik olan kitosan solüsyonu eklemiş ve çözücünün buharlaştırılmasıyla kitosan filmi oluşturmuştur. Elde ettikleri Ag/kitosan/n-Si Schottky bariyer diyotunun elektronik parametrelerini hesaplamışlardır.

Seoudi ve Nada (2007) 0.1 N HCl, 0.5 N NaOH ve sodyum hipoklorit ile ayrı ayrı muamele edilen kitinin elektriksel özelliklerini incelemiş ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.

Akkılıç ve Yakuphanoğlu (2008) n-Si/kitosan/Ag fotodiyotunun elektriksel ve fotovoltaik özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri diyotun oda sıcaklığında engel yüksekliğini, idealite faktörünü ve Richardson sabiti değerlerini hesaplamışlardır.

Entsar ve ark. (2008) yerel kaynaklardan ekstrakte ettikleri kitin ve kitosanı FT-IR, NMR, XRD, TGA ve DTA ile karakterize etmişlerdir.

Jayakumar ve Tamura (2008) kitin jelini kullanarak kitin-*g*-poli(*ε*-kaprolakton) kopolimerini sentezlemiş ve FT-IR, ^{13}C NMR, XRD, TGA, SEM ile karakterize etmişlerdir.

Ramaprasad ve Rao (2008) kitin-polianilin karışımının elektronik iletim mekanizmasını incelemişlerdir.

Al Sagheer ve ark. (2009) arap körfezindeki farklı deniz kabuklularından kitin ve kitosan elde etmişler ve bunları elementel analiz, XRD, NMR, FT-IR ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Chandumpai ve ark. (2009) mürekkep balığı türlerinden elde edilen kitin ve kitosanı DSC ve UV-vis ile karakterize etmişlerdir.

Chen ve ark. (2009) kitosan/lignin kompozit filmlerini hazırlayarak FT-IR ve SEM ile karakterize etmişlerdir.

El-Sherbiny (2009) yeni bir karboksimetil kitosan türevi sentezlemiş ve bunu FT-IR, elementel analiz ve XRD ile karakterize etmiştir. Daha sonra bu kitosan türevinin metal uzaklaştırma kapasitesini incelemiştir.

Yen ve ark. (2009) yengeç kabuklarından elde ettikleri kitini ve kitosanı fizikokimyasal olarak karakterize etmişlerdir.

Nogi ve ark. (2010) kitin nanoliflerinden nanofibriler yapıdaki karbonun hazırlanmasını çalışmışlardır.

Ramaprasad ve Rao (2010) nem sensörü olarak kitin-polianilin karışımını incelemişlerdir.

Sugimoto ve ark. (2010) açil kitin türevlerini sentezlemişler ve onların poli(Ɛ-kaprolakton) ile karışımlarını karakterize etmişlerdir.

Yamazaki ve ark. (2010) asidik selüloz-kitin hibrit jel elektrolitini kullanarak elektrikli çift katmanlı kapasitörün yüksek/düşük sıcaklık çalışmasını incelemişlerdir.

Bhatt ve ark. (2011) kitin-benzoik asit esterlerini TFAA/H_3PO_4 yöntemi ile sentezlemişler ve bunları ^{1}H NMR, FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize etmişlerdir.

Saravanan ve ark. (2011) kitin üzerinde Cu (II) ve Cr (VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Ayrıca çapraz bağlı kitin/bentonit polimer karışımını sentezlemiş ve FT-IR, XRD, DSC ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Wazed Ali ve ark. (2011) gümüş yüklü kitosan nanopartikülleri sentezlemişler ve bu madde ile kitosanı XRD, FT-IR, DSC, TGA ve TEM ile karakterize etmişlerdir.

Saravanan ve Sudha (2012) çözücü buharlaştırma yöntemi ile kitin ve bentonitten elde edilen polimer karışımı filmlerin özelliklerini incelemişlerdir. Karışım filmleri FT-IR, TGA, DSC ve XRD ile analiz edilmiştir.

Acharyulu ve ark. (2013) çapraz bağlı kitosan/poliakrilonitril karışımını FT-IR, XRD, DSC ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Anandhavelu ve Thambidurai (2013) elektriksel iletkenlik ve optiksel özelliklerin geliştirilmesi için kitin/kitosan temelli grafen oksit-ZnO hibrit kompositlerinin tek basamaklı sentezini çalışmışlardır.

Jindal ve ark. (2013) bazı kitin kopolimerlerini (asetat-propionat) sentezlemişler ve bunları ^{1}H NMR ve FT-IR ile karakterize etmişlerdir.

Lu ve ark. (2013) ultrasonik darbe yöntemi ile α-kitin nanoliflerin ve şeffaflık derecesi yüksek kitin filmlerin üretimini ve karakterizasyonunu çalışmışlardır.

Uzun ve Topal (2013) iki kitin türevi sentezlemişler ve bu türevleri fizikokimyasal olarak karakterize etmişlerdir.

Sarwar ve ark. (2015) kitosan türevlerinin ve nanoparçacıklarının sentezini, karakterizasyonunu ve antimikrobiyal etkinliğini çalışmışlardır.

Uzun ve Çelik (2015) kitini maleik anhidrit ile modifiye etmişler ve onları FT-IR, SEM, TGA, UV-vis ve XRD ile karakterize ederek karşılaştırmışlardır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kitin (C9213) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kitin sırasıyla 3,5-dinitrobenzoil klorür (Sigma-Aldrich), 4,5-dikloroftalik asit (Sigma-Aldrich), 4-nitrobenzoil klorür (Sigma-Aldrich), o-asetilsalisiloil klorür (Sigma-Aldrich), ftaloil diklorür (Merck), difenik asit (Sigma-Aldrich), benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit (Sigma-Aldrich) ve kumarin-3-karboksilik asit (Sigma-Aldrich) ile etkileştirilmiştir. Ayrıca kitin ve sentezlenen türevleri ile diyot oluşturularak bu diyotlar karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan lityum klorür (LiCl), N,N-dimetilasetamit (DMAc), trietilamin (TEA) ve tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından, tiyonil klorür ($SOCl_2$) Fluka firmasından, diklorometan (CH_2Cl_2), HF, HCl (% 37), 2 propanol ve aseton ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Çizelge 3.1. Kullanılan alet ve cihazlara ilişkin bilgiler

Modeli/Adı	**Kullanım amacı**
PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi	Kitin ve kitin türevlerinin FT-IR spektrumlarının alınmasında kullanıldı.
Wiseven$^{(R)}$ WON Precise Vakum Etüvü	Sentezlenmiş olan kitin türevlerinin vakum ortamında kurutulması amacıyla kullanıldı.
Sanyo Gallenkamp OMT Etüv	Cam malzemelerin kurutulmasında kullanıldı.
Heidolph MR Hei-Standard Magnetik Karıştırıcı	Isıtma ve karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Coolvac LAX (58 litre/min) 2 Stage Vakum Pompası (Coolvac Model 2TW-1C)	Sentezlenen kitin türevlerinin kurutma işlemlerinde vakum oluşturmak amacıyla kullanıldı.
Heidolph Rotary Evaporatör	Asiti asit klorüre dönüştürme tepkimesinde ortamdaki çözücünün ve aşırısı kullanılan maddenin ($SOCl_2$) uzaklaştırılması amacıyla kullanıldı.
Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System	Bu cihazla kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin elektriksel iletkenlikleri ölçüldü.
QUANTA 250 FEG Taramalı Elektron Mikroskobu	Bu cihazla kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin SEM fotoğrafları çekildi.
Shimadzu DTG-60H Differential Thermal Gravimetric Analyser	Bu cihazla kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin termogravimetrik analizleri yapıldı.
X-Işını Difraktometresi D8 Discover	Bu cihazla kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin nitel ve nicel analizleri yapıldı.
Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB	Bu cihazla kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin katı faz ^{13}C CP-MAS NMR spektrumları alındı.

DSC-60/60A Shimadzu Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	Bu cihazla kitin ve sentezlenen kitin türevleri tarafından soğurulan veya salıverilen ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlendi.
Nanovak marka vakum sistemi	Yüksek vakum ortamında Au metali buharlaştırılmasında kullanıldı.
SCS G3 marka dönel kaplama cihazı	Omik kontak oluşturulan n-Si yarı iletken üzerine kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin ince filmleri oluşturuldu.
Keithley 2400 sourcemetre	Organik-inorganik hibrit yapıların akım-gerilim ölçümleri alınmıştır.
Oriel marka AM1.5 global filtreye sahip güneş simülatörü	Kitin ve sentezlenen türevlerinin ışığa olan tepkilerini belirlemek amacıyla akım-gerilim ölçümleri alınmıştır.

Kitin ve sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları için FT-IR ve katı faz ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopisi kullanıldı. Kitin ve yeni sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları, PerkinElmer Spektrum 100 (ATR örnekleme aksesuarlı) cihazı ile maddelerin az miktarının kristal üzerine bırakılması ile alındı. ^{13}C CP/MAS NMR spektrumları alınırken numuneler manyetik alanları homojen hissetmeleri için 4 mm MAS rotorda 8500 Hz spin hızında spin edilmiştir.

XRD analizleri yapılırken tüm maddeler havanda iyice öğütülüp toz haline getirildi. Toz haline getirilen numuneler, özel numune tutucularına konularak XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirildi ve analiz edildi.

XRD analizleri aşağıdaki aletsel koşullarda yapıldı:

Jeneratör ve dedektör : Bruker D8 Discover **Tüp:** Cu (40 kV – 40 mA)

Dalga boyu : Cu-Kα=1.54059 Å

Elde edilen XRD difraktogramı, difraktometreye bağlı DIFFRAC.EVA programında ve ICCD (International Center For Diffraction Data) datalarına göre değerlendirildi. XRD analizleri sonucu tüm maddeler için kristallik indeksleri hesaplandı ve bu değerler karşılaştırıldı.

Maddelerin ısısal analizleri TGA ve DSC teknikleriyle gerçekleştirildi. Maddelerin TGA ölçümleri 30-900 ^{o}C aralığında ve dakikada 10 ^{o}C'lik artışla N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. DSC analizleri alüminyum kapsüller içerisinde 30-400 ^{o}C aralığında ve dakikada 10 ^{o}C'lik artışla N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

Maddelerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile toz örnekler kullanılarak analiz edildi.

Maddelerin iletkenlik analizleri ince filmler oluşturularak yapıldı.

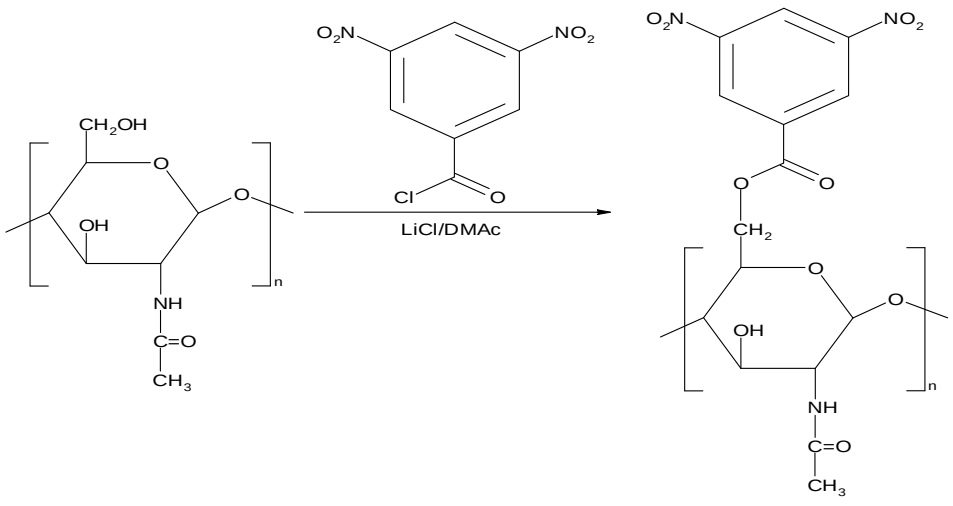
3.2. Metot

3.2.1. Kitin Çözeltisinin Hazırlanması

Kitin çözeltisi şu şekilde hazırlandı: 100 mL DMAc içinde 5 g LiCl'ün çözünmesi sağlandı. Daha sonra bu çözelti içerisine 1 g kitin bırakıldı ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Böylece jel halinde olan % 1'lik kitin çözeltisi hazırlanmış oldu.

3.2.2. K35DK Maddesinin Sentezi

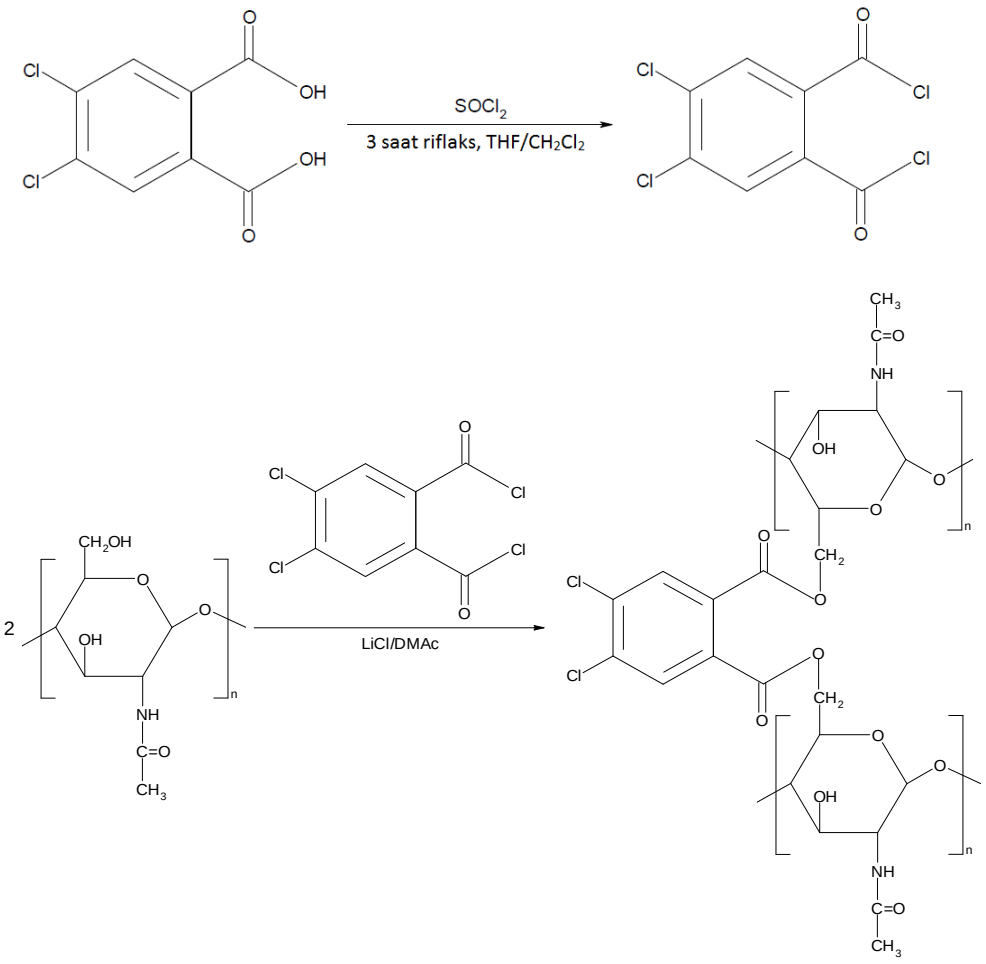
Öncelikle kitinden $4.93x10^{-3}$ mol alındı (kitinin 1 merinin mol kütlesi dikkate alınmıştır) ve yukarıda belirtildiği gibi %1'lik kitin çözeltisi hazırlandı. Ayrıca, $2.46x10^{-2}$ mol 35DK alındı ve bunun da DMAc'de çözünmesi sağlandı. Daha sonra, kitin çözeltisine tepkime sonucu oluşacak HCl'yi tutması ve tepkimenin ürünler yönüne kaymasını sağlamak amacıyla $2.46x10^{-2}$ mol TEA ilave edildi ve ardından da 35DK çözeltisi eklendi. Tepkime karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ayırma hunisine alındı. Daha sonra, tepkime karışımı % 5'lik HCl çözeltisinin 50 mL'si ile iki kez çalkalanarak ortamda bulunan TEA'nın fazlası tuz haline dönüştürüldü ve DMAc ile birlikte su fazına alınarak ortamdan uzaklaştırıldı. Ürünün (K35DK) bulunduğu ortam asidik olduğundan dolayı dengeye getirebilmek için saf su ile çalkalama işlemi yapıldı ve ortamın pH'sı 6'ya ayarlandı. Daha sonra, sentezlenen madde trompta süzüldü ve saf su ile tekrar yıkama işlemi yapıldıktan sonra 24 saat boyunca 70 ^{0}C'de vakum etüvünde kurutuldu. Tepkime şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. K35DK maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.3. K45DA Maddesinin Sentezi

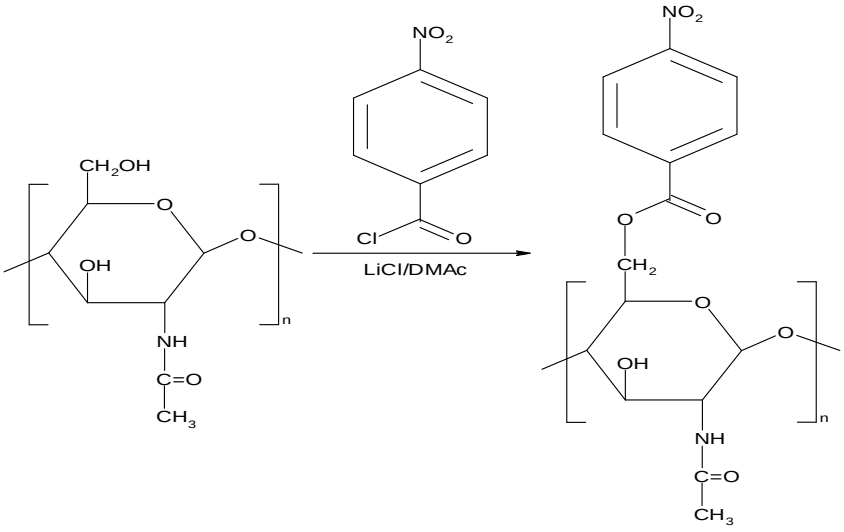
Öncelikle 45DA Şekil 3.2'de gösterildiği gibi asit klorüre dönüştürüldü. 250 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisine 60 °C'deki THF-CH_2Cl_2 (2:1) karışımından 150 mL bırakıldı ve daha sonra bu karışıma $3x10^{-2}$ mol 45DA bırakılarak çözünmesi sağlandı. Ayrıca, 0.6 mol $SOCl_2$ oda sıcaklığında damlatma hunisi aracılığıyla 10 dk içerisinde balona aktarıldı ve $SOCl_2$'nin tamamı balona aktarıldıktan sonra karışım 3 saat boyunca 40 ^oC'de riflaks edildi. Riflaks işleminden sonra çözücü olarak kullanılan THF, CH_2Cl_2 ve aşırısı kullanılan $SOCl_2$'ün fazlası rotari evaporatör aracılığıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünün (asit klorür) saflaştırılmadan DMAc'de çözünmesi sağlandı. Daha sonra, 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda bu maddemiz ile kitin etkileştirildi ve elde edilen ürünün ismi K45DA olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. K45DA maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.4. K4NK Maddesinin Sentezi

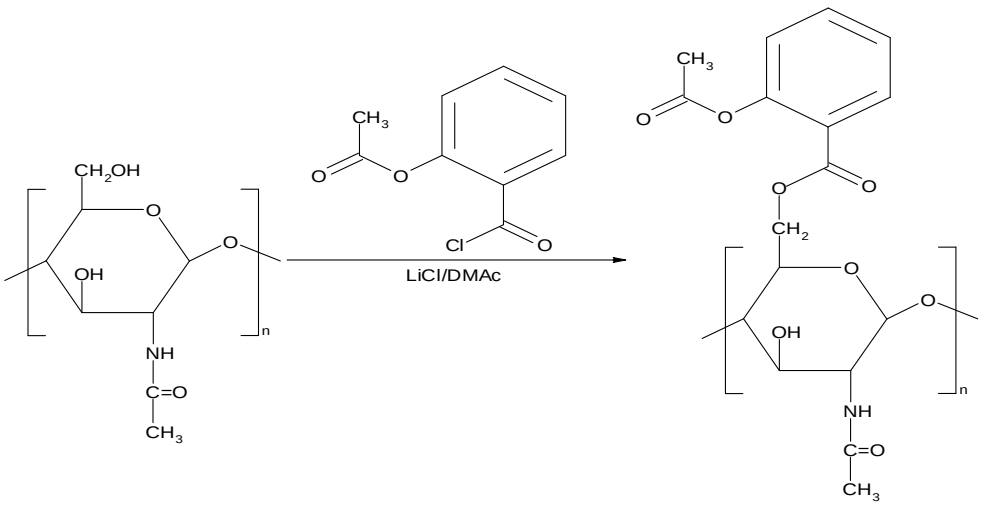
4NK maddesi 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda kitin ile etkileştirildi. Elde edilen ürünün ismi K4NK olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. K4NK maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.5. KOAK Maddesinin Sentezi

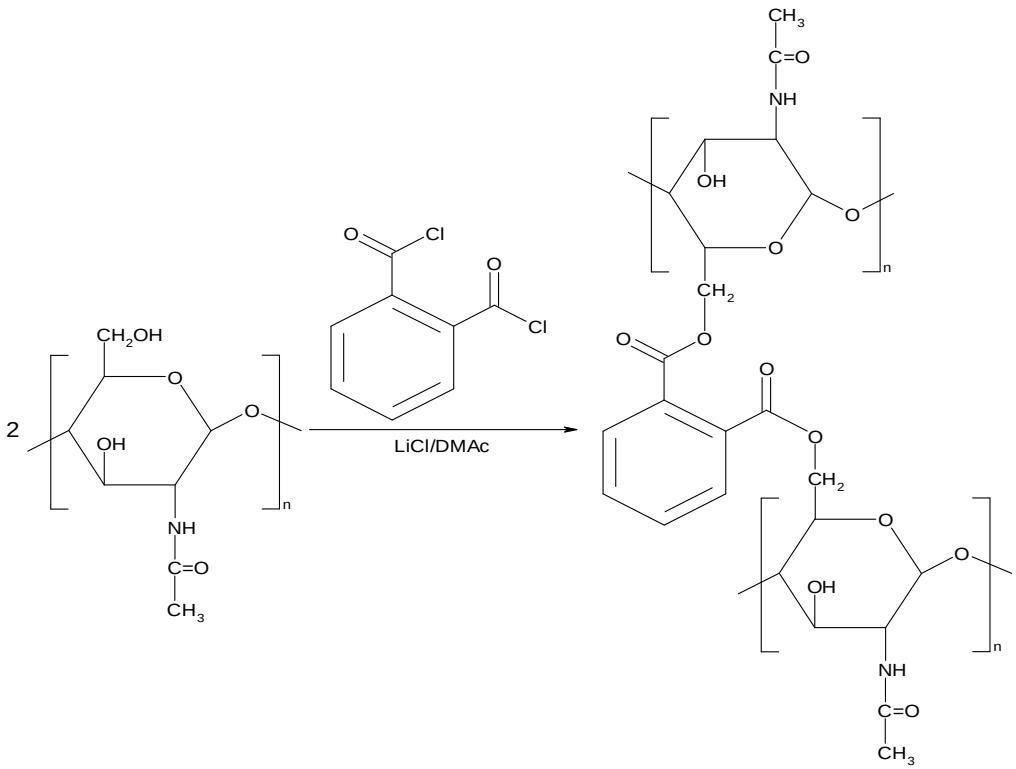
OAK maddesi 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda kitin ile etkileştirildi. Elde edilen ürünün ismi KOAK olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. KOAK maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.6. KFD Maddesinin Sentezi

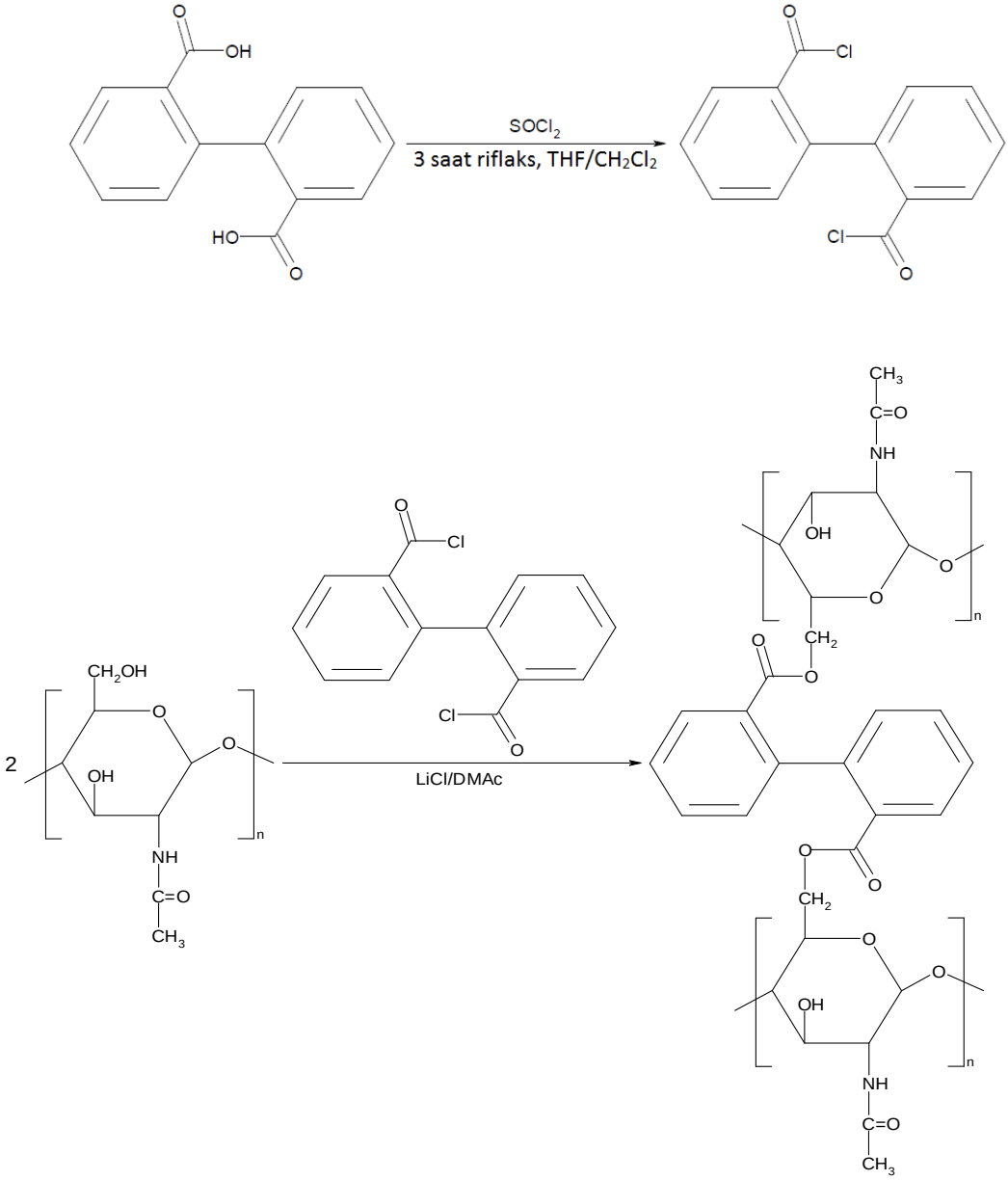
FD maddesi 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda kitin ile etkileştirildi. Ancak FD maddesi (sıvı) DMAc'de çözülmeden kitin çözeltisine bırakıldı. Elde edilen ürünün ismi KFD olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. KFD maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.7. KDA Maddesinin Sentezi

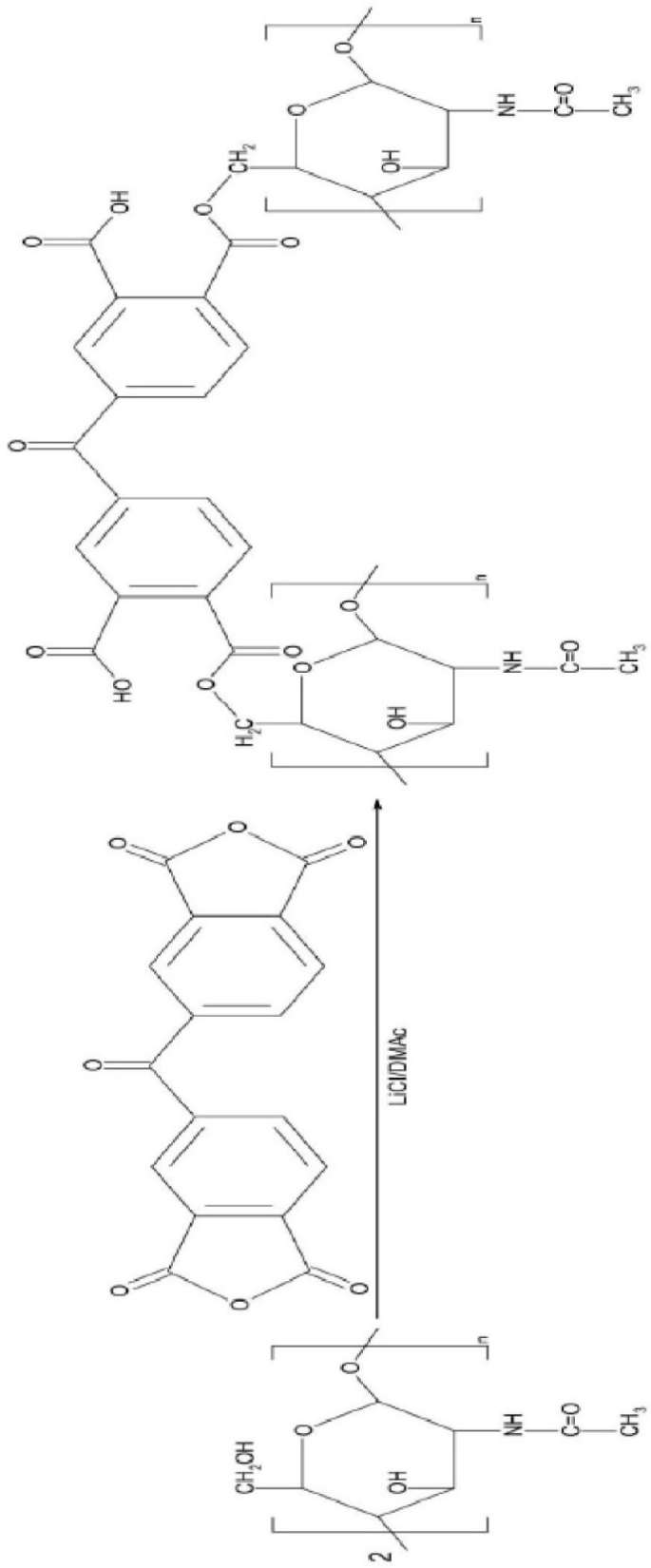
Öncelikle DA 3.2.3 kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda asit klorüre dönüştürüldü. Daha sonra, 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda bu maddemiz ile kitin etkileştirildi. Ancak bu maddemiz DMAc'de çözülmeden kitin çözeltisine bırakıldı. Elde edilen ürünün ismi KDA olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. KDA maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.8. KB33'44'TD Maddesinin Sentezi

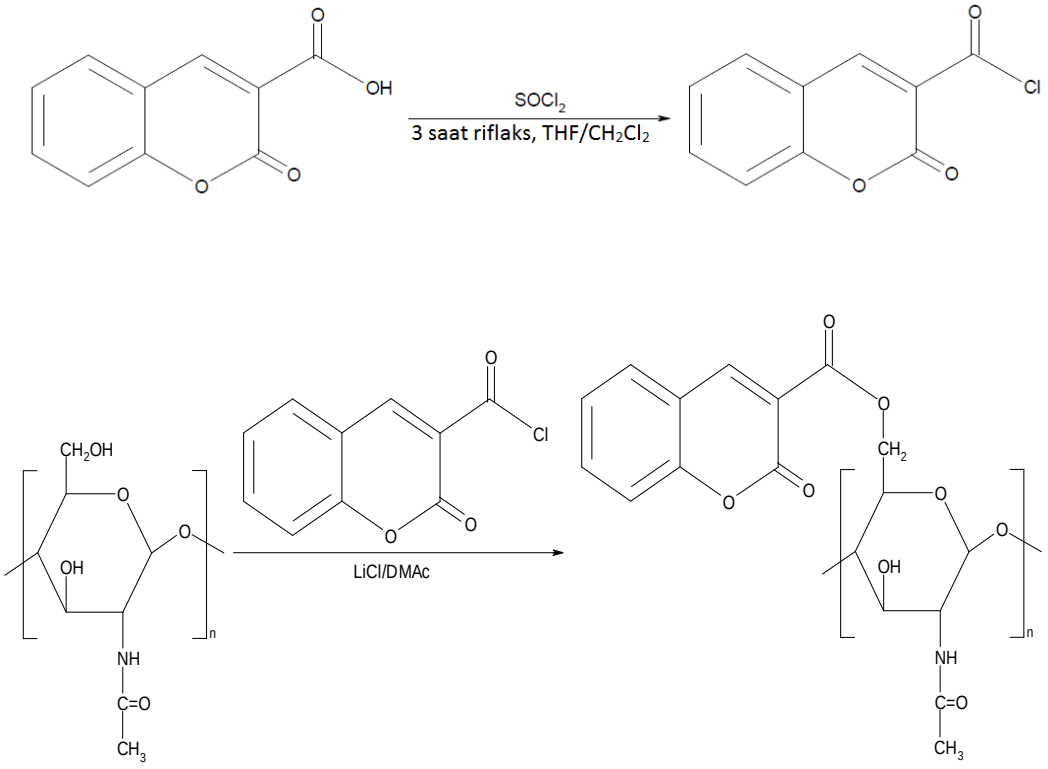
B33'44'TD maddesi 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda kitin ile etkileştirildi. Ancak bu maddemiz DMAc'de çözülmeden kitin çözeltisine bırakıldı. Elde edilen ürünün ismi KB33'44'TD olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. KB33'44'TD maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.9. KK3KA Maddesinin Sentezi

Öncelikle K3KA 3.2.3 kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda asit klorüre dönüştürüldü. Bu tepkime de K3KA ile $SOCl_2$ arasındaki mol oranı 1:10 olacak şekilde gerçekleştirildi (45DA ve DA maddeleri de asit klorüre dönüştürülürken bu oran kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir). Daha sonra, 3.2.2. kısmında belirtilen şekilde ve miktarlarda bu maddemiz ile kitin etkileştirildi. Elde edilen ürünün ismi KK3KA olarak kısaltıldı. Tepkime şeması Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. KK3KA maddesinin oluşum tepkimesi

3.2.10. Kitin ve Sentezlenen Türevleri ile Diyot Oluşturulması ve Karakterizasyonu

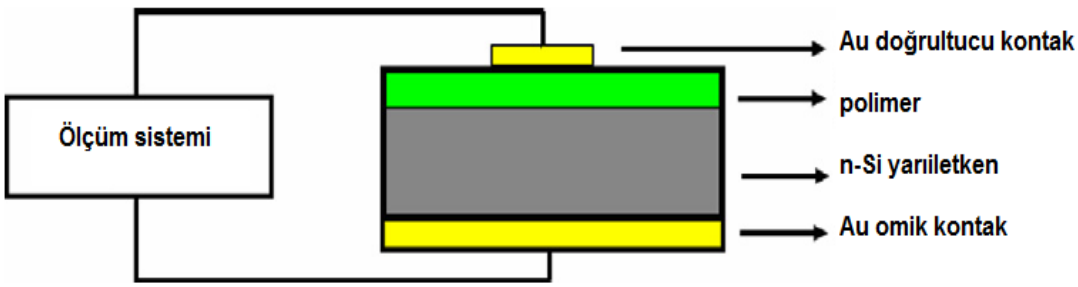
Kitin ve türevleri kullanılarak diyot oluşturulması amacıyla 1-10 Ωcm öz dirençli ve (100) yönelime sahip n-tipi silikon (n-Si) yarı iletkeni kullanılmıştır. 3'' çapındaki n-Si alttaşı önce organik kirliklerden arındırmak için trikloroetilen içerisinde 5 dakika kaynatıldı. Ardından 2-propanol ve aseton içerisinde 5'er dakika

ultrasonik olarak titreştirildi. Ardından yüzeyde oluşmuş olan doğal oksit tabakasını kaldırmak için n-Si alttaşı seyreltik HF çözeltisine (% 0,4) 30 saniye daldırıldı. Bahsedilen her basamaktan sonra n-Si yarı iletkeni deiyonize su ile yıkandı. Ardından yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutuldu. Temizlik işlemlerinden sonra NVBJ-300 vakum sistemine alınan n-Si alttaşın mat tarafına yüksek vakum ortamında Au metali buharlaştırıldı. Au/n-Si yapısı 420 °C'de azot ortamında kuartz tüp içerisinde 3 dakika tavlandı ve böylece omik yapı oluşturulmuş oldu. Buharlaştırma işlemlerinde kullanılan vakum sistemi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Nanovak marka vakum sistemi

Omik kontak oluşturulan n-Si yarıiletken üzerine kitin ve sentezlenen kitin türevlerinin ince filmleri SCS G3 marka dönel kaplama cihazı ile oluşturuldu. Oluşturulan ince filmlerin üzerine doğrultucu kontak olarak Au metali yine NVBJ-300 vakum sisteminde buharlaştırıldı. Oluşturulan yapının kesit yapısı Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Oluşturulan organik-inorganik hibrit yapının akım-gerilim ölçümleri Keithley 2400 sourcemetre cihazı yardımı ile karanlıkta alınmıştır. Yapıların ışığa olan tepkileri ise akım-gerilim ölçümlerinin Oriel marka AM1.5 global filtreye sahip güneş simülatörü altında alınması ile gerçekleştirilmiştir.

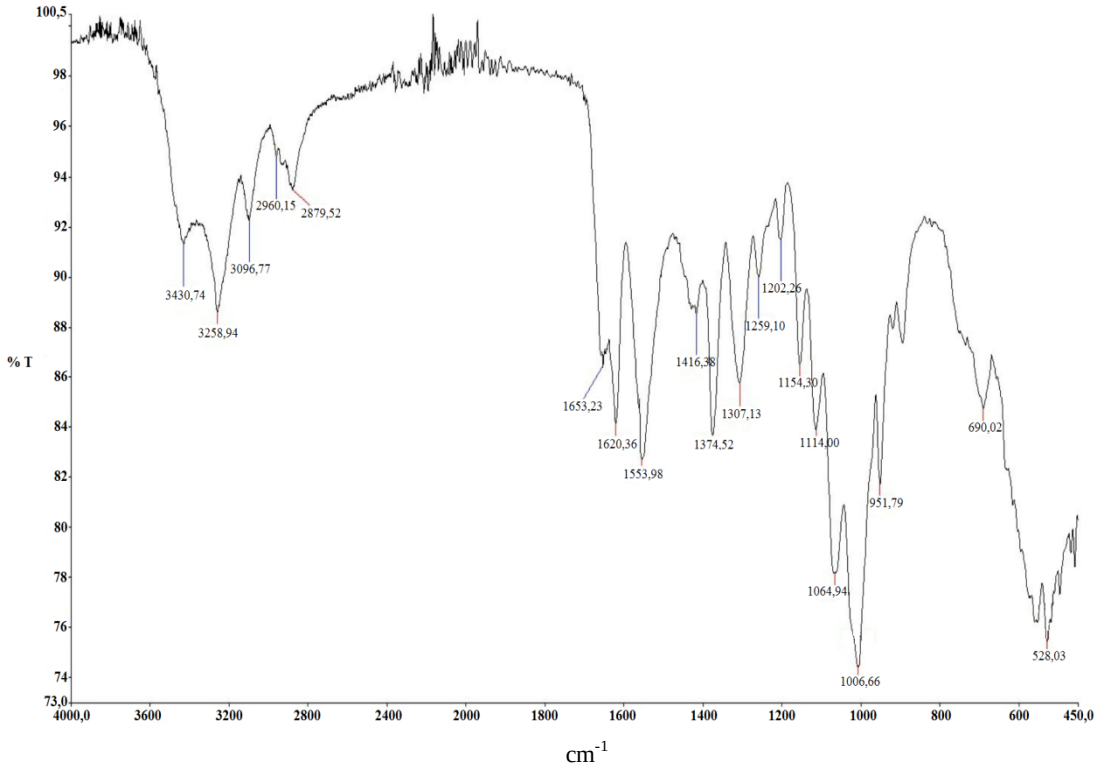


Şekil 3.10. Oluşturulan diyotların ve ölçüm sisteminin şematik gösterimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kitine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

Kitine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kitine ilişkin FT-IR spektrumu

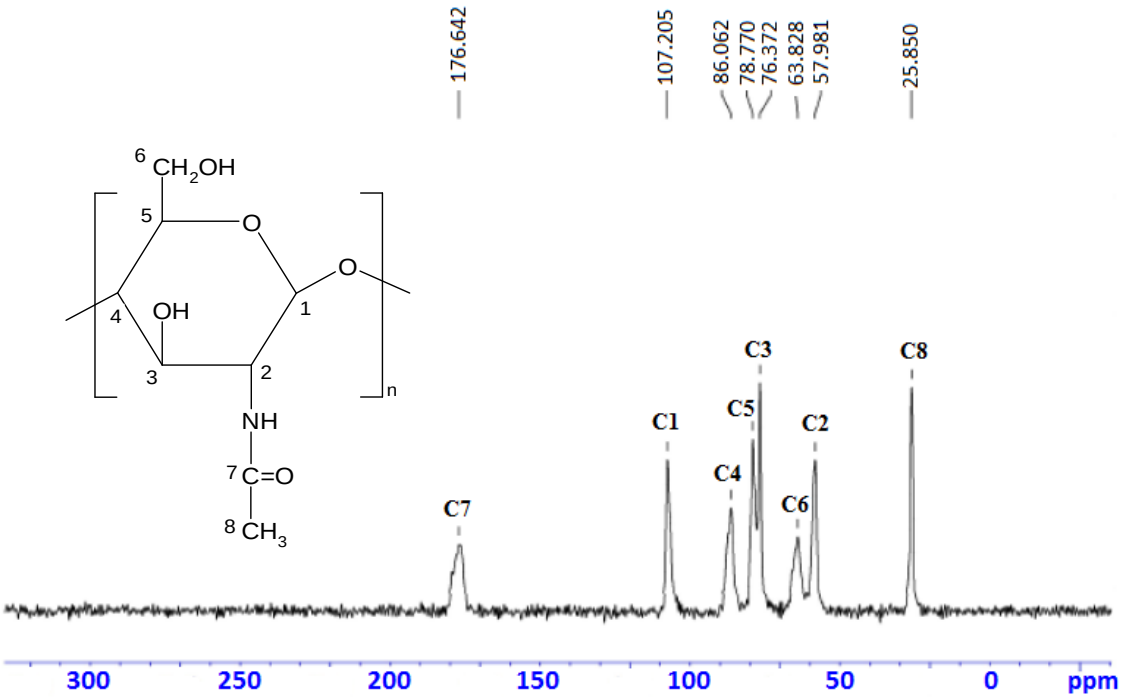
Çizelge 4.1. Kitine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (primer ve sekonder alkol)
3258-3096 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
2960-2879 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1653-1620 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (amit I bandı)
1553 cm^{-1}	N-H eğilme titreşimleri (amit II bandı)
1416 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
1374 cm^{-1}	C-N gerilme titreşimleri (amit III bandı)
1154-1006 cm^{-1}	C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.1) ve Çizelge 4.1'e bakıldığında, 3430 cm^{-1}'de –O-H gerilme titreşimlerine, 1653-1620 cm^{-1}'de amit I bandına ilişkin C=O gerilme

titreşimlerine, 1553 cm^{-1}'de N-H eğilme titreşimlerine, 1374 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimlerine, 1154-1006 cm^{-1}'de eterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimlerine ait piklerin yer aldığı görülmektedir.

Kitine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir.

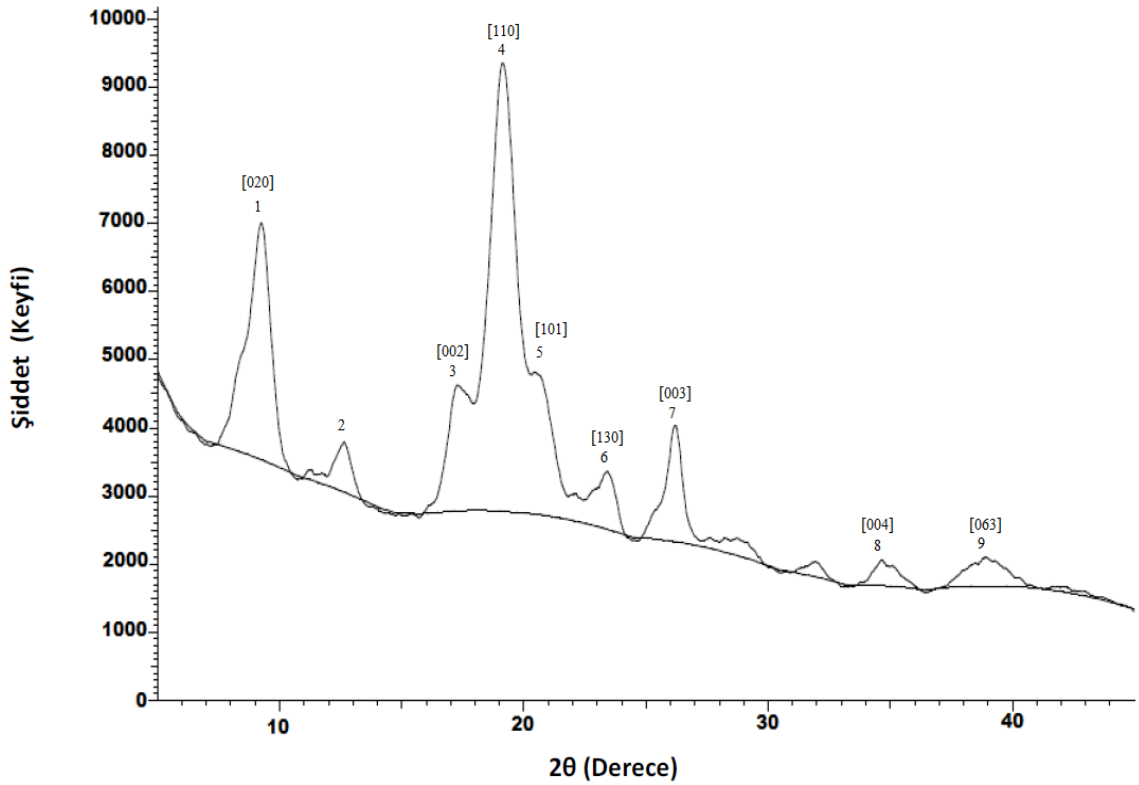


Şekil 4.2. Kitine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

Spektruma bakıldığında (Şekil 4.2) 8 farklı karbon sinyali görülmektedir. C1-C6 karbonlarına ait sinyaller 50-110 ppm arasında gözlenirken, C7 (C=O) ve C8 ($-CH_3$) karbonlarına ait sinyaller sırasıyla 176.64 ve 25.85 ppm'de gözlenmiştir. 57.98 ppm'deki sinyal azot atomuna bağlı halka karbonuna (C2), 63.83 ppm'deki sinyal primer alkol grubu karbonuna (C6), 76.37 ppm'de gözlenen sinyal de sekonder alkol grubu karbonuna (C3) aittir. Halka içindeki eterik oksijene bağlı karbona (C5) ait sinyal 78.77 ppm'de, C4 karbonuna ve C1 anomerik karbonuna ait sinyaller de sırasıyla 86.06 ppm ve 107.21 ppm'de gözlenmektedir. Kitinde aromatik karbon olmadığından aromatik bölge sinyali gözlenmemiştir. Başka araştırmacılar tarafından yapılan çalışmada karides kabuklarından elde edilen α-kitin formuna ilişkin katı faz ^{13}C CP/MAS NMR spektrumunda 22.55, 54.78, 60.60, 73.09, 75.49, 82.78, 103.91 ve 172.46 ppm'de 8 farklı karbon sinyali gözlenmiştir (Majtan ve ark. 2007). Literatürdeki bu değerlere göre sinyallerin 3-4 ppm kadar aşağı alana kaydığı görülmektedir. Bir

başka çalışmada karides kabuklarından elde edilen α-kitin formuna ilişkin katı faz ^{13}C CP/MAS NMR spektrumunda 22.80, 55.71, 61.46, 73.93, 76.14, 83.63, 104.63 ve 175.80 ppm'de 8 farklı karbon sinyali gözlenmiştir (Hajji ve ark. 2014). Bu çalışmaya göre de aşağı alana kayma söz konusudur. Bu durum polimerik yapının düz zincirli şekilde olmayıp uzaysal boyutta kıvrılmalardan ve monomerlerin birbiri üzerine yığılmalarından ötürü karbonların kimyasal çevrelerinin birbirlerini etkilemesinden kaynaklanabilir. Bu iskelet yapının sinyalleri (kimyasal kaymalar) sentezlenen tüm maddelerde yaklaşık olarak aynıdır (sadece KK3KA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumunda kitin halkasındaki bazı karbonlara ilişkin sinyaller net gözlenememiştir). Dolayısıyla bu maddelerin spektrumları yorumlanırken tekrar değinilmeyecek yalnızca yapıya giren aromatik grupların kimyasal kayma değerleri verilecektir.

Kitine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.3'de ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Kitine ilişkin XRD spektrumu

Çalışmada kullanılan kitine ilişkin X-ışını kırınımı örneğindeki pikler (2.pik hariç) ile Bruker D8 Discover X-ışını kırınım metresine ilişkin DIFFRAC.EVA

yazılımının 2.0 versiyonunda yer alan PDF00-035-1974 nolu kitine ilişkin X-ışını kırınımı örneğindeki piklerin uyumlu olduğu görüldü. Bu pikler α-kitin formunu göstermektedir. Hajji ve ark. (2014), karides kabuklarından elde edilmiş α-kitin formuna ilişkin XRD spektrumunda 12.71^{o} 2θ değerinde bulunan piki (çalışmamızda kullanılan kitinin XRD spektrumundaki 2. pik 12.59^{o} 2θ) kristal yansımalarından biri olarak nitelendirmişler ancak bu pikin düzlemini belirtmemişlerdir.

Çizelge 4.2. Kitine ilişkin XRD analizi verileri

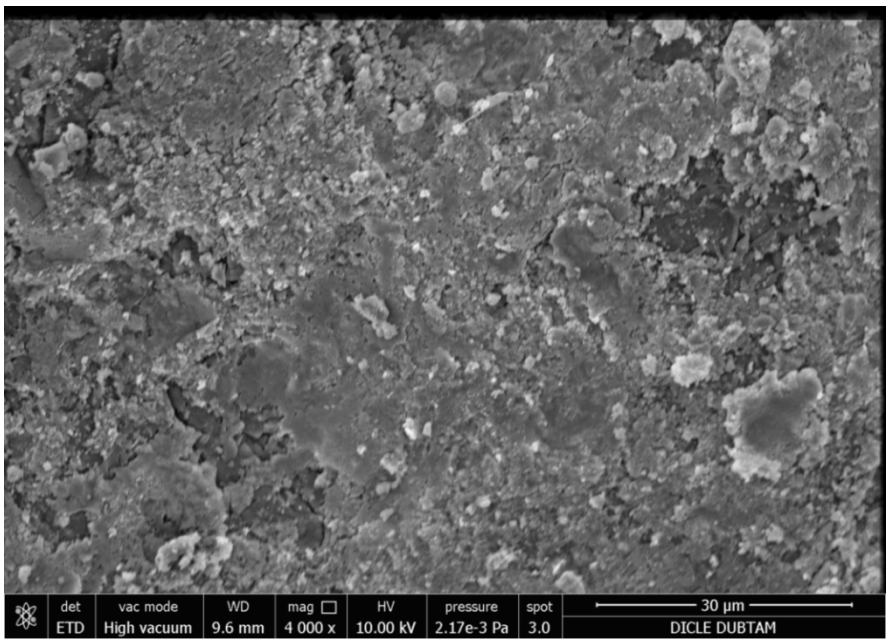
Madde	Pik No	hkl	I_{hkl}	2Θ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik indeksi	I_{maks}	I_{Am}
KİTİN	1	[020]	7087	9.288	9.5140	92.1	% 81.2	9375	1766
	2	-	3802	12.587	7.0271	129.9			
	3	[002]	4688	17.369	5.1014	151.1			
	4	[110]	9375	19.142	4.6328	93.8			
	5	[101]	4872	20.544	4.3197	90.3			
	6	[130]	3396	23.389	3.8003	128.2			
	7	[003]	4208	26.152	3.4048	146.3			
	8	[004]	2122	34.686	2.5841	89.7			
	9	[063]	2130	38.971	2.1046	85.4			

Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2'ye bakıldığında, yaklaşık 9.3^{o} ve 19.1^{o}'lik 2θ değerlerinde [020] ve [110] düzlemlerinde güçlü yansımaların olduğu görülmektedir. Başka araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Liu ve ark. 2012). Çalışmada kullanılan kitin için kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 (Segal ve ark. 1959) kullanılarak % 81.2 (Çizelge 4.2, 4.27) olarak hesaplanmıştır. Uzun ve Çelik tarafından yapılan bir çalışmada ise aynı kitin için kristallik indeksi % 83.4 olarak bulunmuştur (Uzun ve Çelik 2015). Ancak larva derileri ve ipek böceğinden elde edilen kitinin kristallik indeksleri ise çok daha düşük ve sırasıyla % 54 ve % 58 olarak bulunmuştur (Zhang ve ark. 2000).

$$CrI = \frac{I_{Maks} - I_{Am}}{I_{Maks}} . 100 \qquad (4.1)$$

Kitin ve sentezlenen kitin türevlerine ilişkin kristallik indeksleri ve kristal boyutları Çizelge 4.27'de verilmiştir. Ayrıca kitin ve sentezlenen kitin türevlerine ilişkin kristallik indeksleri Şekil 4.55'de verilmiştir.

Şekil 4.4 sentezlerde kullanılan kitine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. Bilindiği gibi ingilizce isminin kısaltılmışı SEM olan taramalı elektron mikroskobu odaklanmış bir elektron ışını ile bir örneği tarayarak o örneğin görüntülerini elde eden elektron mikroskobudur. Elektronlar numunenin yüzey topoğrafyası ve bileşimi hakkında bilgiler içeren çeşitli sinyaller üreterek numunedeki atomlarla etkileşirler.

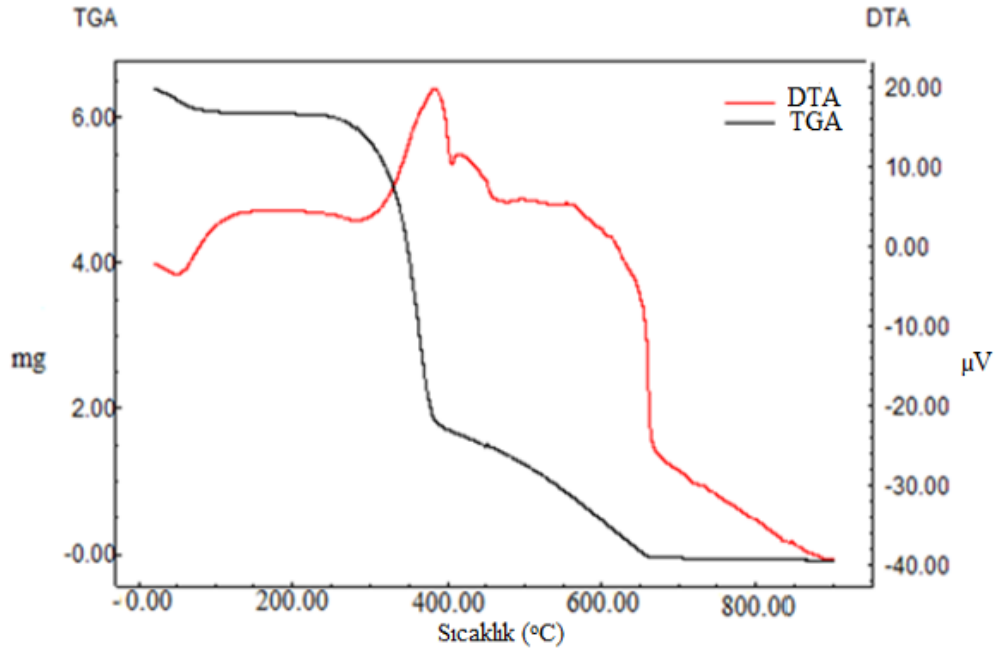


Şekil 4.4. Kitine ilişkin SEM görüntüsü

SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi kitin bir bütün olarak heterojen bir yüzeye sahiptir. Bununla birlikte, kitin yüzeyinde homojen olan bazı küçük bölgeler de görülebilmektedir. Aynı kitine ait başka SEM görüntüleri bazı çalışmalarda verilmiştir (Akkaya ve ark. 2007, Uzun ve Çelik 2015).

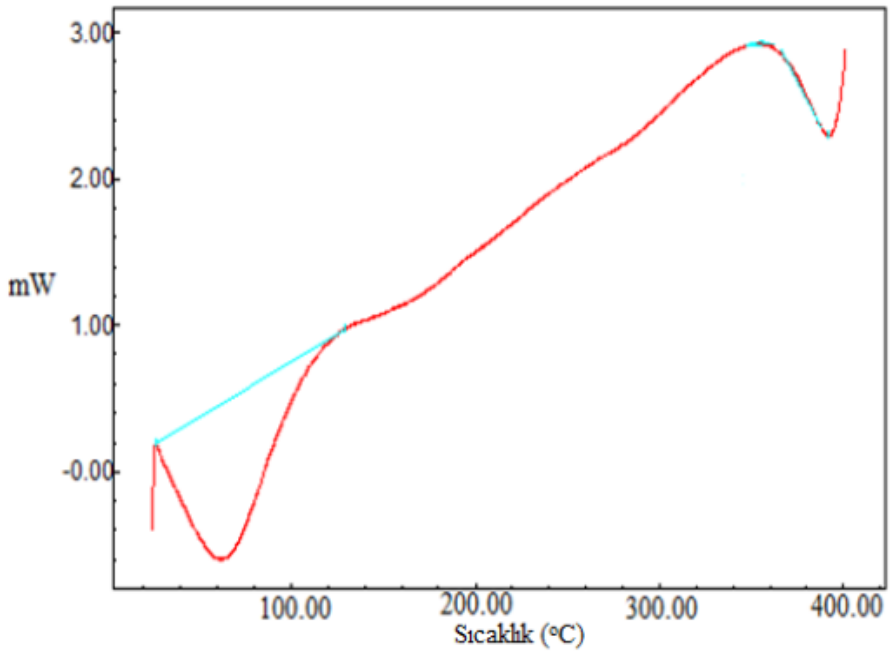
Şekil 4.5 bu çalışmada kullanılan kitine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.5'den de görülebileceği gibi kitin bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 335-380 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına

bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 337 ^{o}C ve 365 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).



Şekil 4.5. Kitine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.6 bu çalışmada kullanılan kitine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.6'dan da görülebileceği gibi kitin iki endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Kitine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.3. Kitinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
Kitin	299.67	336.05	402.26	106.75	636.03	665.05	-	-

Başka araştırmacılar tarafından da bu konuda çalışmalar yapılmıştır. Kim ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada dinamik mekanik analiz tekniğiyle kullanılan α-kitin için 509 K'de bir geçiş gözlemlenmiştir ve bu sıcaklığın muhtemelen kullandıkları kitinin camsı geçiş sıcaklığı olduğunu belirtmişlerdir (Kim ve ark. 1994). Kim ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise dinamik mekanik analiz tekniğiyle kullanılan β-kitin için 443 K'de bir gevşeme piki bulunmuştur ve bu sıcaklığın kullanılan β-kitinin camsı geçiş sıcaklığı olduğunu ifade etmişlerdir (Kim ve ark. 1996). Lee ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada dielektrik ölçümleri ile kullanılan β-kitin için 455 K'de bir gevşeme piki tespit edilmiştir ve bu sıcaklığın kullanılan β-kitinin camsı geçiş sıcaklığı olduğunu belirtmişlerdir (Lee ve ark. 1996). Sato ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise kitin ve selüloz gibi polisakkaritlerin açık herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı göstermedikleri belirtilmiştir (Sato ve ark. 2000). Kittur ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada diferansiyel taramalı kalorimetri tekniğiyle kullanılan kitin, kitosan ve onların karboksimetil türevleri için herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiştir (Kittur ve ark. 2002). Kurita ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan kitin için camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiştir (Kurita ve ark. 2002). Chandumpai ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada iki tür mürekkep balığı (Loligolessoniana ve Loligoformosana) kaleminden ve karides (Penaeusmonodon) kabuklarından kitin elde edilmiş ve bunların camsı geçiş sıcaklıkları incelenmiştir. Loligolessoniana mürekkep balığının kaleminden elde edilen β-kitin için camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmemiştir. Ancak Loligoformosana mürekkep balığının kaleminden elde edilen β-kitin ve Penaeusmonodon karides kabuklarından elde edilen kitin için camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 628.78 K ve 685.33 K olarak belirlenmiştir (Chandumpai ve ark. 2004). González-Campos ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan kitin için camsı geçişe ilişkin açık bir kanıt bulunamamıştır (Gonzales Campos ve ark. 2009). Saravanan ve arkadaşları tarafından yapılan bazı çalışmalarda ise diferansiyel taramalı kalorimetri tekniğiyle kullanılan kitinin camsı geçiş sıcaklığı 348.25 K olarak bulunmuştur (Saravanan ve ark. 2011, Saravanan ve Sudha 2012).

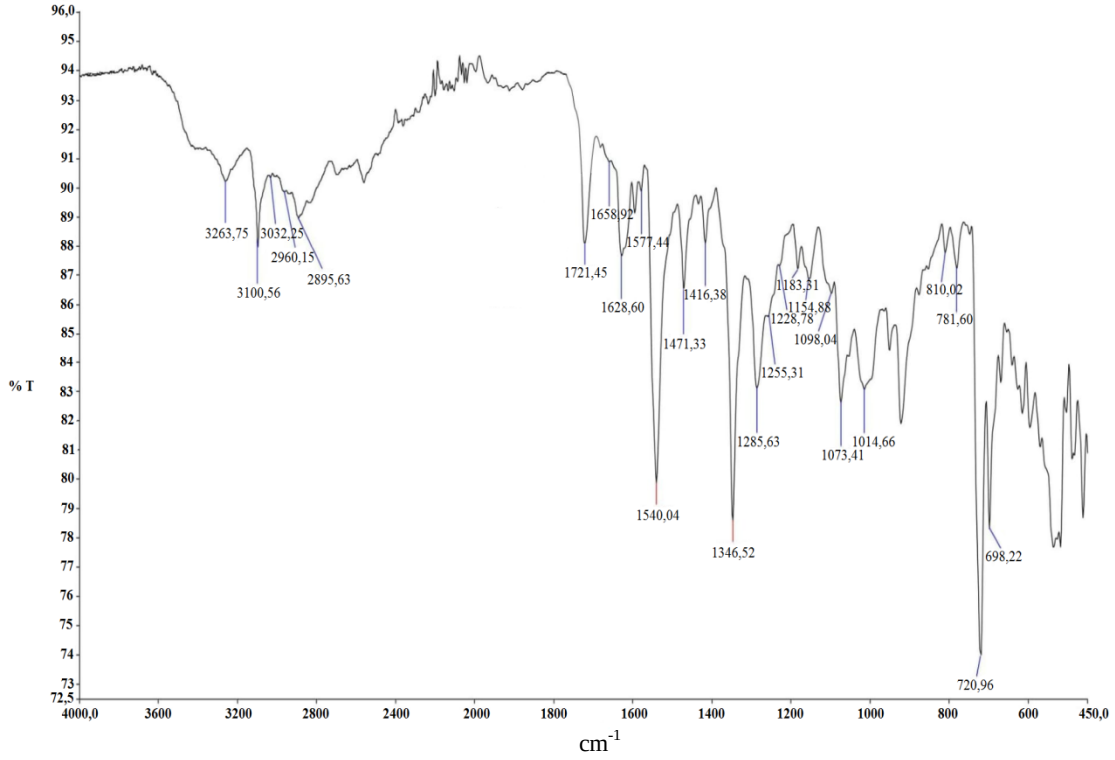
Kitinin iletkenlik analizi için % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak ince filmi elde edilmiştir. Ancak taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri cihazın ölçüm aralığına girmediğinden belirlenememiştir.

4.2. K35DK Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

K35DK maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 68.29 olarak bulunmuştur.

$$\%\ Verim = \frac{m_{elde\ edilen}}{m_{elde\ edilmesi\ beklenen}}.100 \tag{4.2}$$

K35DK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.7'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.7. K35DK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

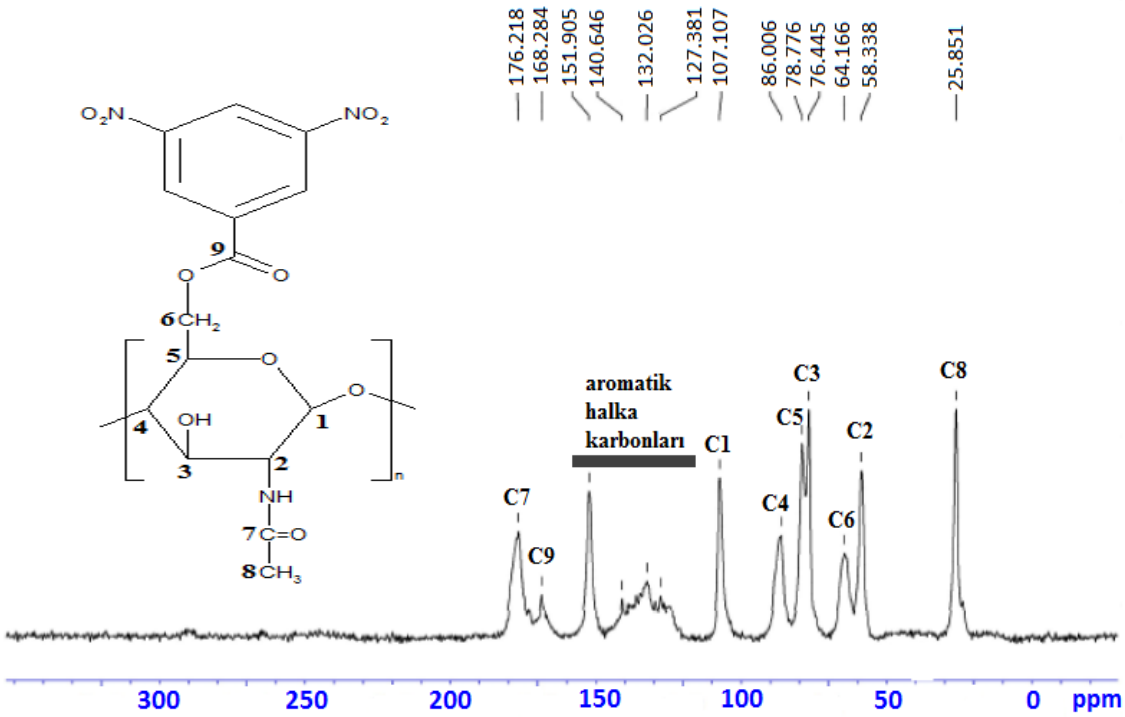
FT-IR spektrumuna (Şekil 4.7) ve Çizelge 4.4'e bakıldığında, 1658-1628 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1721 cm^{-1}'deki yeni bir C=O gerilme titreşimine ve 1228-1183 cm^{-1}'deki esterlere ilişkin asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerine ait piklerin varlığı esterleşmenin başarıyla gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca, 3032 cm^{-1}'deki aromatik C-H ve 1471-1416 cm^{-1}'deki aromatik

C=C gerilme titreşimlerine ait pikler tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1540-1346 cm^{-1}'de bulunan iki keskin pik ise $–NO_2$ grubunun varlığına işaret etmektedir.

Çizelge 4.4. K35DK maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3263-3100 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
3032 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilme titreşimleri
2960-2895 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1721 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1658-1628 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (amit I bandı)
1577 cm^{-1}	N-H eğilme titreşimleri (amit II bandı)
1540-1346 cm^{-1}	$-NO_2$ grubu gerilme titreşimleri
1471-1416 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1228 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1183 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1154 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1014 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)

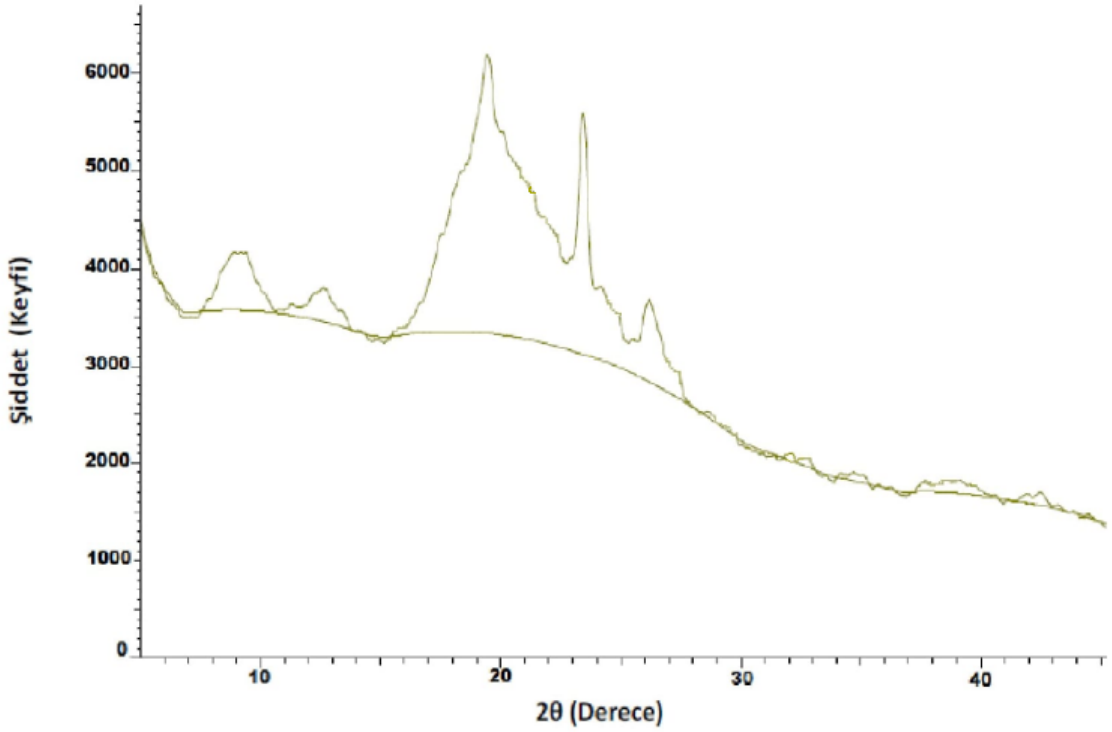
K35DK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. K35DK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

Spektruma bakıldığında (Şekil 4.8), daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 5 farklı sinyal görülmektedir. 127.38, 132.03, 140.65, 151.91 ppm'de görülen sinyaller aromatik halka karbonlarına ait iken 168.28 ppm'de görülen sinyal ise 9 numaralı ester karbonili karbon atomuna aittir. Bu sinyaller tepkimenin gerçekleştiğine işaret etmektedir.

K35DK maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.9'da ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.9. K35DK maddesine ilişkin XRD spektrumu

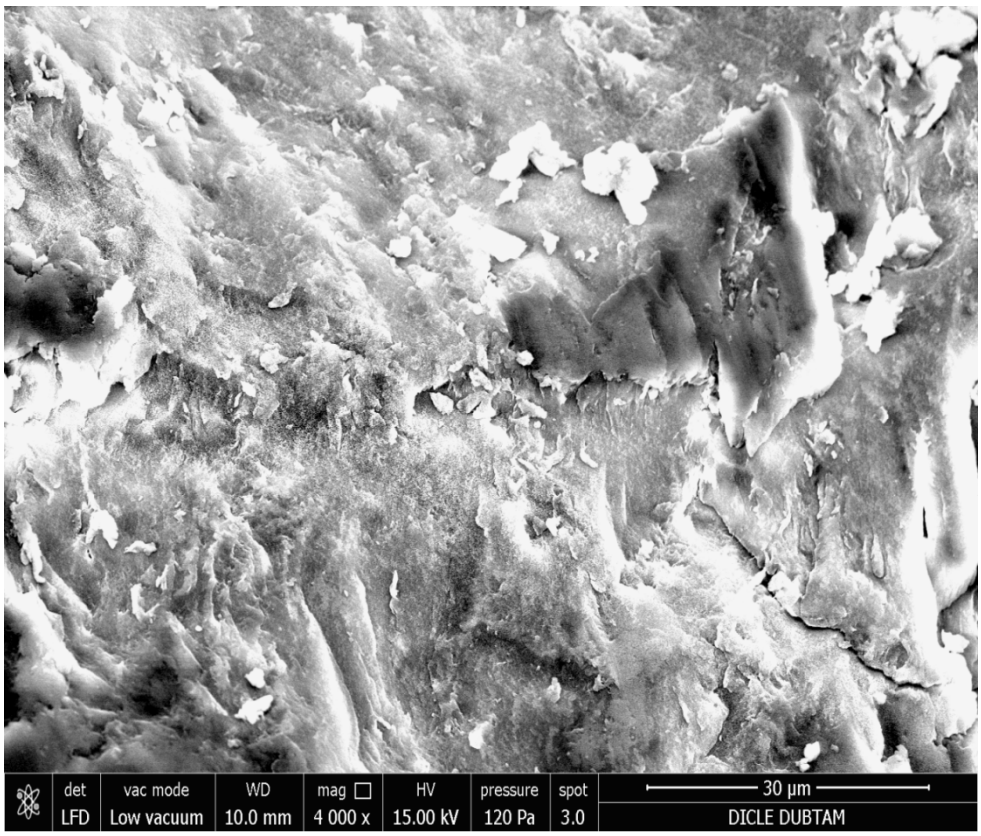
Çizelge 4.5. K35DK maddesine ilişkin XRD analizi verileri

Madde	Pik No	I_{hkl}	2Ɵ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
K35DK	1	4193	9.146	9.6619	54.46	% 62.6	6180	2311
	2	3819	12.586	7.0273	81.4			
	3	-	-	-	-			
	4	6180	19.426	4.5657	104.4			
	5	-	-	-	-			
	6	5566	23.489	3.7844	237.3			
	7	3675	26.183	3.4007	145.4			
	8	1891	34.723	2.5814	77.3			
	9	-	-	-	-			

K35DK maddesinin XRD spektrumu (Şekil 4.9) ile saf kitinin XRD spektrumu (Şekil 4.3) karşılaştırıldığında pik şekilleri benzerlik göstermektedir. K35DK maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 62.6 olarak (Çizelge 4.5, 4.27) hesaplanmıştır.

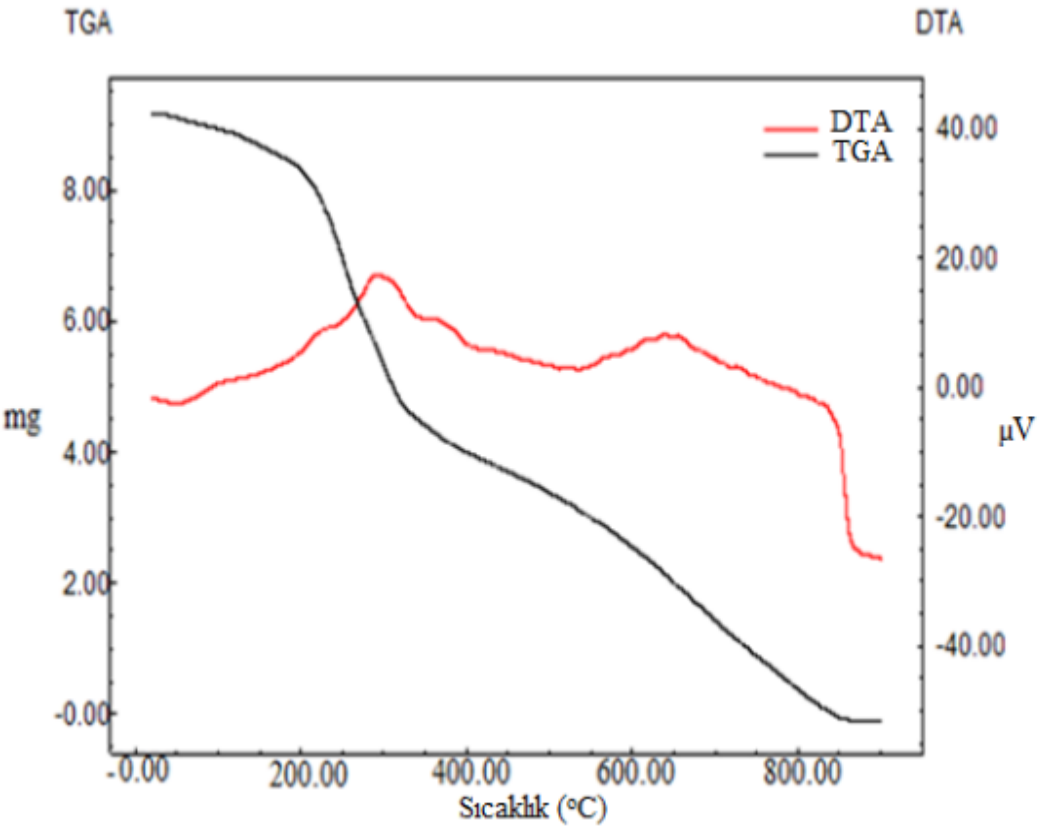
[002] ile [101] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.5'den de görülmektedir. [063] yöneliminde bulunan pikin ise oldukça zayıfladığı görülmektedir. [110] ve [130] yönelimleri dışındaki diğer tüm yönelimlerde var olan pikler ise kitinin kristal boyutunda belli bir miktar azalma meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 4.10 K35DK maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi K35DK bir bütün olarak heterojen ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Ancak kitine göre daha büyük ve düzgün parçalardan oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.10. K35DK maddesine ilişkin SEM görüntüsü

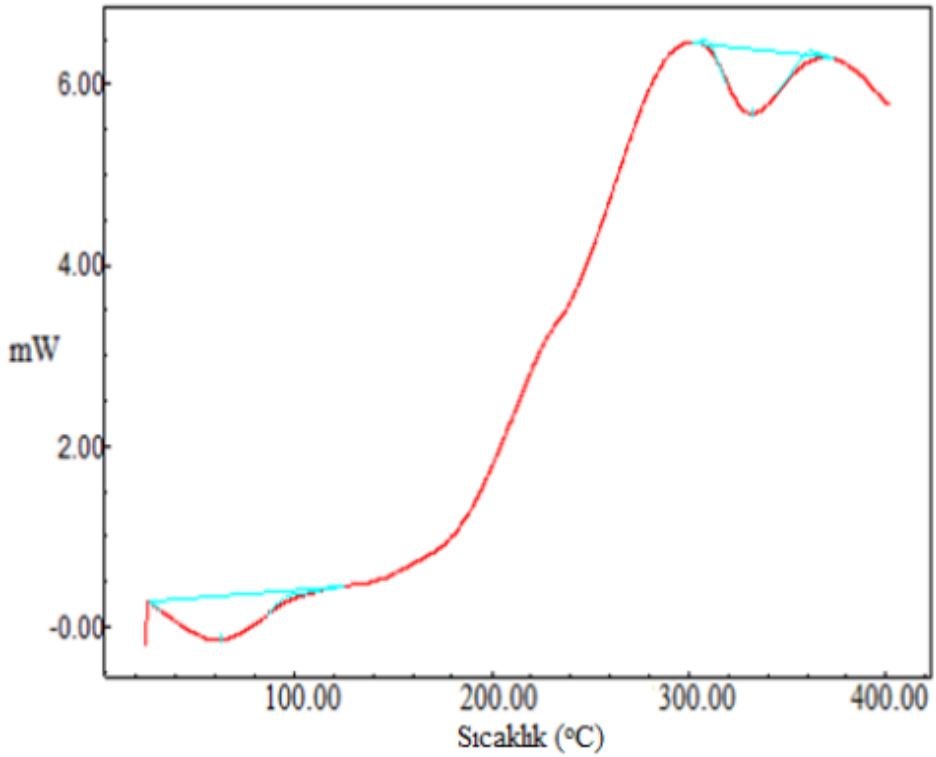
Şekil 4.11 K35DK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.11. K35DK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.11'den de görülebileceği gibi K35DK maddesi bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 200-320 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 246 ^{o}C ve 353 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.12 K35DK maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.12'den de görülebileceği gibi K35DK maddesi iki endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.12. K35DK maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.6. K35DK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

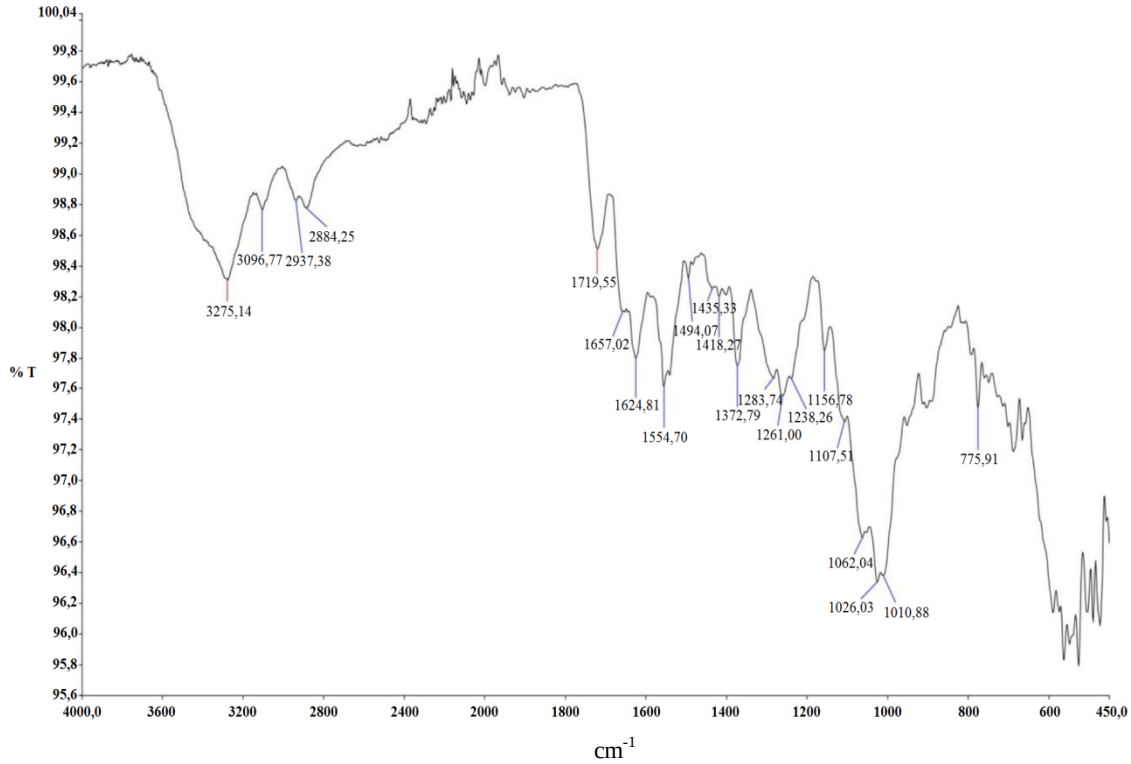
Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
K35DK	299.32	336.02	368.54	49.19	583.59	605.36	633.88	43.61

K35DK maddesinin % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak elde edilen ince filmine ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu (İng. Charge Carrier Density**)**, mobilite (İng. Hole Mobility) ve iletkenlik (İng. Conductivity) değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir. Bilindiği gibi, taşıyıcı yük yoğunluğu hacim başına yük taşıyıcıların sayısını göstermektedir ve herhangi bir yoğunluk gibi pozisyona bağlı olabilir. Ayrıca, uygulanan bir elektrik alanı varlığında, bir metal ya da yarı-iletken boyunca bir deliğin hareket etme kabiliyeti mobilite olarak adlandırılır. Elektrik iletkenliği veya öz iletkenlik ise elektriksel direncin tersi olup bir malzemenin elektrik akımını iletme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Çizelge 4.29'daki iletkenlik değerinden de görülebileceği gibi K35DK'nın iletkenlik değeri ($1.73x10^{-2}$) yarı iletkenlerin iletkenlik aralığında (10^{-7}-10^{-1} S cm^{-1}) (Stevens 1999) bulunmaktadır ve K35DK'nın oldukça iyi bir yarı iletken olduğu söylenebilir.

4.3. K45DA Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

K45DA maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 84.67 olarak bulunmuştur.

K45DA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.13'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.7'de verilmiştir.



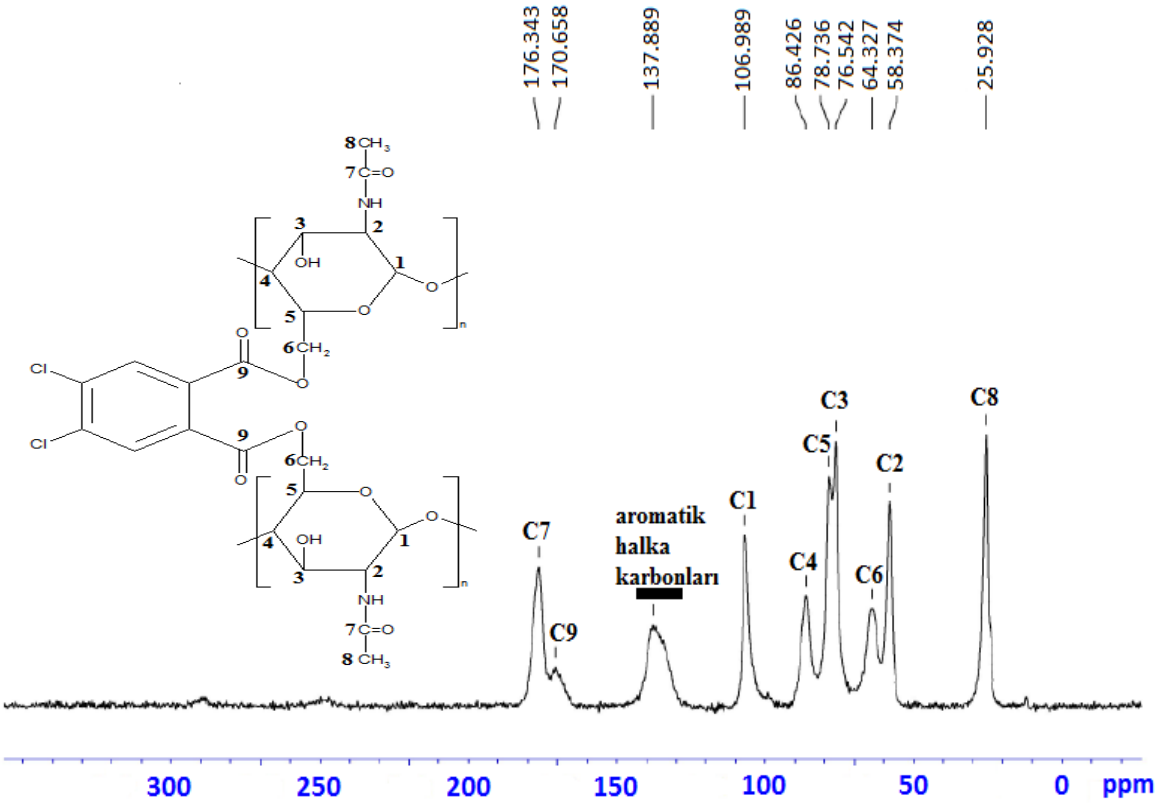
Şekil 4.13. K45DA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.13) ve Çizelge 4.7'e bakıldığında 1657 ve 1624 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1719 cm^{-1}'de yeni bir C=O grubu gerilme titreşimine ait tek bir pikin gözlenmesi çift taraflı esterleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca, 1494-1435 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler, 1283 cm^{-1}'de esterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimlerine ait yeni bir pikin oluşması ve 775 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimine ilişkin pik tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1156-1010 cm^{-1}'de bulunan pikler eterlere ilişkin C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimine ilişkin pik gözlenmemiştir.

Çizelge 4.7. K45DA maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3275-3096 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri (amit bandı)
2937-2884 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1719 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1657-1624 cm^{-1}	Amit I bandı (amit C=O)
1554 cm^{-1}	Amit II bandı (N-H eğilme titreşimleri)
1494-1435 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1418 cm^{-1}	Alifatik –C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
1372 cm^{-1}	Amit III bandı (C-N gerilme)
1283 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1156 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1026	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1010 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
775 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

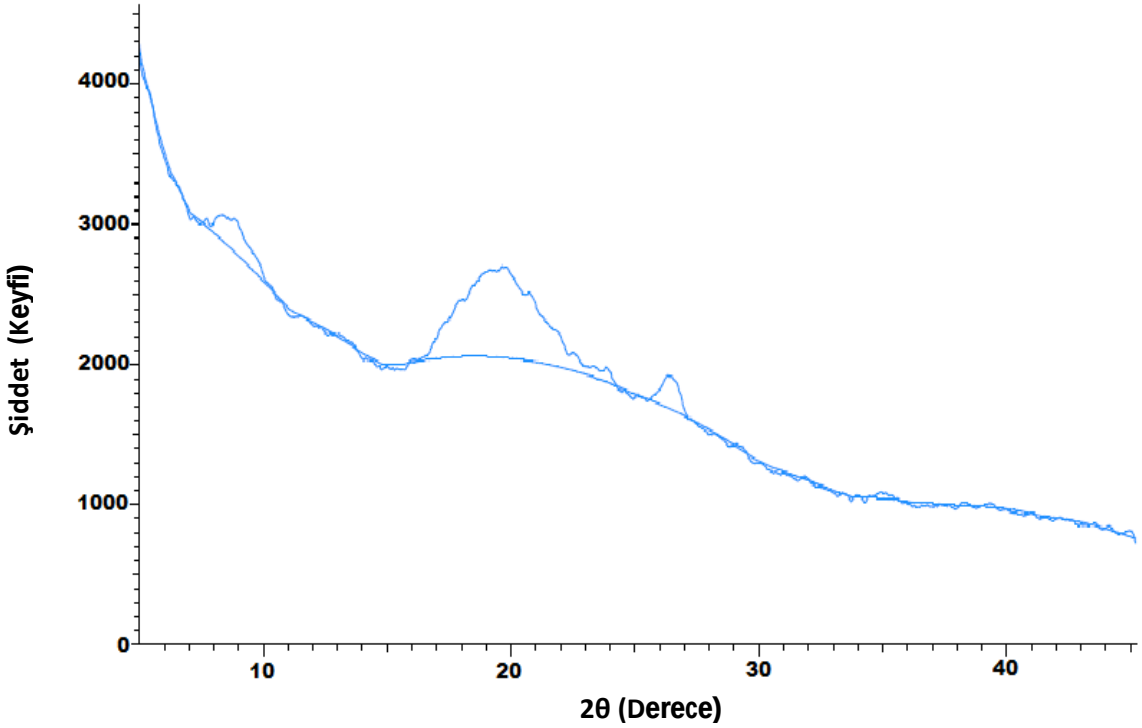
K45DA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. K45DA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

Spektruma (Şekil 4.14) bakıldığında, daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 137.89 ve 170.66 ppm'de oluşan yeni sinyaller görülmektedir. Aromatik halka karbonlarına ait sinyaller 137.89 ppm'de geniş ve tek bir sinyal olarak gözlenmektedir. Muhtemelen polimerik zincirdeki diğer aromatik grupların da birbirini etkilemesi ile aromatik bölgede oluşan yığılmalardan dolayı aromatik karbonlar geniş ve tek bir sinyal olarak rezonans olmuşlardır. 170.66 ppm'de bulunan sinyal ise 9 numaralı ester karboniline ilişkin karbonu göstermektedir. Bu sinyaller tepkimenin gerçekleştiğine işaret etmektedir.

K45DA maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.15'de ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.15. K45DA maddesine ilişkin XRD spektrumu

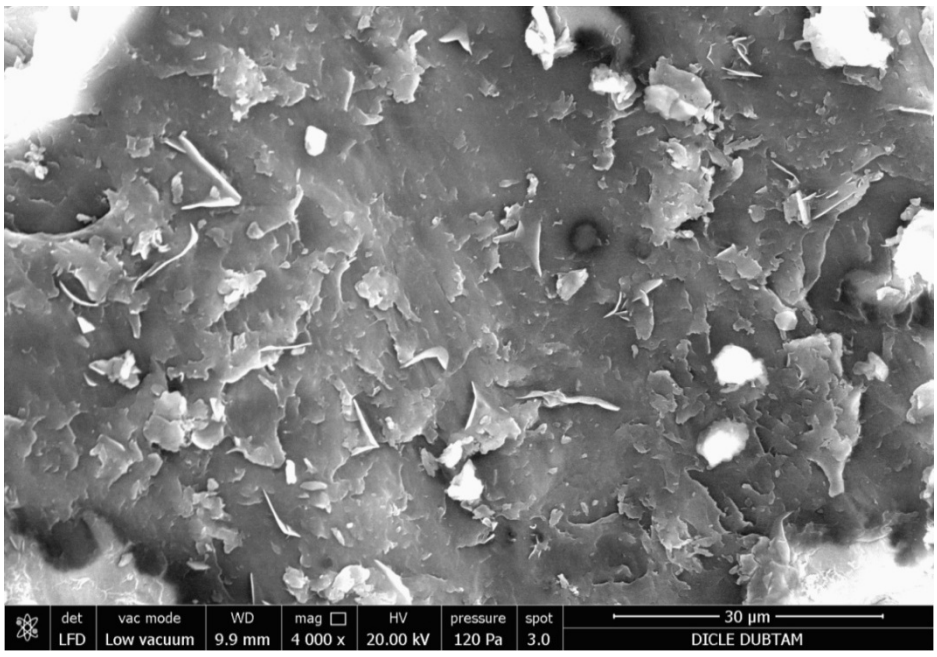
Şekil 4.15'de bulunan pikler kitinde yer alan büyük piklerle şiddet farkına rağmen hemen hemen aynı 2θ değerlerine sahiptir. K45DA maddesinin XRD spektrumu ile kitinin XRD spektrumunu karşılaştırdığımızda, K45DA maddesinde amorflaşma yönelimi ortaya çıkmaktadır. K45DA maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 39.4 (Çizelge 4.8, 4.27) olarak hesaplanmıştır. K45DA maddesinin düşük bir kristallenme derecesine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

[002], [101], [130] ve [063] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.8'den de görülmektedir. Diğer tüm yönelimlerde var olan pikler ise kitinin kristal boyutunda belli bir miktar azalma meydana geldiğini göstermektedir.

Çizelge 4.8. K45DA maddesine ilişkin XRD analizi verileri

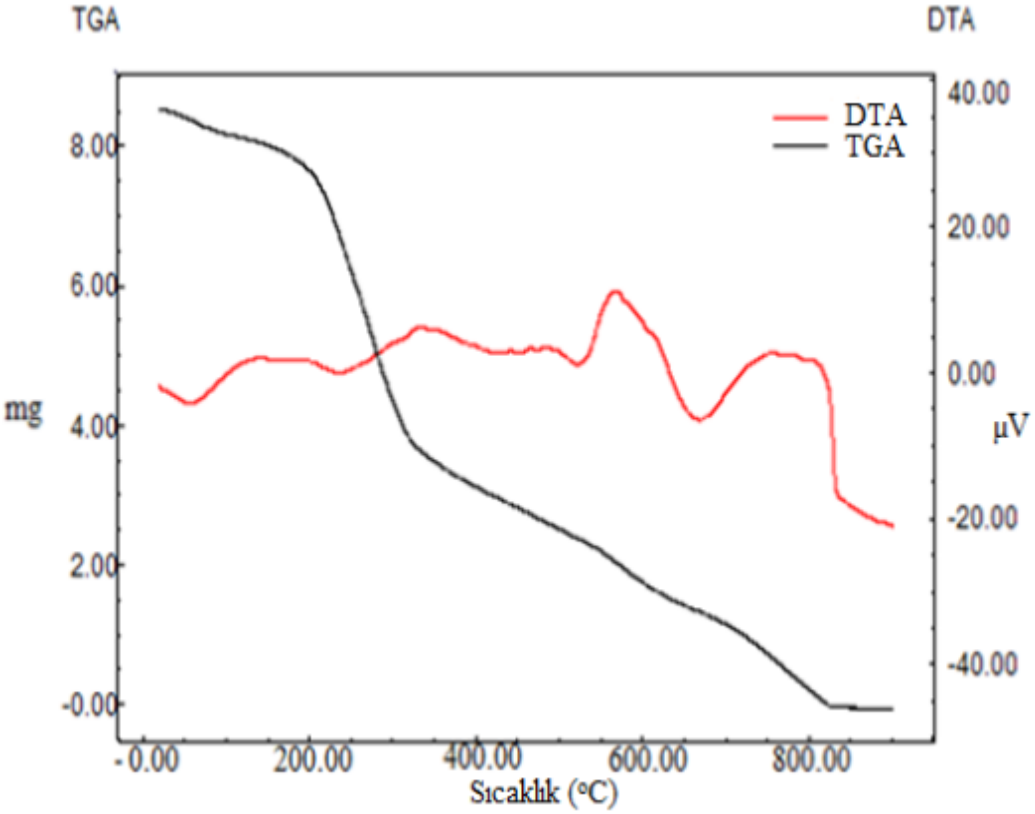
Madde	Pik No	I_{hkl}	2Θ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
K45DA	1	3050	8.772	10.0720	-	% 39.4	3050	1848
	2	-	-	-	-			
	3	-	-	-	-			
	4	2695	19.592	4.5274	25.5			
	5	-	-	-	-			
	6	-	-	-	-			
	7	1904	26.391	3.3745	105.6			
	8	1080	35.055	2.5578	87.7			
	9	-	-	-	-			

Şekil 4.16 K45DA maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi K45DA bir bütün olarak heterojen ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Ancak kitine göre çok daha büyük parçalardan oluştuğu söylenebilir. Ayrıca, bazı dar bölgelerde homojen yapı da mevcuttur.



Şekil 4.16. K45DA maddesine ilişkin SEM görüntüsü

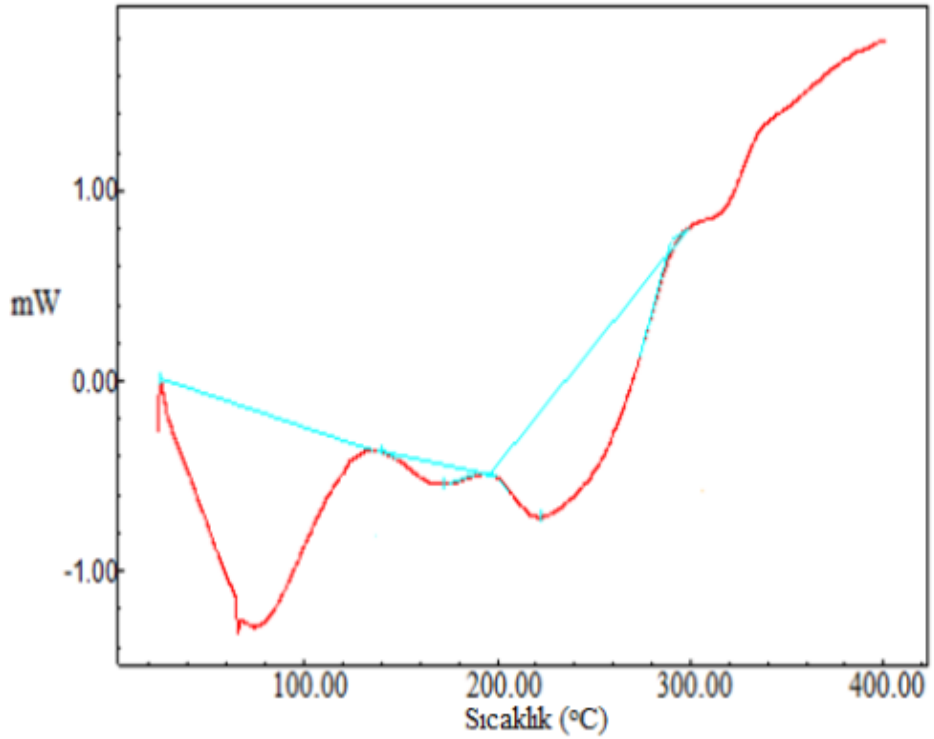
Şekil 4.17 K45DA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.17. K45DA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.17'den de görülebileceği gibi K45DA bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 200-320 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 243 ^{o}C ve 315 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.18 K45DA maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.18'den de görülebileceği gibi K45DA maddesi üç endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.18. K45DA maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.9. K45DA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
K45DA	298.94	348.84	413.46	100.07	414.52	445.2	462.16	4.68

Çizelge 4.9. K45DA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler (devamı)

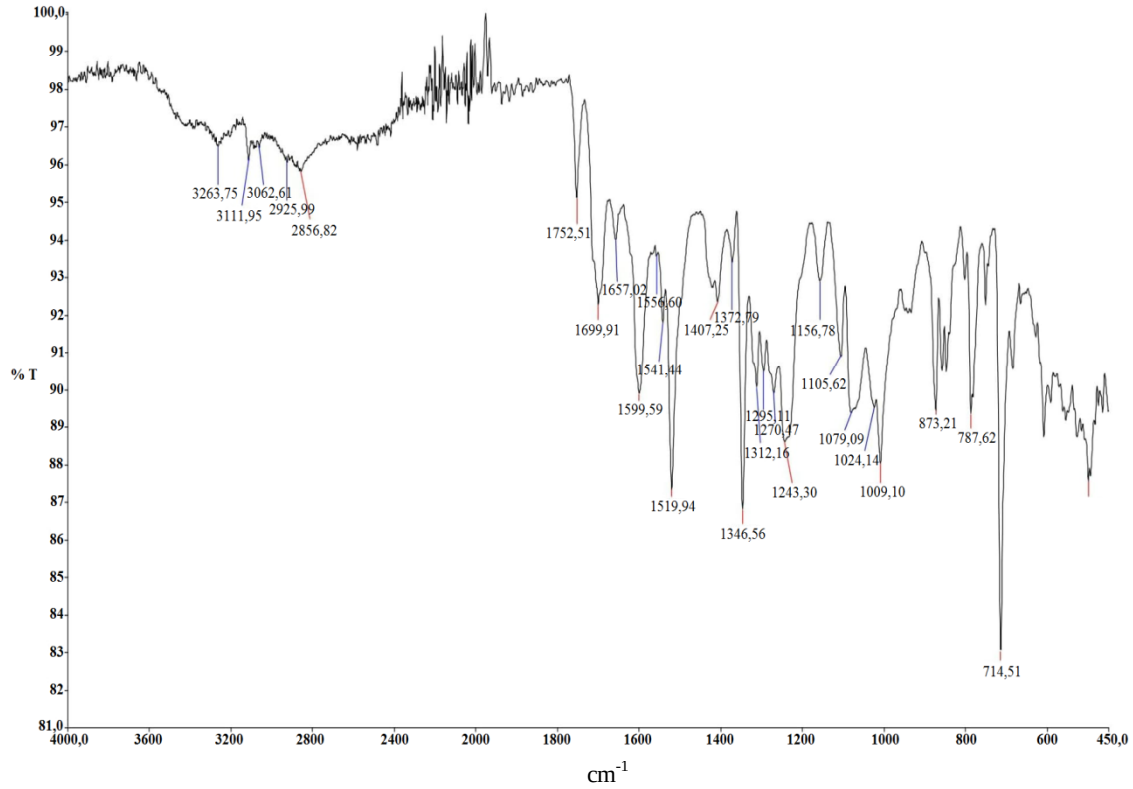
Polimer Adı	Endotermik Pik III			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
K45DA	474.18	496.14	563.23	61.79

K45DA maddesinin % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak elde edilen ince filmine ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir. Çizelge 4.29'daki iletkenlik değerinden de görülebileceği gibi K45DA maddesine ilişkin iletkenlik değeri ($9.76x10^{-3}$) yarı iletkenlerin iletkenlik aralığında (10^{-7}-10^{-1} S cm^{-1}) (Stevens 1999) bulunmaktadır ve K45DA maddesinin oldukça iyi bir yarı iletken olduğu söylenebilir.

4.4. K4NK Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

K4NK maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 79.04 olarak bulunmuştur.

K4NK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.19'da ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.10'da verilmiştir.



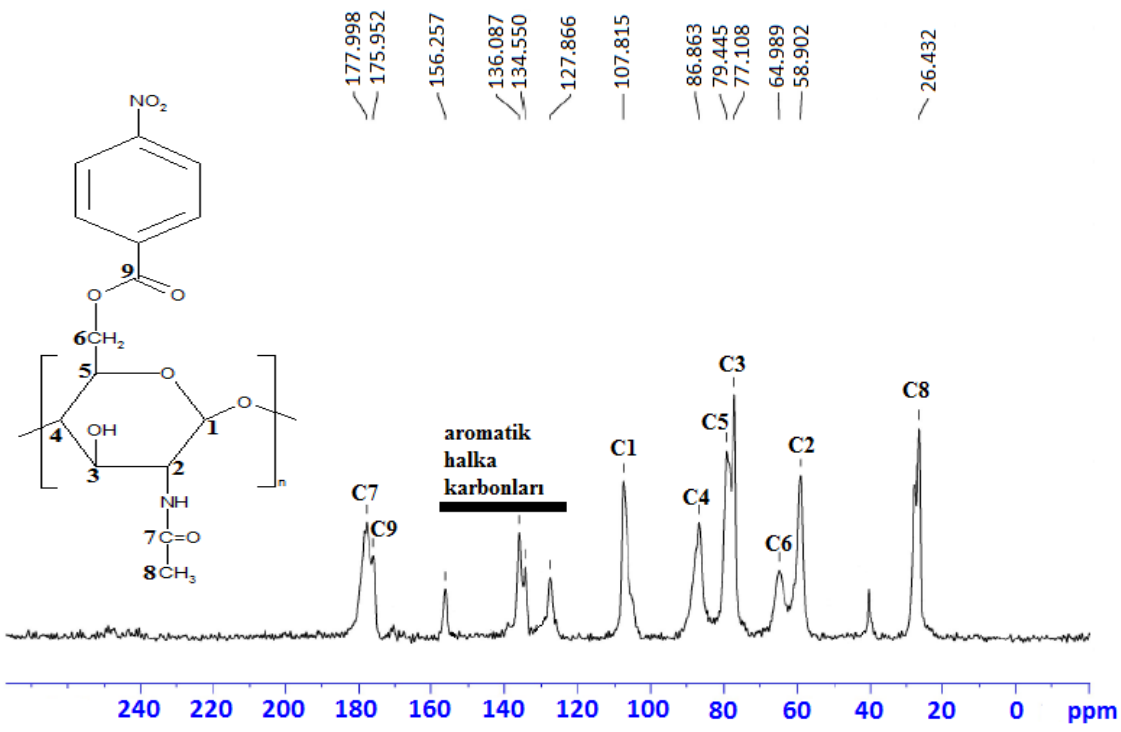
Şekil 4.19. K4NK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.19) ve Çizelge 4.10'a bakıldığında, 1699-1657 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1752 cm^{-1}'de bulunan C=O grubu gerilme titreşimine ve 1295 cm^{-1}'de bulunan esterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimine ait yeni piklerin varlığı esterleşmenin başarıyla gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca, 3062 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H, 1556-1541 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler ve 873 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimine ait pik tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1519-1346 cm^{-1}'de bulunan iki keskin pik ise yapıdaki $–NO_2$ grubunun varlığına işaret etmektedir.

Çizelge 4.10. K4NK maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3263-3111 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
3062 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilme titreşimleri
2925-2856 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1752 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1699-1657 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (amit I bandı)
1599 cm^{-1}	N-H eğilme titreşimleri (amit II bandı)
1556-1541 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1519-1346 cm^{-1}	$-NO_2$ grubu gerilme titreşimleri (aromatik)
1407 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
1372 cm^{-1}	C-N gerilme titreşimleri (amit III bandı)
1295 cm^{-1}	C-O-C gerilme titreşimleri (ester bandları)
1156 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1009 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
873 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

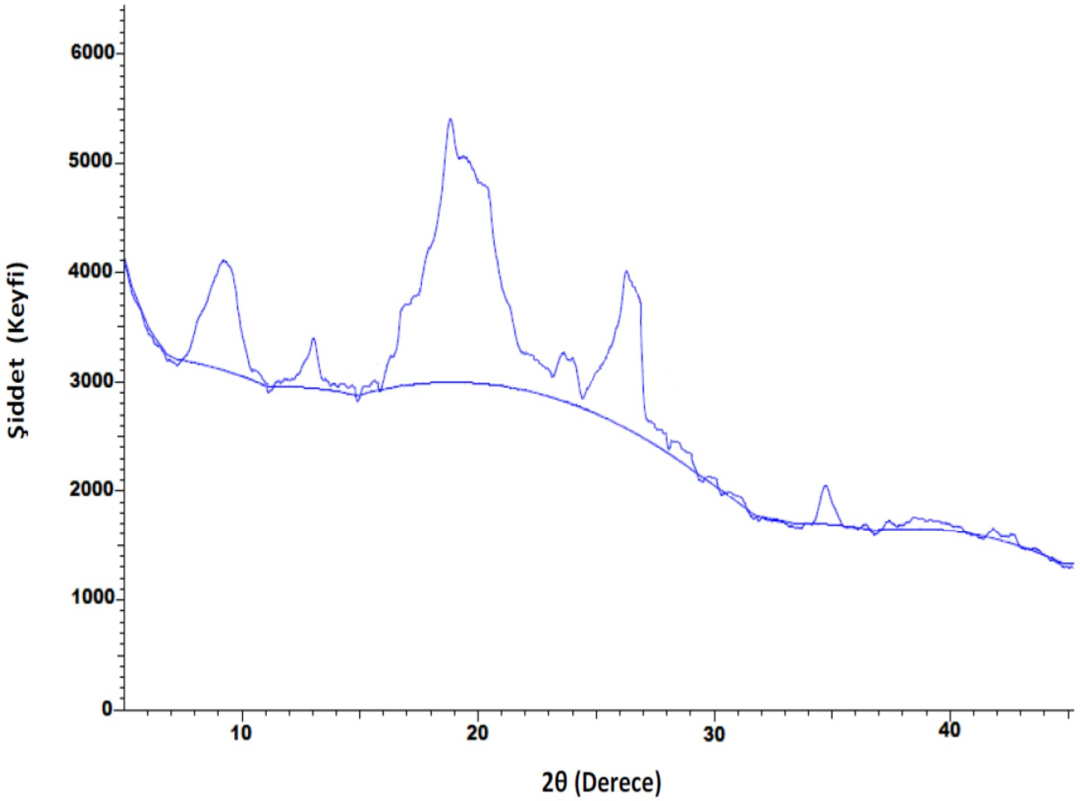
K4NK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. K4NK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

K4NK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumuna (Şekil 4.20) bakıldığında daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 127.87, 134.55, 136.09 ve 156.26 ppm'de aromatik halka karbonlarına ait sinyaller ve 175.95 ppm'de 9 numaralı ester karbonili karbonuna ait sinyal görülmektedir. Beş yeni sinyalin oluşması sentez sonucu beklenen durum ile uyumluluk göstermektedir. Bu sinyaller tepkimenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

K4NK maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.21'de ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.21. K4NK maddesine ilişkin XRD spektrumu

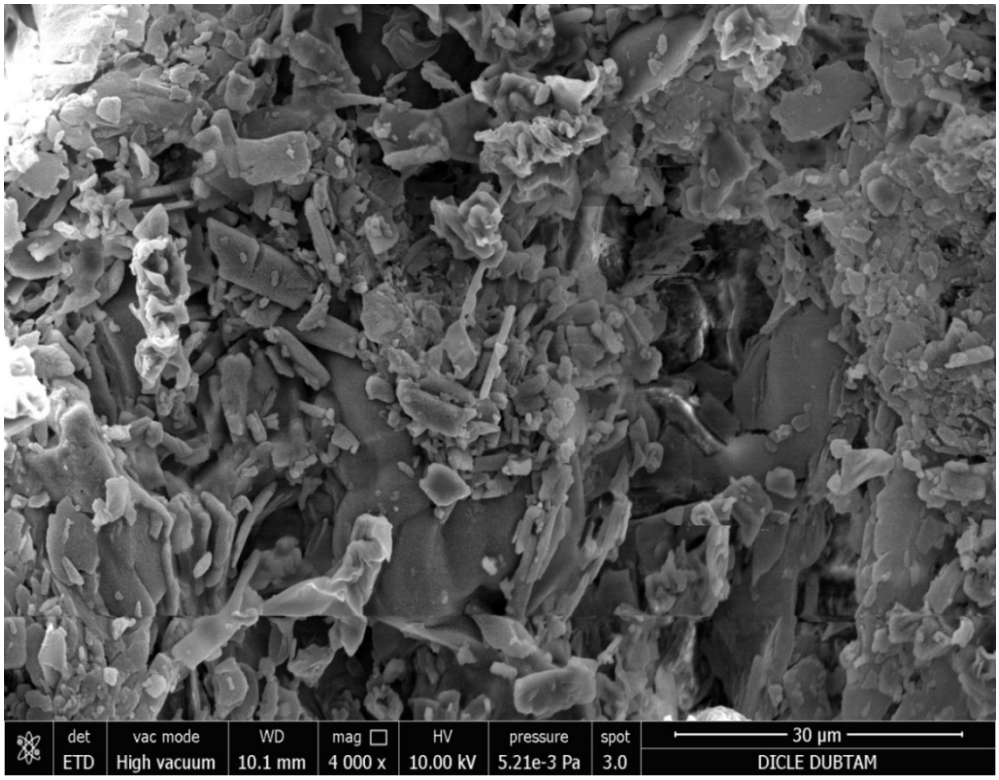
K4NK maddesinin XRD spektrumu (Şekil 4.21) ile saf kitinin XRD spektrumu (Şekil 4.3) karşılaştırıldığında pik şekilleri benzerlik göstermektedir. K4NK maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 66.5 olarak (Çizelge 4.11, 4.27) hesaplanmıştır.

[002] ile [101] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.11'den de görülmektedir. [063] yöneliminde bulunan pikin ise oldukça zayıfladığı görülmektedir.

Çizelge 4.11. K4NK maddesine ilişkin ilişkin XRD analizi verileri

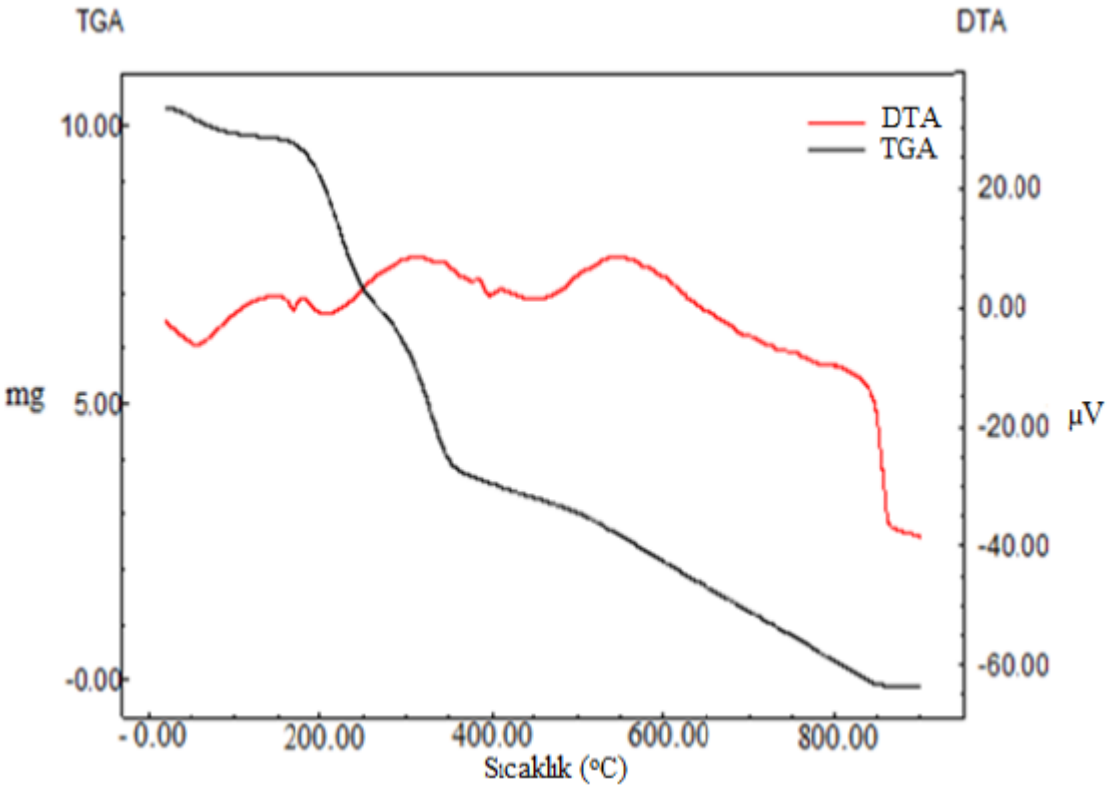
Madde	Pik No	I_{hkl}	2Θ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
K4NK	1	4125	9.225	9.5753	59.3	% 66.5	5412	1813
	2	3409	13.001	6.8041	191.9			
	3	-	-	-	-			
	4	5412	18.805	4.7152	184.5			
	5	-	-	-	-			
	6	3266	23.613	3.7647	101.5			
	7	4029	26.308	3.3849	372.0			
	8	2062	34.682	2.5844	159.3			
	9	-	-	-	-			

Şekil 4.22 K4NK maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi K4NK bir bütün olarak heterojen bir yüzeye sahiptir. Ancak kitine göre daha büyük ve daha homojen parçalardan oluştuğu söylenebilir. Ayrıca, K4NK'nın farklı büyüklüklerdeki parçalardan meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.22. K4NK maddesine ilişkin SEM görüntüsü

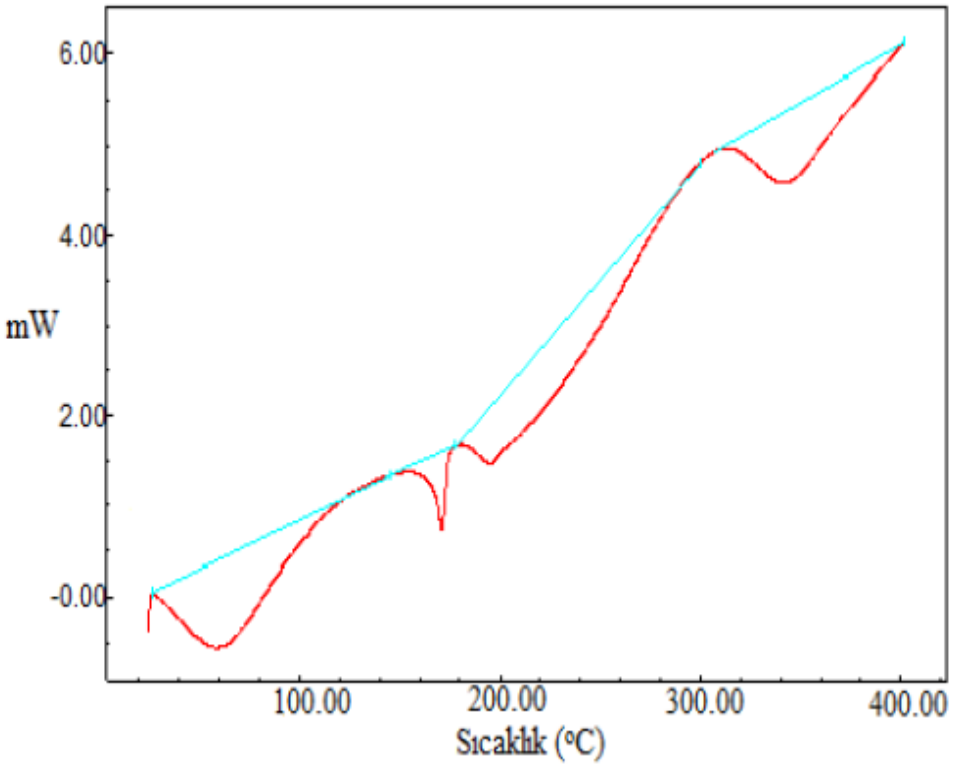
Şekil 4.23 K4NK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.23. K4NK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.23'den de görülebileceği gibi K4NK bir aşamalı bozunma göstermektedir. Ancak bu bozunma iki basamaklı olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bozunma aşamasına ilişkin birinci basamak yaklaşık olarak 190-250 °C ve ikinci basamak yine yaklaşık olarak 300-345 °C aralığındadır. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 230 ^{o}C ve 332 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.24 K4NK maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.24'den de görülebileceği gibi K4NK maddesi dört endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.12' de verilmiştir.



Şekil 4.24. K4NK maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.12. K4NK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
K4NK	300.34	331.63	381.16	95.69	439.64	444.14	446.83	11.60

Çizelge 4.12. K4NK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler (devamı)

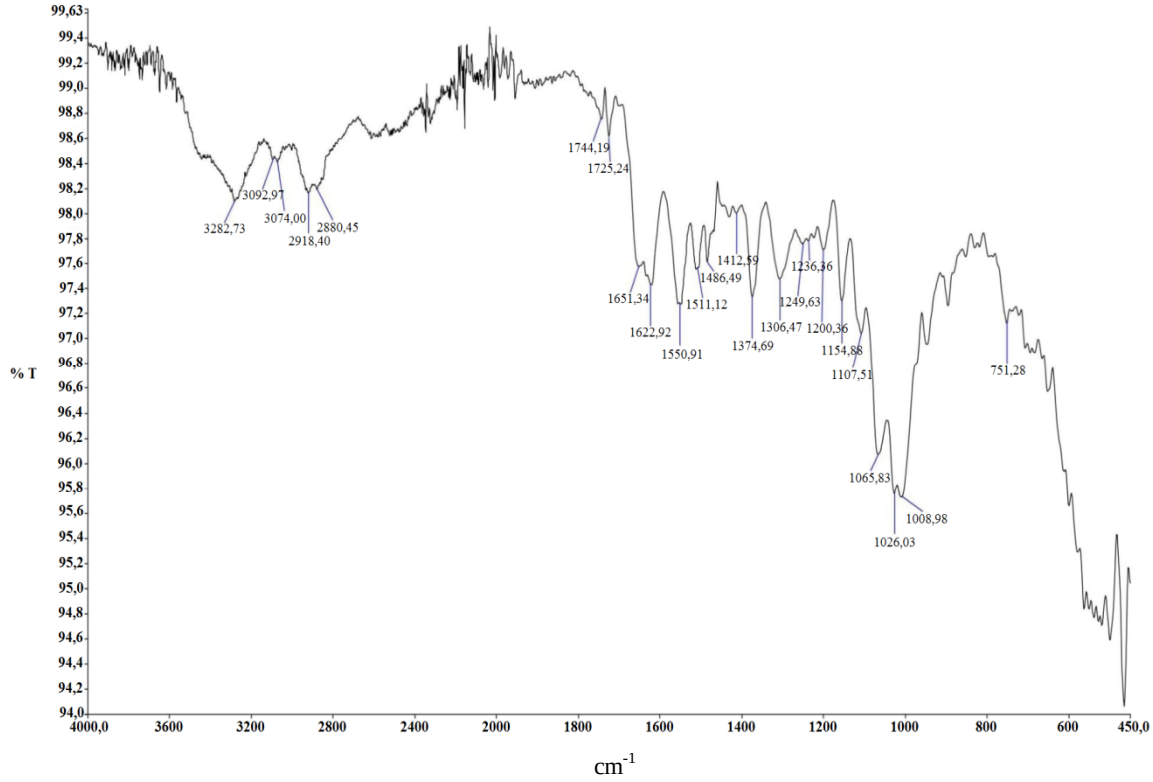
Polimer Adı	Endotermik Pik III				Endotermik Pik IV			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
K4NK	450.65	467.85	572.85	102.20	572.85	619.35	-	-

K4NK maddesinin % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak elde edilen ince filmine ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir. Çizelge 4.29'daki iletkenlik değerinden de görülebileceği gibi K4NK maddesine ilişkin iletkenlik değeri ($4.65x10^{-2}$) yarı iletkenlerin iletkenlik aralığında (10^{-7}-10^{-1} S cm^{-1}) (Stevens 1999) bulunmaktadır ve K4NK maddesinin oldukça iyi bir yarı iletken olduğu söylenebilir.

4.5. KOAK Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

KOAK maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 78.05 olarak bulunmuştur.

KOAK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.25'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.13'de verilmiştir.



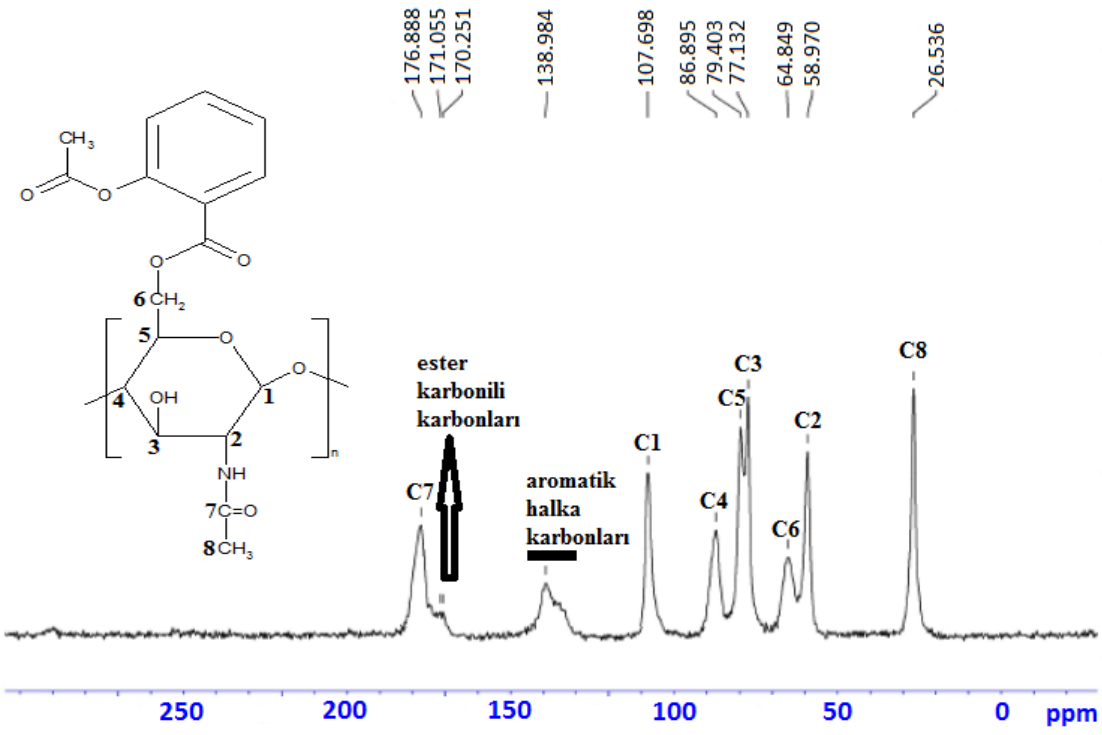
Şekil 4.25. KOAK maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.25) ve Çizelge 4.13'e bakıldığında 1651-1622 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1744-1725 cm^{-1}'de bulunan yeni C=O grubu gerilme titreşimlerine ait pikler (OAK yapısında ayrıca ester C=O grubu bulunmaktadır) ve 1236 cm^{-1}'de bulunan esterlere ilişkin C-O-C gerilmelerine ait yeni bir pikin oluşması esterleşmenin başarıyla gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca, 3074 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik, 1511-1486 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler ve 751 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimine ait pik tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1154-1008 cm^{-1}'de bulunan pikler ise eterlere ilişkin C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir.

Çizelge 4.13. KOAK maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3282-3092 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri (amit bandı)
3074 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilme titreşimleri
2918-2880 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1744-1725 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (iki farklı ester C=O)
1651-1622 cm^{-1}	Amit I bandı (amit C=O)
1550 cm^{-1}	Amit II bandı (N-H eğilme titreşimleri)
1511-1486 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1412 cm^{-1}	Alifatik –C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
1374 cm^{-1}	Amit III bandı (C-N gerilmesi)
1249-1236 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1154 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1026 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1008 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
751 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

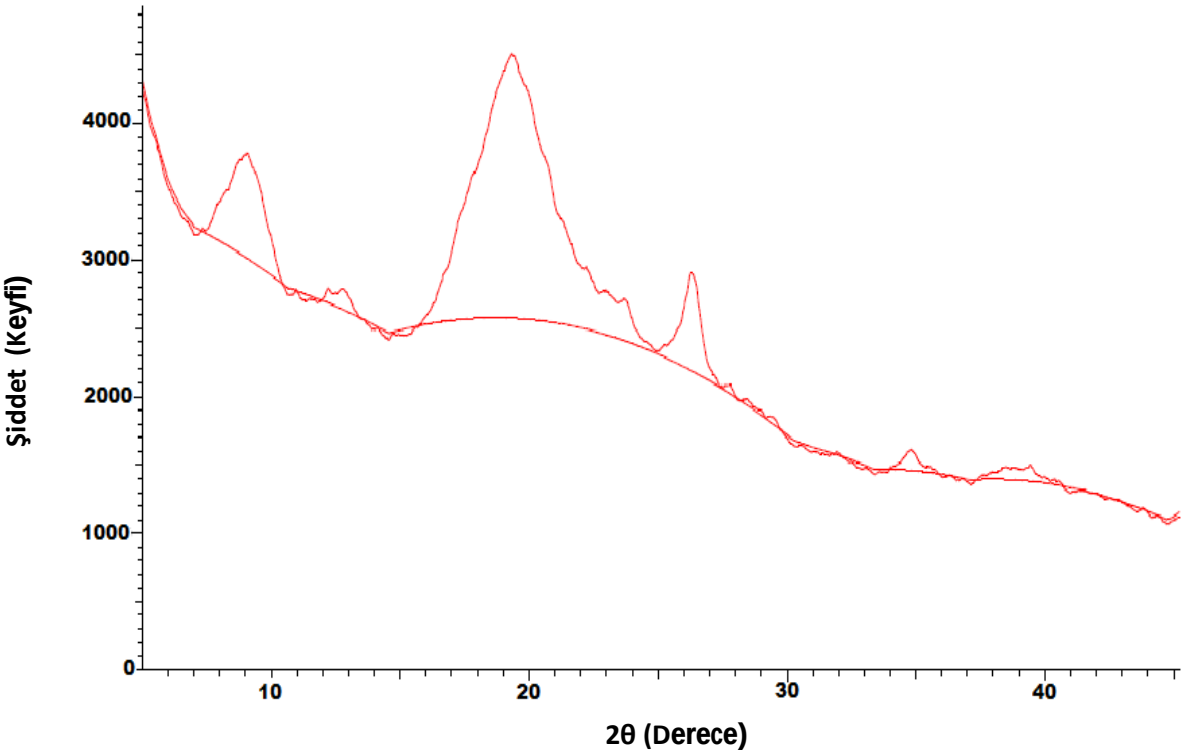
KOAK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. KOAK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

KOAK maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumuna (Şekil 4.26) bakıldığında, daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 138.98, 170.25 ve 171.06 ppm'de yeni sinyallerin oluştuğu görülmektedir. 138.98 ppm'de aromatik halka karbonlarına ait sinyaller geniş ve tek bir sinyal olarak gözlenmektedir. Muhtemelen polimerik zincirdeki diğer aromatik grupların da birbirini etkilemesi ile aromatik bölgede oluşan yığılmalardan dolayı aromatik karbonlar geniş ve tek bir sinyal olarak rezonans olmuşlardır. 170.25 ve 171.06 ppm'de bulunan sinyaller ise yeni oluşan ester karboniline ve OAK'ın yapısında bulunan ester karboniline ilişkin karbonları göstermektedir. Bu sinyaller tepkimenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

KOAK maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.27'de ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.27. KOAK maddesine ilişkin XRD spektrumu

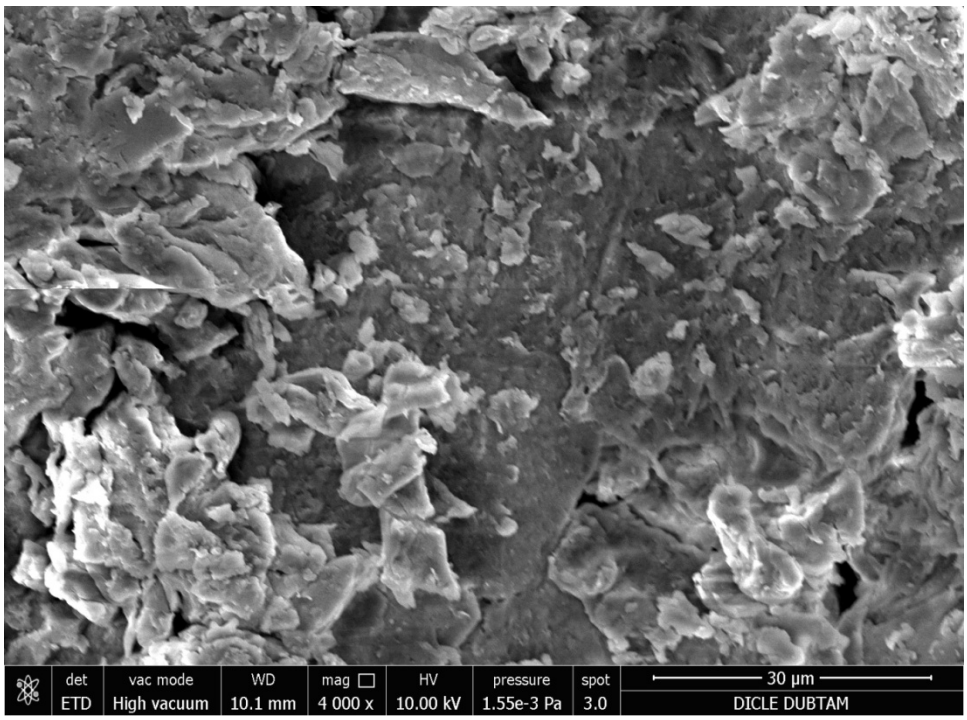
KOAK maddesinin XRD spektrumu (Şekil 4.27) ile saf kitinin XRD spektrumu (Şekil 4.3) karşılaştırıldığında pik şekilleri benzerlik göstermektedir. Fakat saf kitine ilişkin desende yer alan düşük şiddetli piklerin, ürüne ilişkin desende tamamen veya çok düşük şiddette amorflaşmaya doğru gittiği görülmektedir. Bunun sonucu olarak da KOAK maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 62.7 (Çizelge 4.14, 4.27) olarak hesaplanmıştır.

[002] ile [101] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.14'den de görülmektedir. [063] yöneliminde bulunan pikin ise oldukça zayıfladığı görülmektedir. [004] yönelimi dışında diğer tüm yönelimlerde var olan pikler ise kitinin kristal boyutunda belli bir miktar azalma meydana geldiğini göstermektedirler.

Çizelge 4.14. KOAK maddesine ilişkin XRD analizi verileri

Madde	Pik No	I_{hkl}	2Θ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
KOAK	1	3782	9.021	9.7948	53.5	% 62.7	4509	1681
	2	2775	12.711	6.9588	104.5			
	3	-	-	-	-			
	4	4509	19.343	4.5851	31.7			
	5	-	-	-	-			
	6	2723	23.655	3.7518	80.0			
	7	2898	26.266	3.3902	123.5			
	8	1611	34.806	2.5755	134.2			
	9	-	-	-	-			

Şekil 4.28 KOAK maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir.

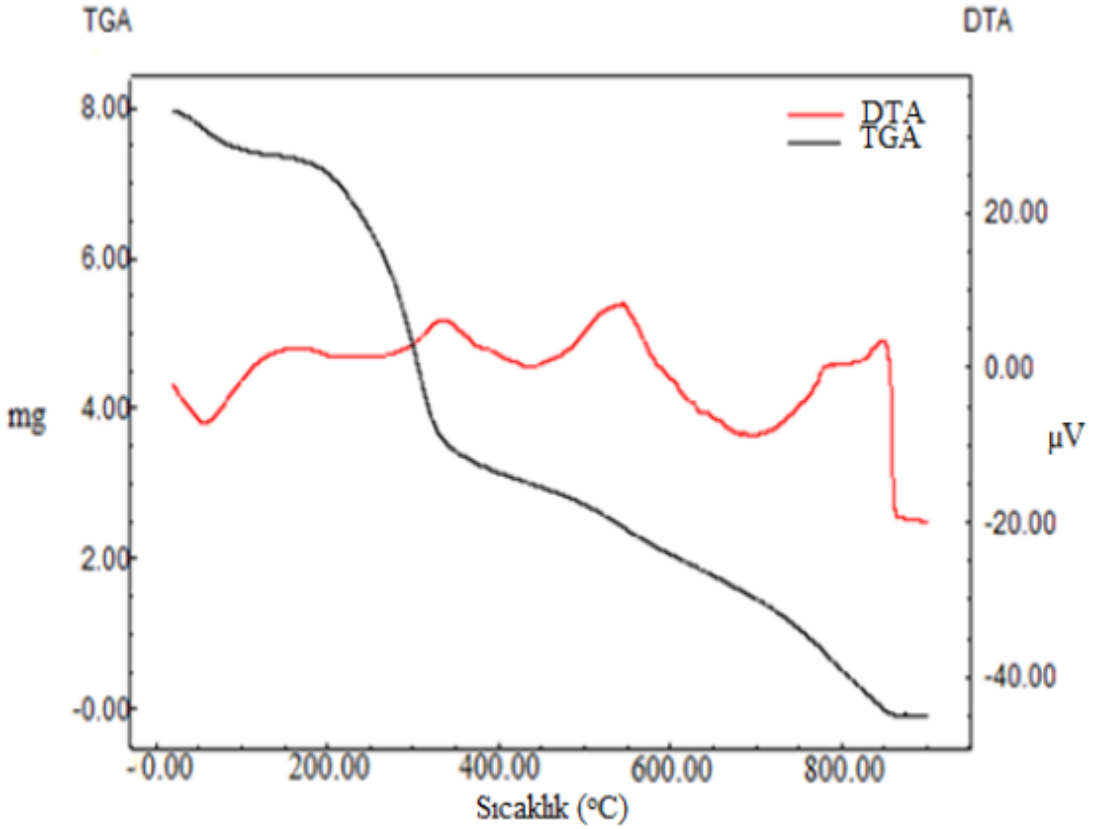


Şekil 4.28. KOAK maddesine ilişkin SEM görüntüsü

SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi KOAK bir bütün olarak heterojen bir yüzeye sahiptir. Ancak kitine göre daha büyük parçalardan oluştuğu ve bazı küçük

bölgelerde homojen bir yapının olduğu söylenebilir. Ayrıca, KOAK'ın farklı büyüklüklerdeki parçalardan meydana geldiği görülmektedir.

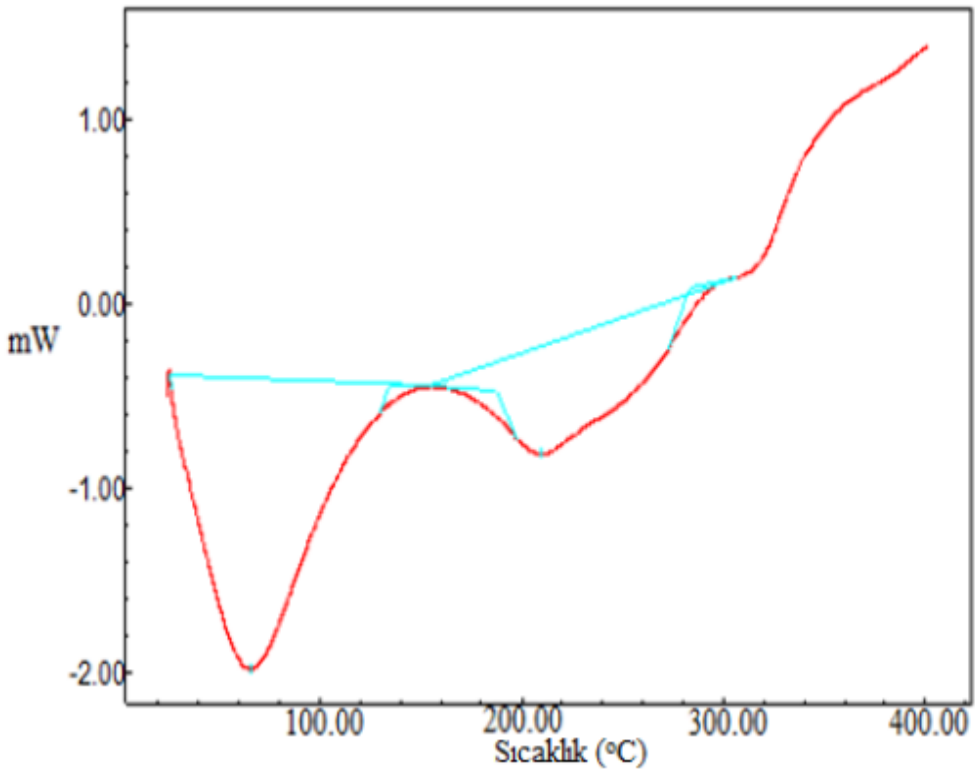
Şekil 4.29 KOAK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.29. KOAK maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.29'dan da görülebileceği gibi KOAK bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 250-325 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 272 ^{o}C ve 343 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.30 KOAK maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.30'dan da görülebileceği gibi KOAK maddesi iki endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.30. KOAK maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.15. KOAK maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

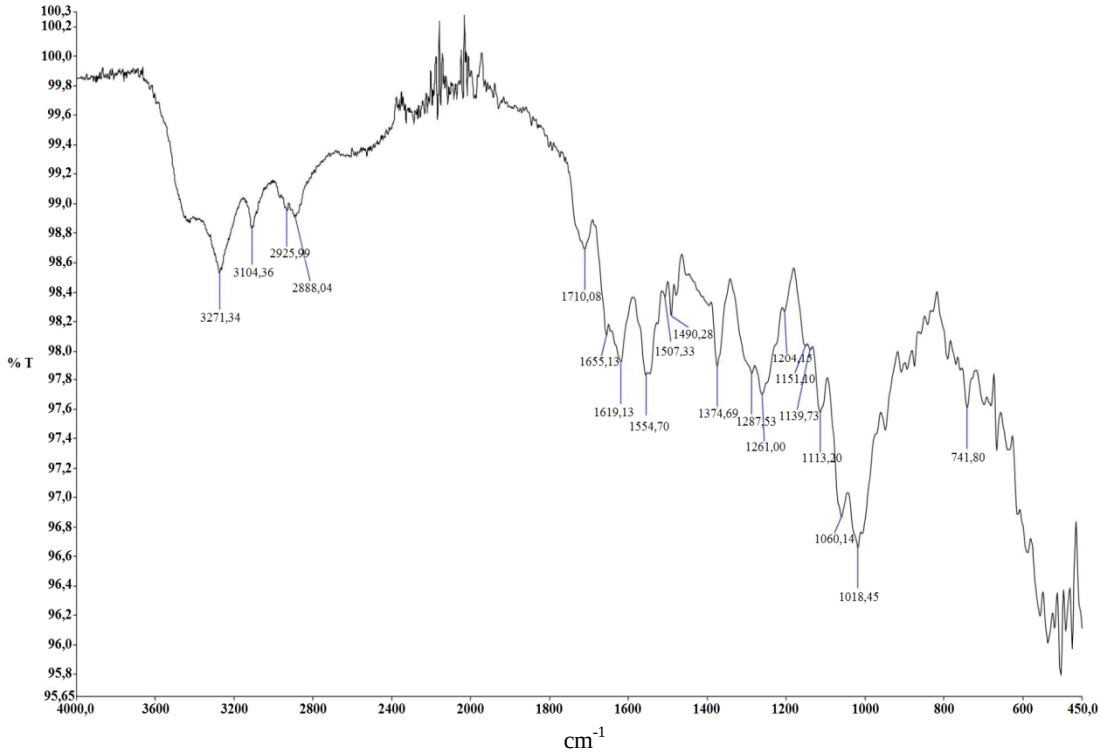
Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
KOAK	298.74	339.13	407.48	146.12	460.50	482.47	556.33	70.01

KOAK maddesinin % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak elde edilen ince filmine ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir. Çizelge 4.29'daki iletkenlik değerinden de görülebileceği gibi KOAK maddesine ilişkin iletkenlik değeri ($2.58x10^{-2}$) yarı iletkenlerin iletkenlik aralığında (10^{-7}-10^{-1} S cm^{-1}) (Stevens 1999) bulunmaktadır ve KOAK'ın oldukça iyi bir yarı iletken olduğu söylenebilir.

4.6. KFD Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

KFD maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 80.91 olarak bulunmuştur.

KFD maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.31'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.16'da verilmiştir.



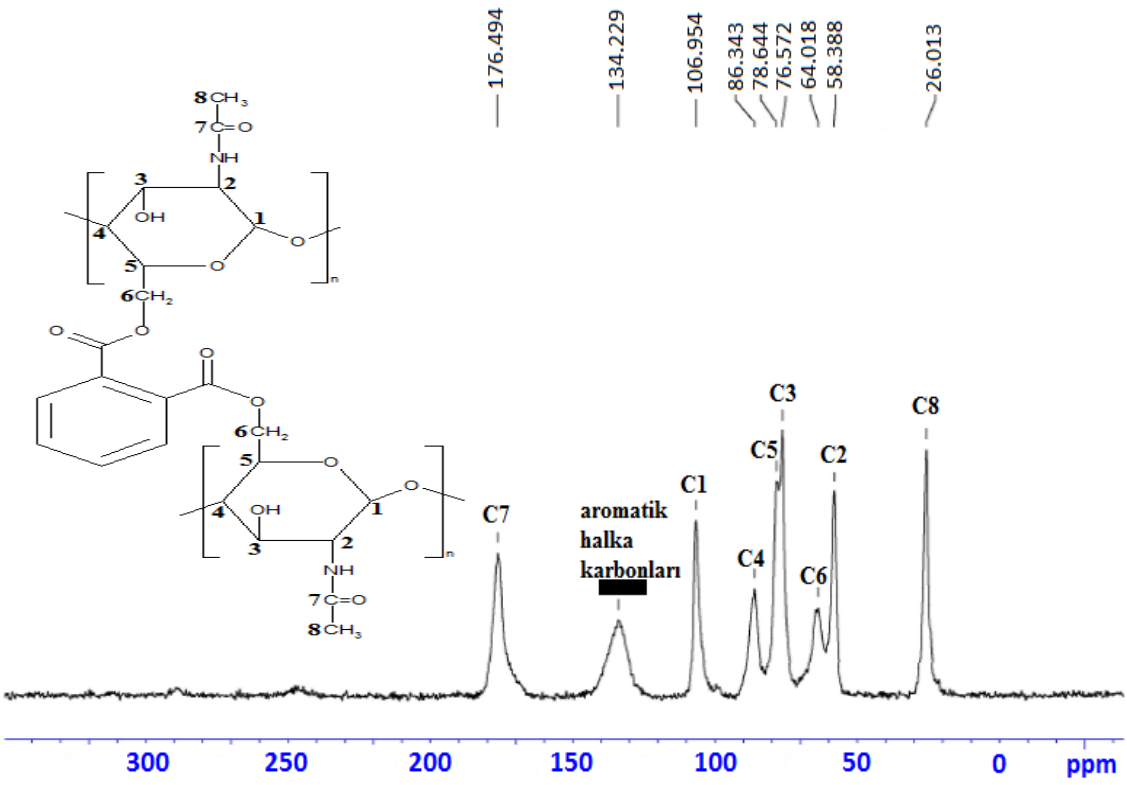
Şekil 4.31. KFD maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.16. KFD maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3271-3104 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
2925-2888 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1710 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1655-1619 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (amit I bandı)
1554 cm^{-1}	N-H eğilme titreşimleri (amit II bandı)
1507-1490 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1374 cm^{-1}	C-N gerilme titreşimleri (amit III bandı)
1287 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1151 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1139 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1018 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
741 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.31) ve Çizelge 4.16'a bakıldığında, 1655-1619 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1710 cm^{-1}'de yeni bir C=O grubu gerilme titreşimine ait tek bir pikin gözlenmesi çift taraflı esterleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca, 1507-1490 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler, 1287 cm^{-1}'de esterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimlerine ait yeni bir pikin oluşması ve 741 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimine ait pik tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1151-1018 cm^{-1}'de bulunan pikler ise eterlere ilişkin C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimine ilişkin pik gözlenmemiştir.

KFD maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.32'de verilmiştir.

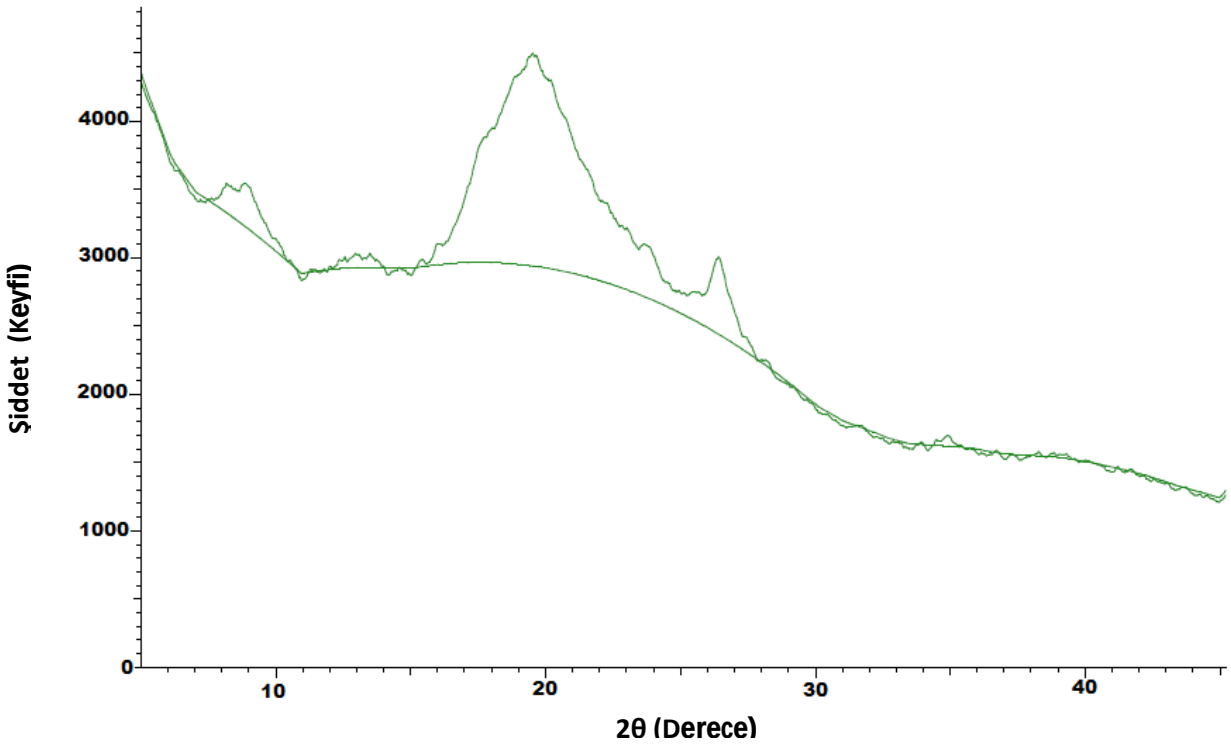


Şekil 4.32. KFD maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

Spektruma bakıldığında (Şekil 4.32) daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 134.23 ppm'de aromatik halka karbonlarına ait sinyaller geniş ve tek bir sinyal olarak gözlenmektedir. Muhtemelen polimerik zincirdeki diğer aromatik grupların da birbirini etkilemesi ile aromatik bölgede oluşan yığılmalardan dolayı aromatik karbonlar

geniş ve tek bir sinyal olarak rezonans olmuşlardır. Ester karbonili karbonuna ilişkin sinyal gözlenmemiştir.

KFD maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.33'de ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.33. KFD maddesine ilişkin XRD spektrumu

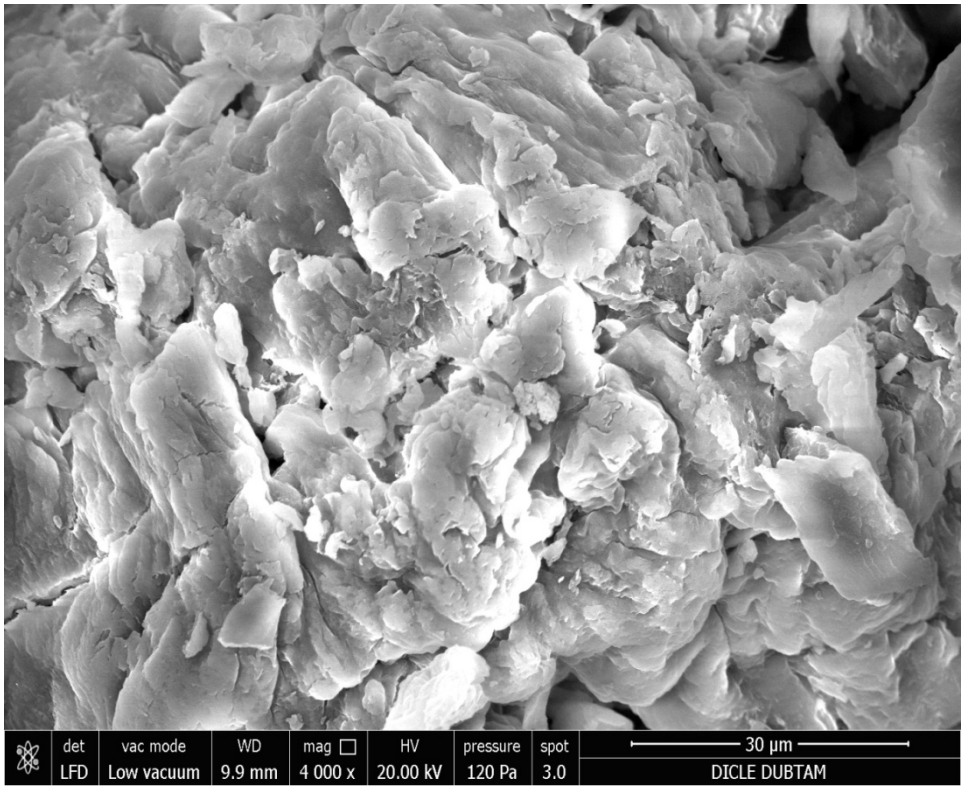
Çizelge 4.17. KFD maddesine ilişkin XRD analizi verileri

Madde	Pik No	I_{hkl}	2Θ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
KFD	1	3545	8.897	9.9315	66.8	% 55	4494	2022
	2	3005	12.794	6.9139	56.8			
	3	-	-	-	-			
	4	4494	19.509	4.5465	24.7			
	5	-	-	-	-			
	6	3118	23.613	3.7647	82.4			
	7	3013	26.391	3.3745	139.3			
	8	1698	34.889	2.5695	122.6			
	9	-	-	-	-			

KFD maddesinin XRD spektrumu ile saf kitinin XRD spektrumu (Şekil 4.3) karşılaştırıldığında pik şekilleri benzerlik göstermektedir. Fakat saf kitine ilişkin desende yer alan düşük şiddetli piklerin ürüne ilişkin desende tamamen veya çok düşük şiddette amorflaşmaya doğru gittiği görülmektedir. Bunun sonucu olarak da KFD maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 55 (Çizelge 4.17, 4.27) olarak hesaplanmıştır.

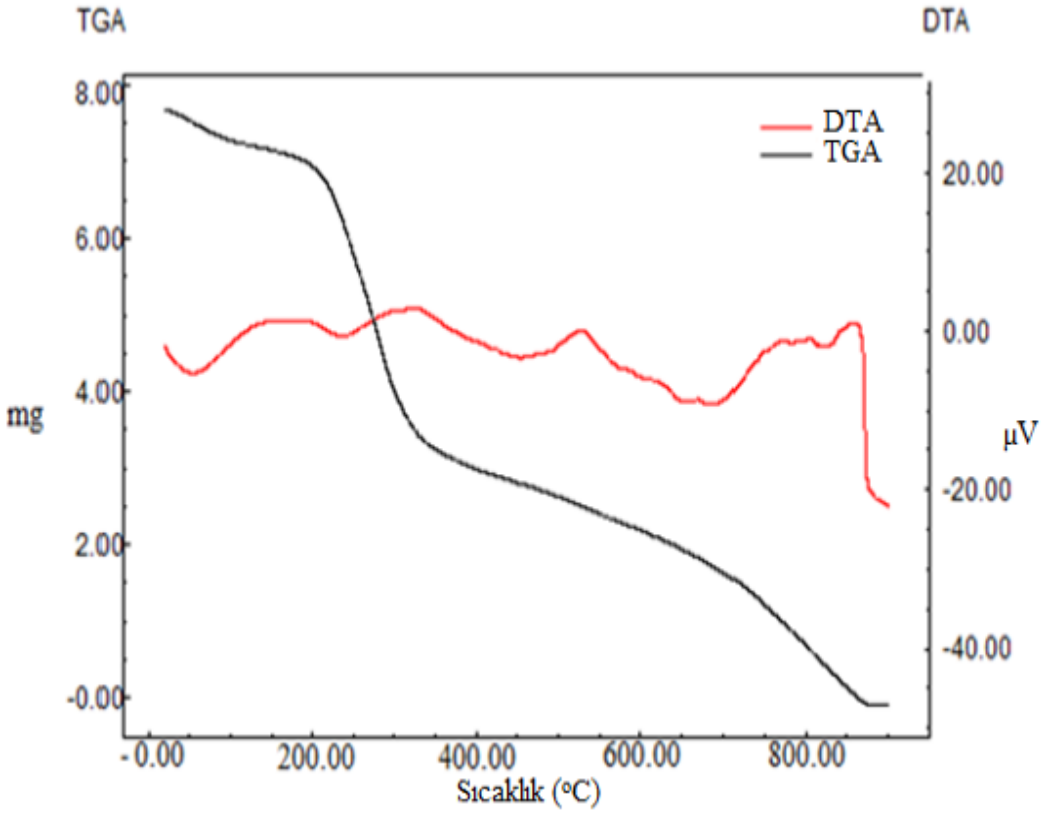
[002], [101] ve [063] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.17'den de görülmektedir. [004] yönelimi dışında diğer tüm yönelimlerde var olan pikler ise kristal boyutunda belli bir miktar azalma meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 4.34 KFD maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi KFD'nin kitine göre daha büyük ve kendi içlerinde genişçe homojen bölgeler bulunan farklı büyüklüklerdeki parçalardan meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.34. KFD maddesine ilişkin SEM görüntüsü

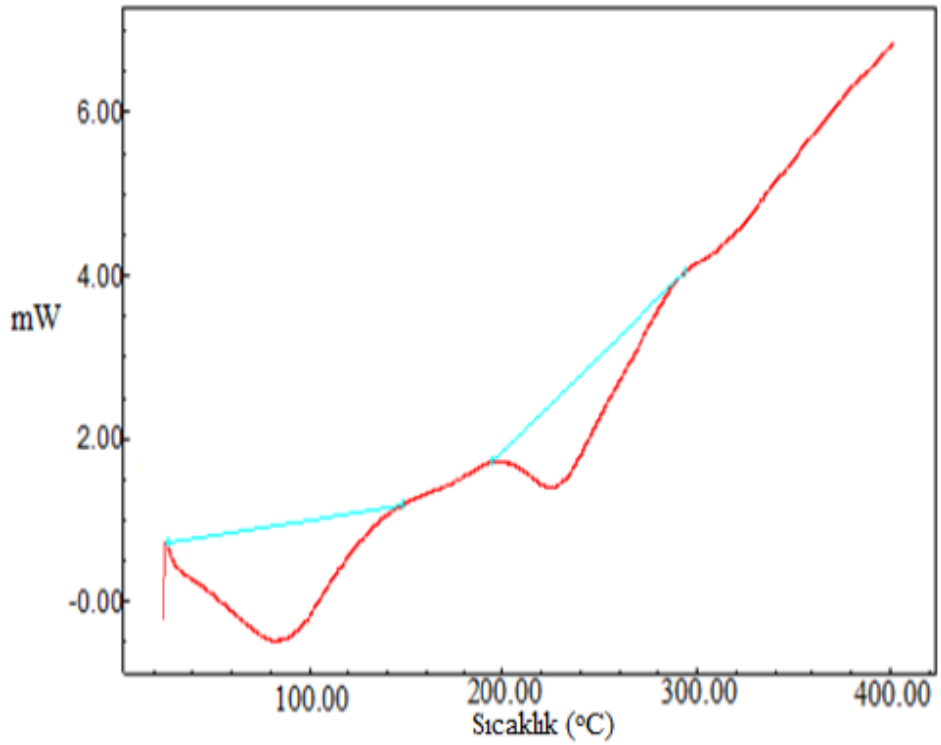
Şekil 4.35 KFD maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.35. KFD maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.35'den de görülebileceği gibi KFD bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-95 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 210-320 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 251 ^{o}C ve 328 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.36 KFD maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.36'dan da görülebileceği gibi KFD maddesi iki endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.36. KFD maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.18. KFD maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

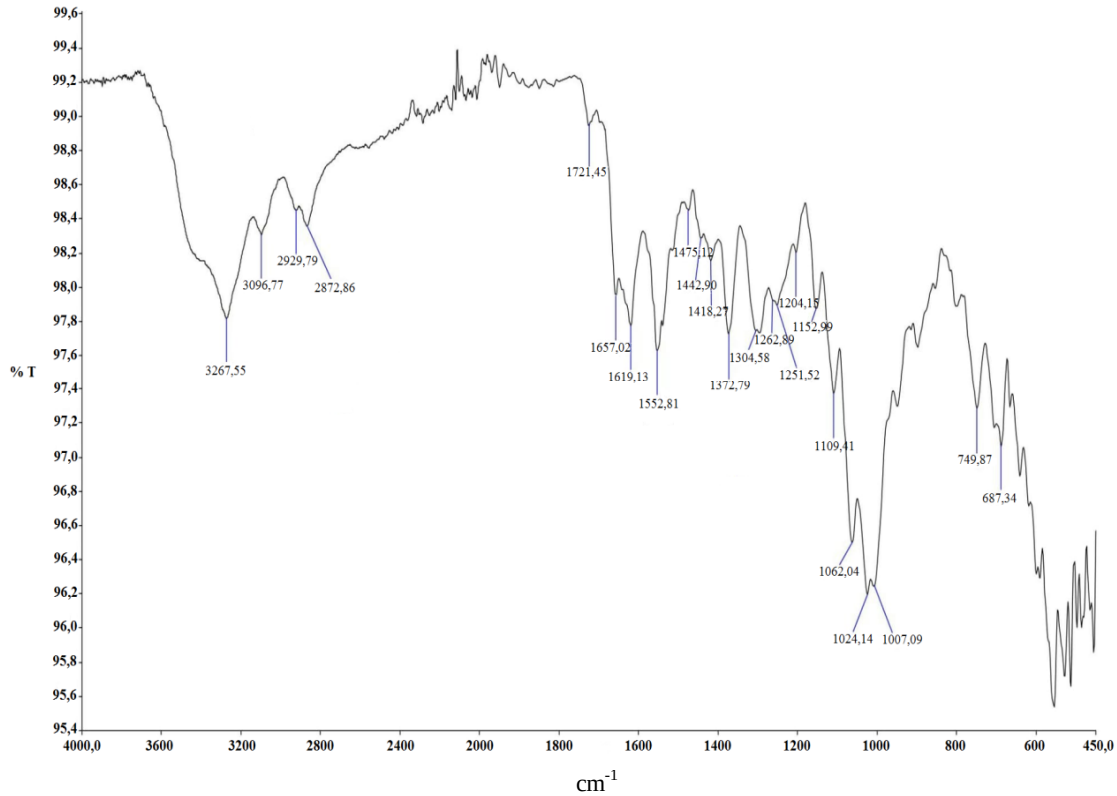
Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
KFD	300.28	356.15	421.88	114.96	468.05	497.66	567.05	62.64

KFD maddesinin % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak elde edilen ince filmine ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir. Çizelge 4.29'daki iletkenlik değerinden de görülebileceği gibi KFD'nin iletkenlik değeri ($1.82x10^{-2}$) yarı iletkenlerin iletkenlik aralığında (10^{-7}-10^{-1} S cm^{-1}) (Stevens 1999) bulunmaktadır ve KFD'nin oldukça iyi bir yarı iletken olduğu söylenebilir.

4.7. KDA Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

KDA maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 81.19 olarak bulunmuştur.

KDA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.37'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.19'da verilmiştir.



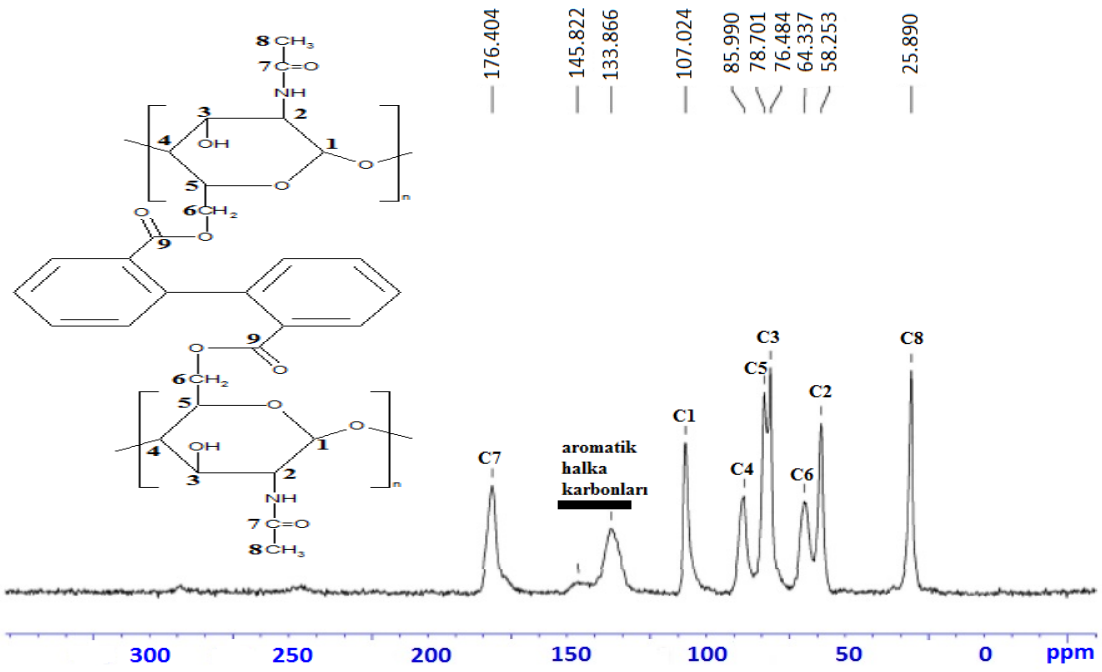
Şekil 4.37. KDA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.19. KDA maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3267-3096 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
2929-2872 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1721 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1657-1619 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (amit I bandı)
1552 cm^{-1}	N-H eğilme titreşimleri (amit II bandı)
1475-1442 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1372 cm^{-1}	C-N gerilme titreşimleri (amit III bandı)
1251 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1152 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1024 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1007 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
749-687 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.37) ve Çizelge 4.19'a bakıldığında, 1657-1619 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1721 cm^{-1}'de yeni bir C=O grubu gerilme titreşimine ait tek bir pikin gözlenmesi esterleşmenin çift taraflı gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca, 1475-1442 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler, 1251 cm^{-1}'de bulunan esterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimine ait pik ve 749-687 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait pikler tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1152-1007 cm^{-1}'de bulunan pikler ise eterlere ilişkin C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimine ilişkin pik gözlenmemiştir.

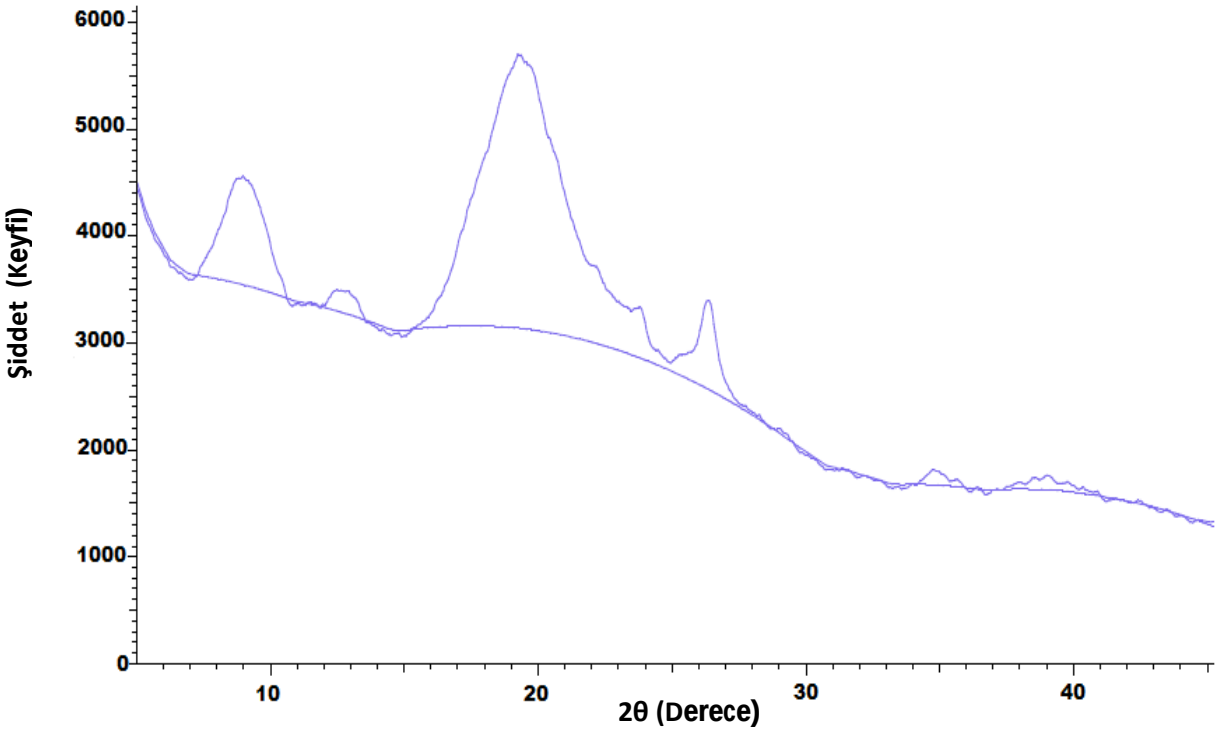
KDA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. KDA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

Spektruma (Şekil 4.38) bakıldığında, daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 133.87 ve 145.82 ppm'de aromatik halka karbonlarına ait sinyaller iki geniş sinyal olarak gözlenmektedir. Muhtemelen polimerik zincirdeki diğer aromatik grupların da birbirini etkilemesi ile aromatik bölgede oluşan yığılmalardan dolayı aromatik karbonlar iki geniş sinyal olarak rezonans olmuşlardır. 9 numaralı ester karbonili karbonuna ilişkin sinyal gözlenmemiştir.

KDA maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.39'da ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.39. KDA maddesine ilişkin XRD spektrumu

Çizelge 4.20. KDA maddesine ilişkin XRD analizi verileri

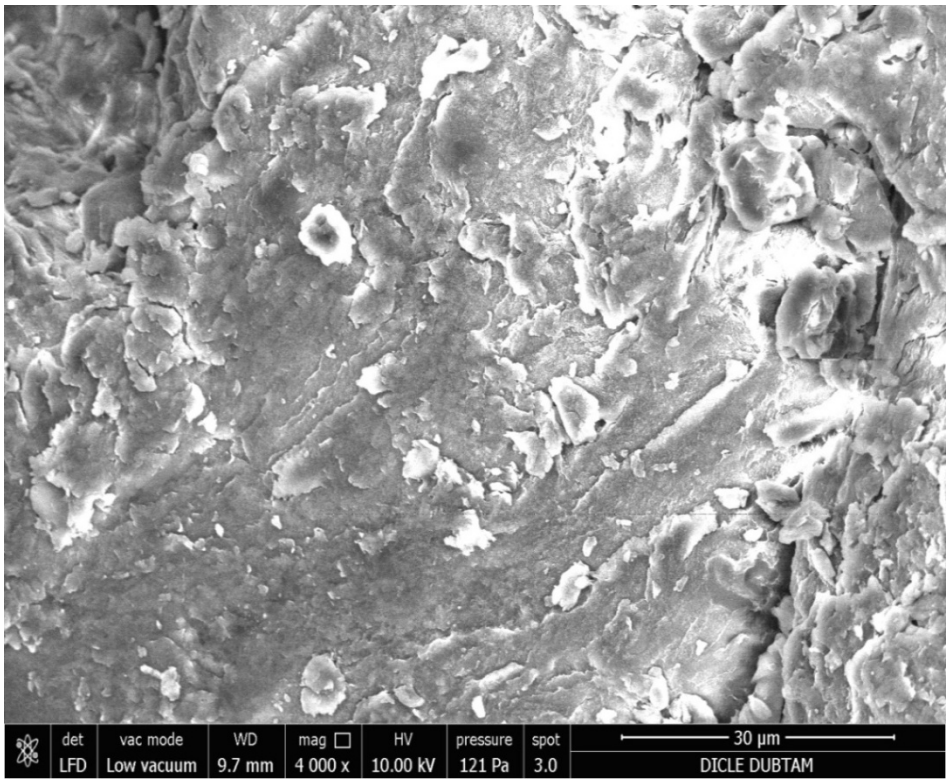
Madde	Pik No	I_{hkl}	2Θ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
KDA	1	4564	8.938	9.8855	48.7	% 66.8	5706	1894
	2	3512	12.628	7.0043	79.4			
	3	-	-	-	-			
	4	5706	19.343	4.5851	36.0			
	5	-	-	-	-			
	6	3346	23.613	3.7647	-			
	7	3412	26.349	3.3797	165.1			
	8	1828	34.675	2.5785	127.7			
	9	-	-	-	-			

KDA maddesinin XRD spektrumu (Şekil 4.39) ile saf kitinin XRD spektrumu (Şekil 4.3) karşılaştırıldığında pik şekilleri benzerlik göstermektedir. Fakat saf kitine ilişkin desende yer alan düşük şiddetli piklerin ürüne ilişkin desende tamamen veya çok düşük şiddette amorflaşmaya doğru gittiği görülmektedir. Bunun sonucu olarak da KDA

maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 66.8 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.20, 4.27) görülmektedir.

[002] ile [101] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.20'den görülmektedir. [063] yöneliminde bulunan pikin ise oldukça zayıfladığı görülmektedir. [003] ve [004] yönelimi dışında diğer tüm yönelimlerde var olan pikler ise kitinin kristal boyutunda belli bir miktar azalma meydana geldiğini göstermektedir.

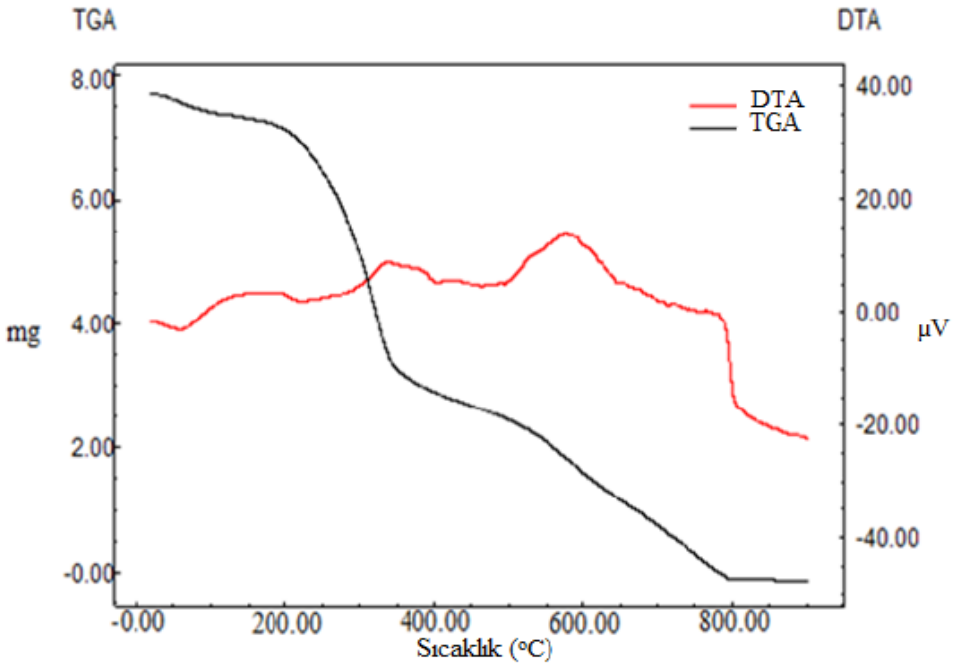
Şekil 4.40 KDA maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi KDA bir bütün olarak heterojen ve biraz pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Ancak kitine göre farklı büyüklüklerdeki parçalardan oluştuğu ve bazı çok küçük bölgelerde homojen bir yapının olduğu görülmektedir.



Şekil 4.40. KDA maddesine ilişkin SEM görüntüsü

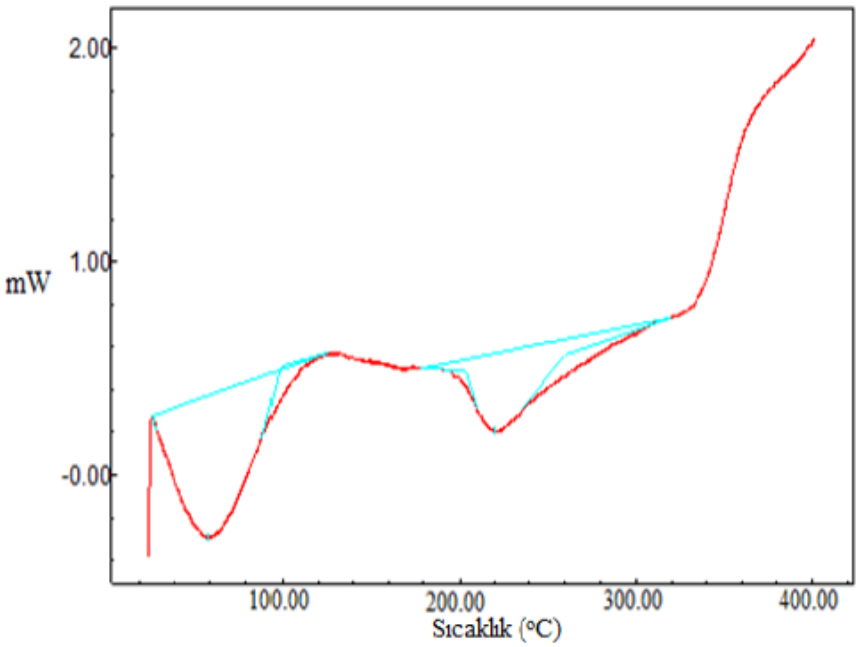
Şekil 4.41 KDA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.41'den de görülebileceği gibi KDA bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 260-340 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve

Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 276 ^{o}C ve 335 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).



Şekil 4.41. KDA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.42 KDA maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.42'den de görülebileceği gibi KDA maddesi iki endotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.21 'de verilmiştir.



Şekil 4.42. KDA maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.21. KDA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

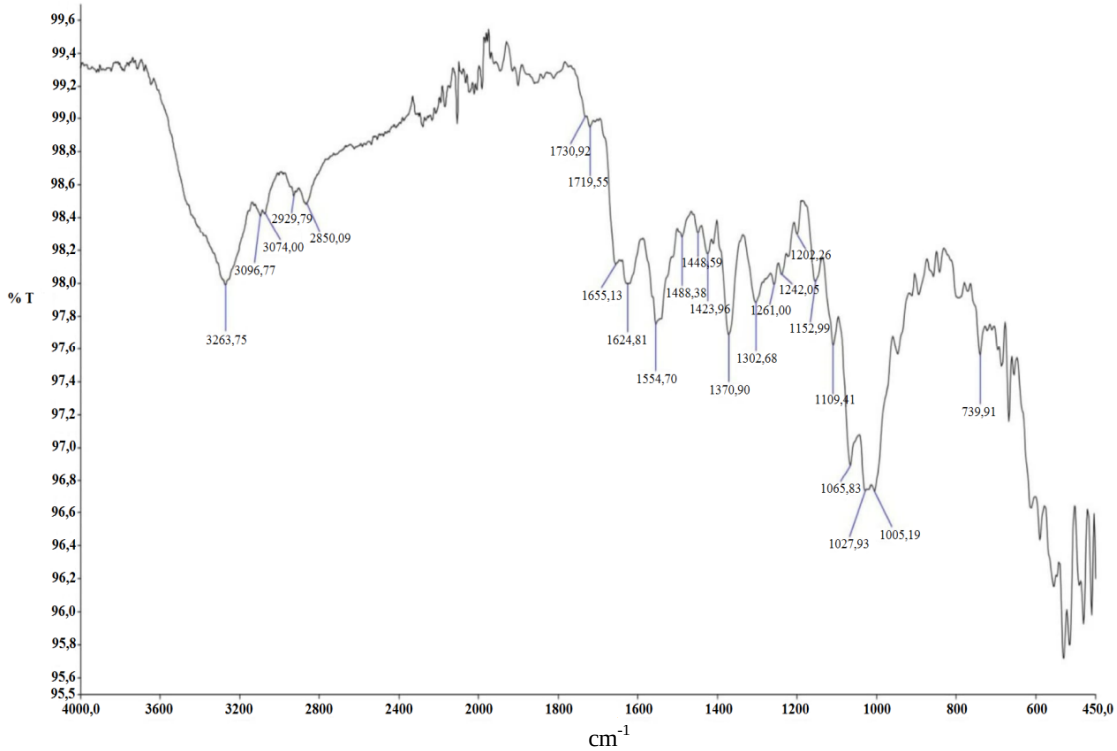
Polimer Adı	Endotermik Pik I				Endotermik Pik II			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
KDA	300.01	331.54	371.99	63.25	476.99	492.41	532.82	41.71

KDA iletkenlik analizi için % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak ince filmi elde edilmiştir. Ancak taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri cihazın ölçüm aralığına girmediğinden belirlenememiştir.

4.8. KB33'44'TD Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

KB33'44'TD maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 72.68 olarak bulunmuştur.

KB33'44'TD maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.43'de ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.22' de verilmiştir.



Şekil 4.43. KB33'44'TD maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.43) ve Çizelge 4.22'e bakıldığında 1655-1624 cm^{-1}'de bulunan amit C=O grubuna ait piklerin dışında 1730-1719 cm^{-1}'de C=O grubu gerilme titreşimlerine ait yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. 1719 cm^{-1}'de oluşan pikin karboksilik asite ilişkin C=O grubuna, 1730 cm^{-1}'de oluşan pikin ise oluşan estere

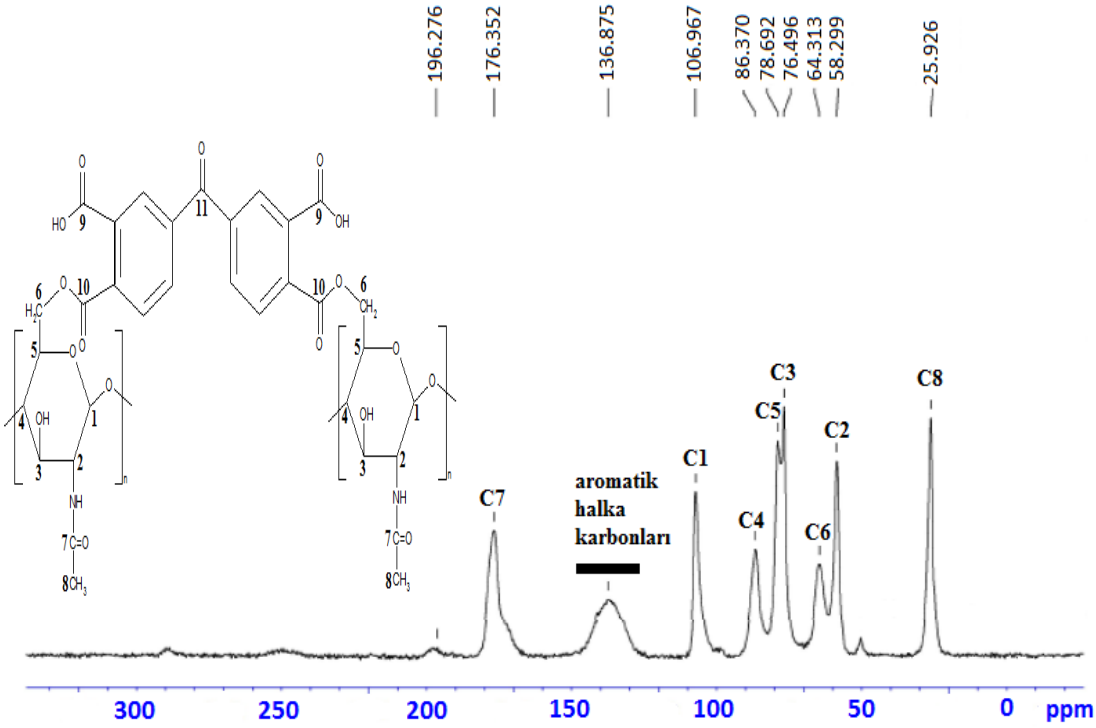
ilişkin C=O grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 3074 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik, 1488-1448 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler ve 739 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimine ait pik tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 1242-1027 cm^{-1}'de bulunan pikler esterlere ilişkin C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini ve 1152-1005 cm^{-1}'de bulunan pikler ise eterlere ilişkin C-O-C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir.

Çizelge 4.22. KB33'44'TD maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3200 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller ve karboksilik asit birlikte)
3263-3096 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
3074 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilme titreşimleri
2929-2850 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1730 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1719 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (karboksilik asit C=O)
1655-1624 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (amit I bandı)
1554 cm^{-1}	N-H eğilme titreşimleri (amit II bandı)
1488-1448 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1423 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
1370 cm^{-1}	C-N gerilme titreşimleri (amit III bandı)
1242 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1152 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1027 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1005 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
739 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

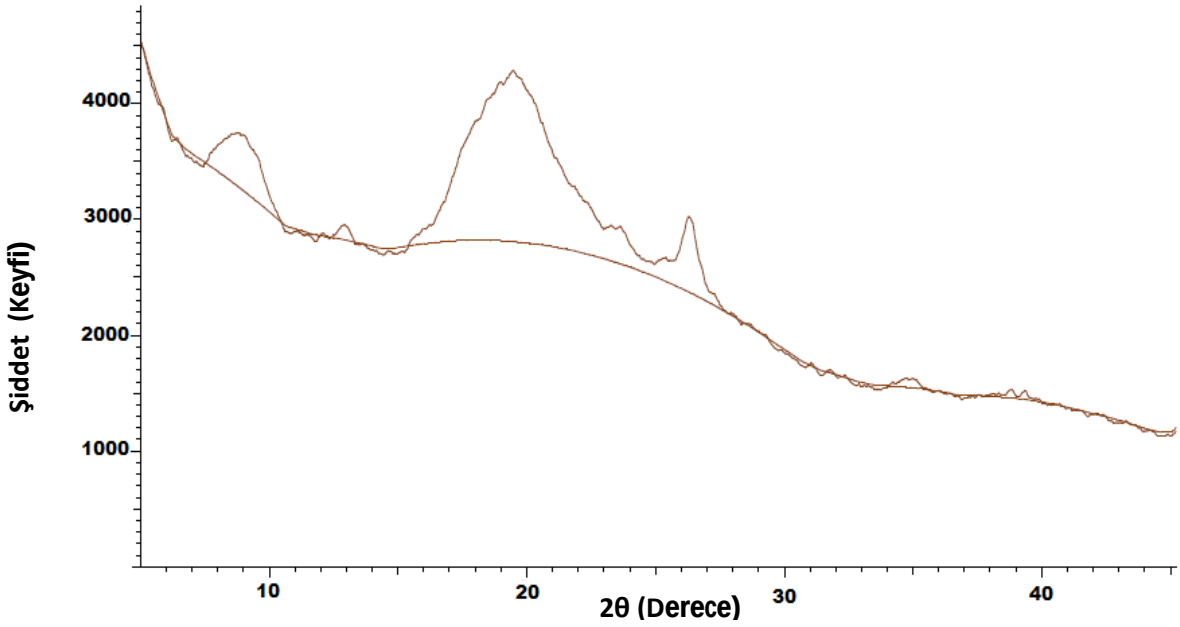
KB33'44'TD maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.44'de verilmiştir. Spektruma (Şekil 4.44) bakıldığında, daha önce belirtilen kitine ilişkin sinyaller dışında 136.88 ve 196.28 ppm'de yeni sinyallerin oluştuğu görülmektedir. Aromatik halka karbonlarına ilişkin sinyaller 136.88 ppm'de geniş ve tek bir sinyal oarak gözlenmiştir. Muhtemelen polimerik zincirdeki diğer aromatik grupların da birbirini etkilemesi ile aromatik bölgede oluşan yığılmalardan dolayı aromatik karbonlar geniş ve tek bir sinyal olarak rezonans olmuşlardır. 196.28 ppm'de oluşan sinyal ise 9 numaralı karboksilik asit (-COOH) karbonunu ifade etmektedir. 10 numaralı ester

karbonili karbonuna ve 11 numaralı keton karbonili karbonuna ilişkin sinyal gözlenmemiştir.



Şekil 4.44. KB33'44'TD maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

KB33'44'TD maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.45'de ve bu analize ilişkin veriler Çizelge 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.45. KB33'44'TD maddesine ilişkin XRD spektrumu

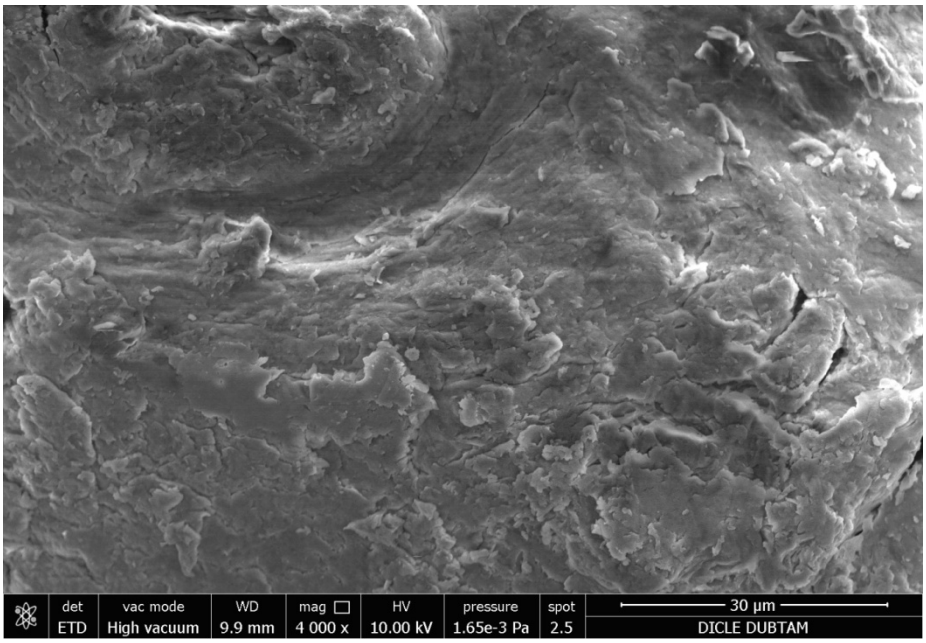
Çizelge 4.23. KB33’44’TD maddesine ilişkin XRD analizi verileri

Madde	Pik No	I_{hkl}	2Ɵ	d (Å)	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	I_{maks}	I_{Am}
KB33’44’TD	1	3737	8.855	3.9779	44.6	% 56.2	4278	1873
	2	2951	12.876	6.8696	165.8			
	3	-	-	-	-			
	4	4278	19.509	4.5465	26.5			
	5	-	-	-	-			
	6	2942	23.655	3.7582	-			
	7	3030	26.308	3.3849	151.2			
	8	1641	34.806	2.5755	91.6			
	9	-	-	-	-			

KB33’44’TD maddesinin XRD spektrumu (Şekil 4.45) ile saf kitinin XRD spektrumu (Şekil 4.3) karşılaştırıldığında pik şekilleri benzerlik göstermektedir. Fakat saf kitine ilişkin desende yer alan düşük şiddetli piklerin ürüne ilişkin desende tamamen veya çok düşük şiddette amorflaşmaya doğru gittiği görülmektedir. KB33’44’TD maddesinin kristallik indeksi XRD verilerinden yararlanılarak ve Denklem 4.1 kullanılarak % 56.2 (Çizelge 4.23, 4.27) olarak hesaplanmıştır.

[002], [101] ve [063] yönelimlerinde kitine ait kristallenmenin yok olduğu Çizelge 4.23’den de görülmektedir.

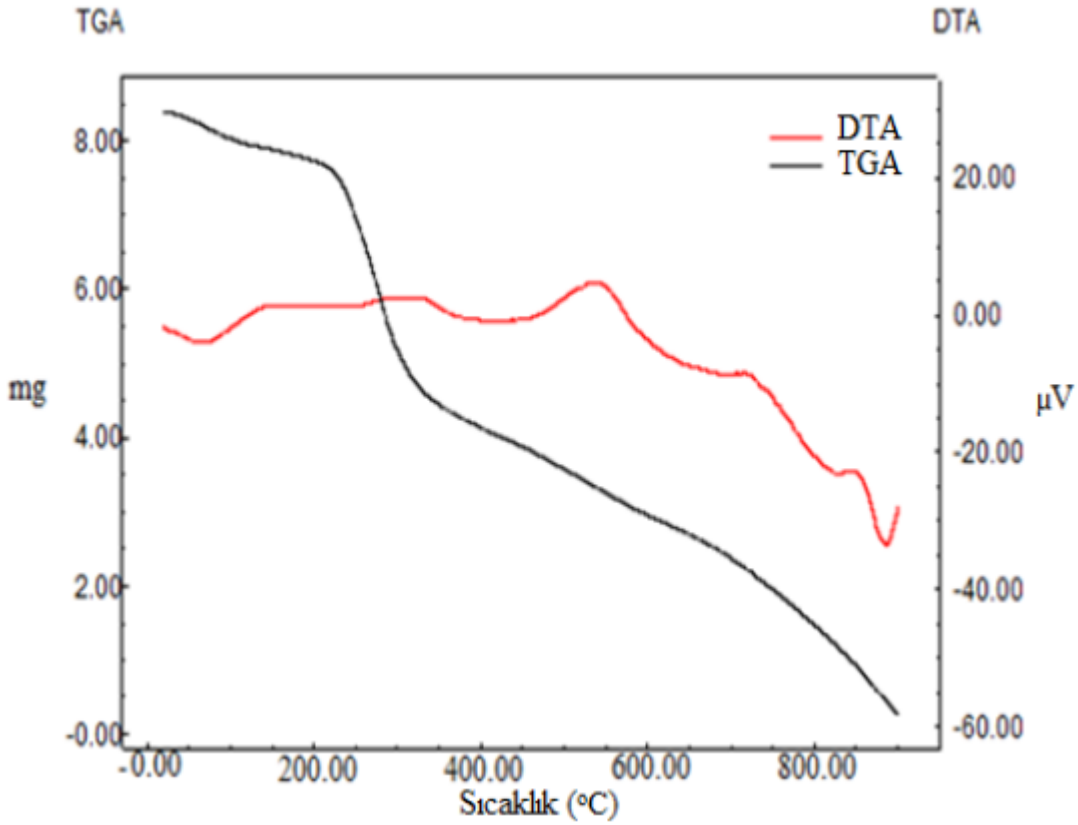
Şekil 4.46 KB33’44’TD maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 4.46. KB33’44’TD maddesine ilişkin SEM görüntüsü

SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi KB33'44'TD bir bütün olarak heterojen bir yüzeye sahiptir. Kitine göre çok daha büyük parçalardan oluştuğu söylenebilir. Ayrıca, bazı küçük bölgelerde homojen bir yapının olduğu görülmektedir.

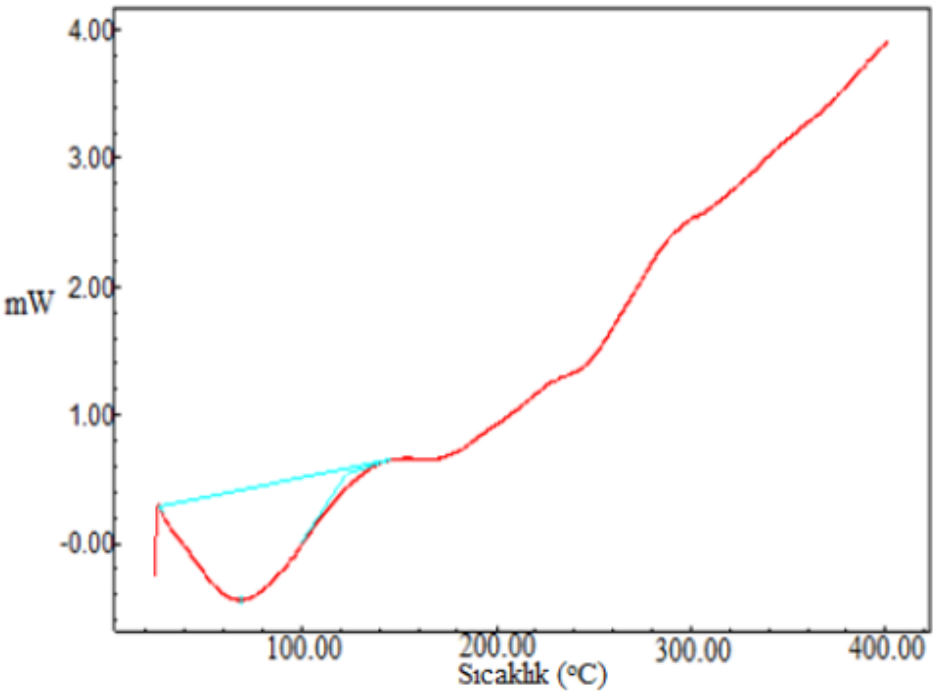
Şekil 4.47 KB33'44'TD maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.47. KB33'44'TD maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.47'den de görülebileceği gibi KB33'44'TD bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-100 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 230-310 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 268 ^{o}C ve 459 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.48 KB33'44'TD maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.48'den de görülebileceği gibi KB33'44'TD maddesi yalnızca bir endotermik pike sahiptir. Bu pike ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.24 'de verilmiştir.



Şekil 4.48. KB33'44'TD maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.24. KB33'44'TD maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

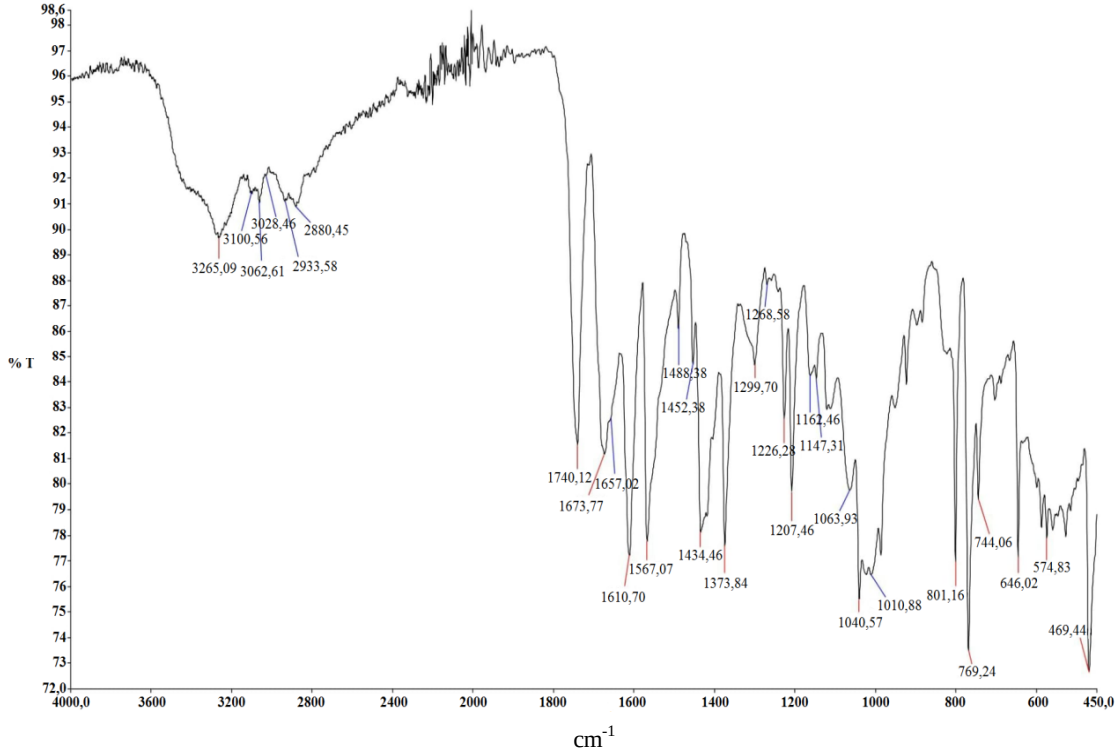
Polimer Adı	Endotermik Pik			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
KB33'44'TD	299.04	341.87	396.34	109.46

KB33'44'TD maddesinin % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak elde edilen ince filmine ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir. Çizelge 4.29'daki iletkenlik değerinden de görülebileceği gibi KB33'44'TD'nin iletkenlik değeri ($2.02x10^{-3}$) yarı iletkenlerin iletkenlik aralığında (10^{-7}-10^{-1} S cm^{-1}) (Stevens 1999) bulunmaktadır ve KB33'44'TD'nin oldukça iyi bir yarı iletken olduğu söylenebilir.

4.9. KK3KA Maddesine İlişkin Analizlerin Değerlendirilmesi

KK3KA maddesine ilişkin verim hesaplaması Denklem 4.2 kullanılarak yapılmış ve % 78.31 olarak bulunmuştur.

KK3KA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.49'da ve spektruma ilişkin değerlendirmeler Çizelge 4.25'de verilmiştir.



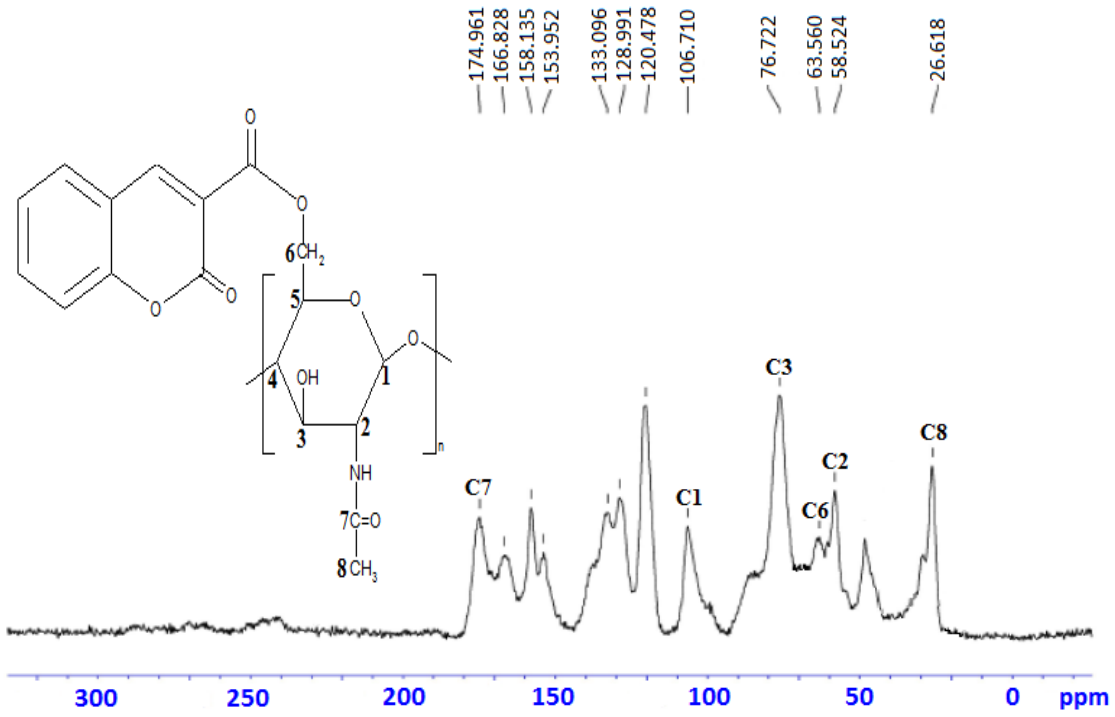
Şekil 4.49. KK3KA maddesine ilişkin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.25. KK3KA maddesine ilişkin FT-IR analizinin değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Moleküler Hareket**
3600-3400 cm^{-1}	-O-H gerilme titreşimleri (sekonder alkoller)
3265-3100 cm^{-1}	-N-H gerilme titreşimleri
3062 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilme titreşimleri
3028 cm^{-1}	Olefinik C-H gerilme titreşimleri
2933-2880 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1740 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimleri (ester C=O)
1673-1657 cm^{-1}	Amit I bandı (amit C=O)
1610 cm^{-1}	Olefinik C=C gerilme titreşimleri
1567 cm^{-1}	Amit II bandı (N-H eğilme titreşimleri)
1488-1452 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilme titreşimleri (benzen halkası)
1373 cm^{-1}	C-N gerilme titreşimleri (amit III bandı)
1299 cm^{-1}	Alifatik –C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
1268-1226 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1162 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (ester bandları)
1147 cm^{-1}	C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)
1010 cm^{-1}	C-O-C simetrik gerilme titreşimleri (eter bandları)

FT-IR spektrumuna (Şekil 4.49) ve Çizelge 4.25'e bakıldığında 1740 cm^{-1}'de bulunan esterlere ilişkin C=O grubu gerilme titreşimlerine ait keskin pik ve 1268-1226 cm^{-1}'de bulunan esterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler esterleşme tepkimesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir. Ester pikinin şiddetli çıkması hem kumarin halkasındaki hem de yeni oluşan ester grubunun etkisi sonucudur. Ayrıca, 3062 cm^{-1}'de bulunan aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik ve 1488-1452 cm^{-1}'de bulunan aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler tepkimenin gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir. 3028 cm^{-1}'de bulunan pik, yapıda vinil grubunun (C=C-H) yer aldığının göstergesidir. 1200-1000 cm^{-1} bölgesinde eterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimlerine ait pik sayısının artmış olması kumarin halkasındaki eter grubunun etkisi sonucudur. Saf kitin spektrumunda eter piklerinin daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4.1).

KK3KA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu Şekil 4.50'de verilmiştir.

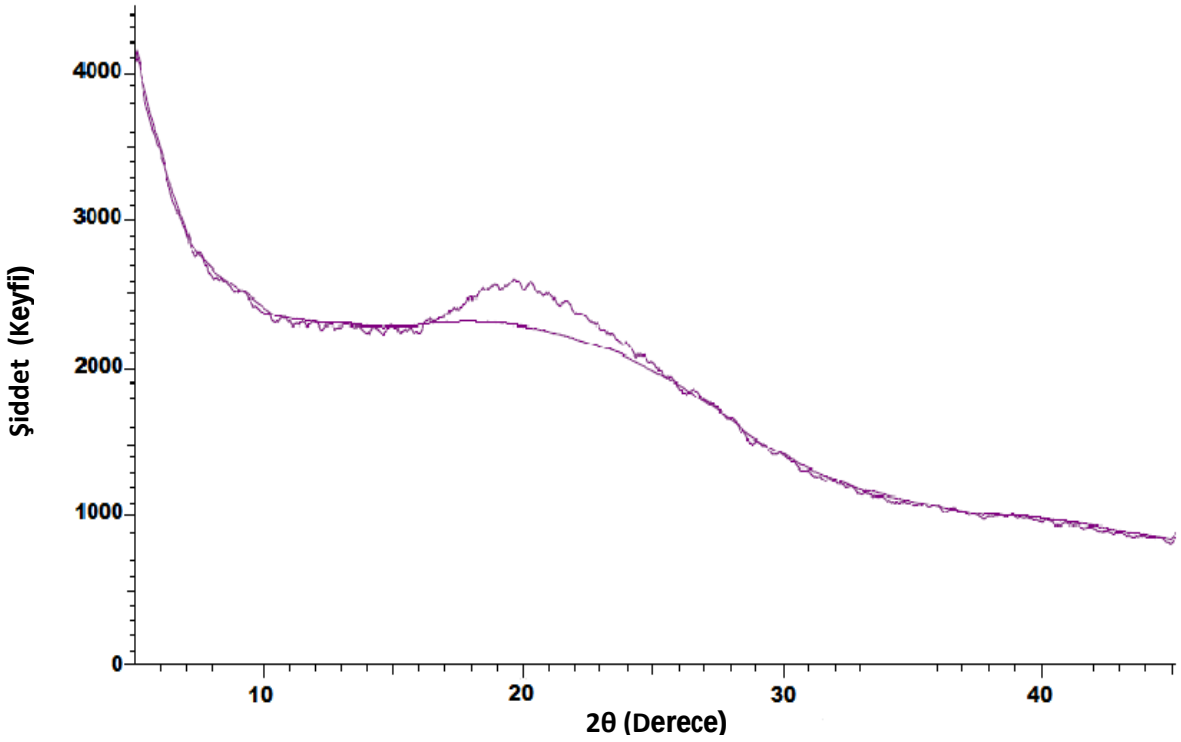


Şekil 4.50. KK3KA maddesine ilişkin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

^{13}C CP/MAS NMR spektrumu ve XRD spektrumu (Şekil 4.51) birlikte incelendiğinde madde amorflaşmaya doğru gittiğinden spektrumda gürültülü sinyallerin olduğu görülmektedir. 120-158 ppm arasında aromatik halka karbonlarına ilişkin

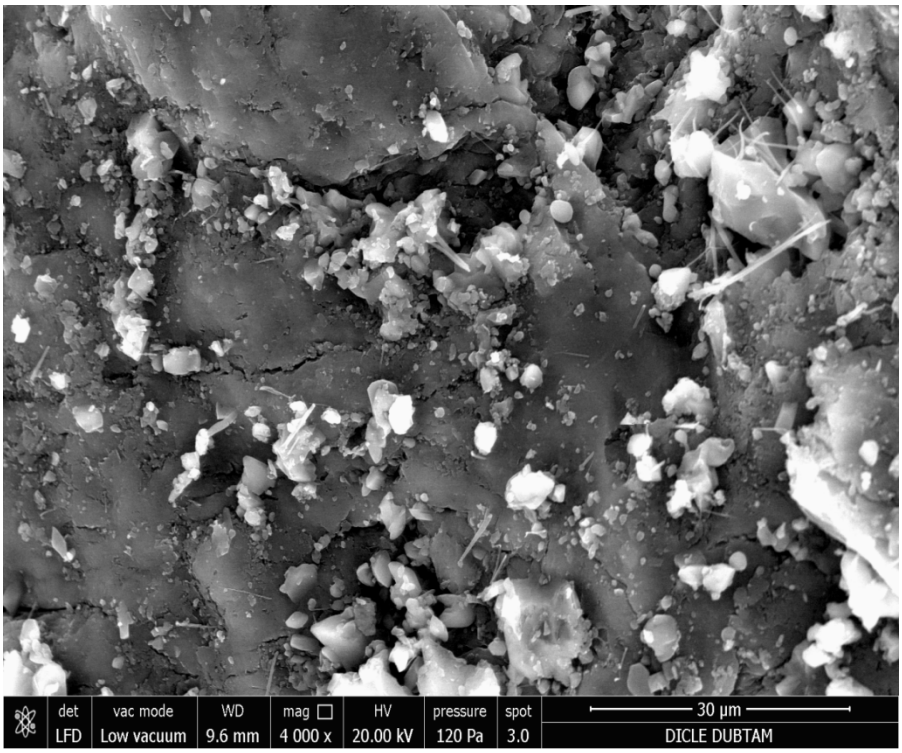
sinyaller ile olefinik karbonlara ilişkin sinyaller birbirleriyle örtüşerek geniş bantlar halinde rezonans olmuşlardır. Oluşan esterin karbonil karbonuna ait sinyal ise 166.83 ppm'de gözlenmiştir.

KK3KA maddesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.51'den de görülebileceği gibi bu madde tamamen amorf bir yapıya sahiptir.



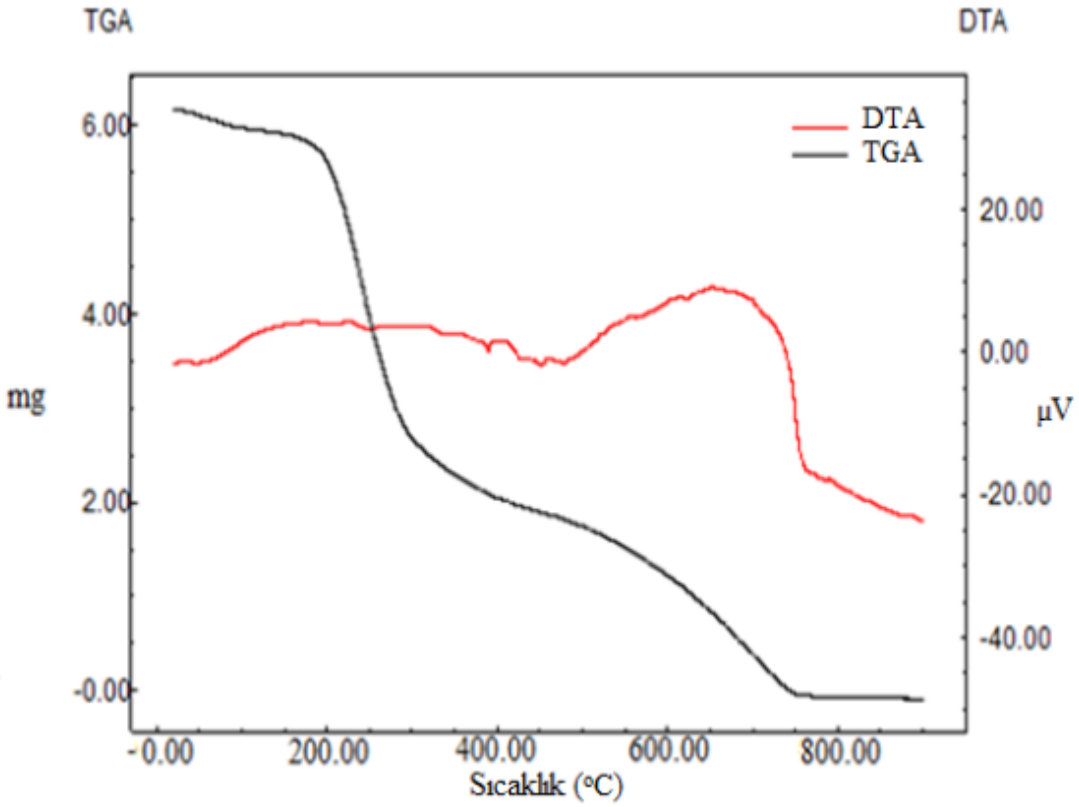
Şekil 4.51. KK3KA maddesine ilişkin XRD spektrumu

Şekil 4.52 KK3KA maddesine ilişkin SEM görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi KK3KA bir bütün olarak heterojen bir yüzeye sahiptir. Ancak kitine göre çok daha düzgün ve farklı büyüklüklerdeki parçalardan oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.52. KK3KA maddesine ilişkin SEM görüntüsü

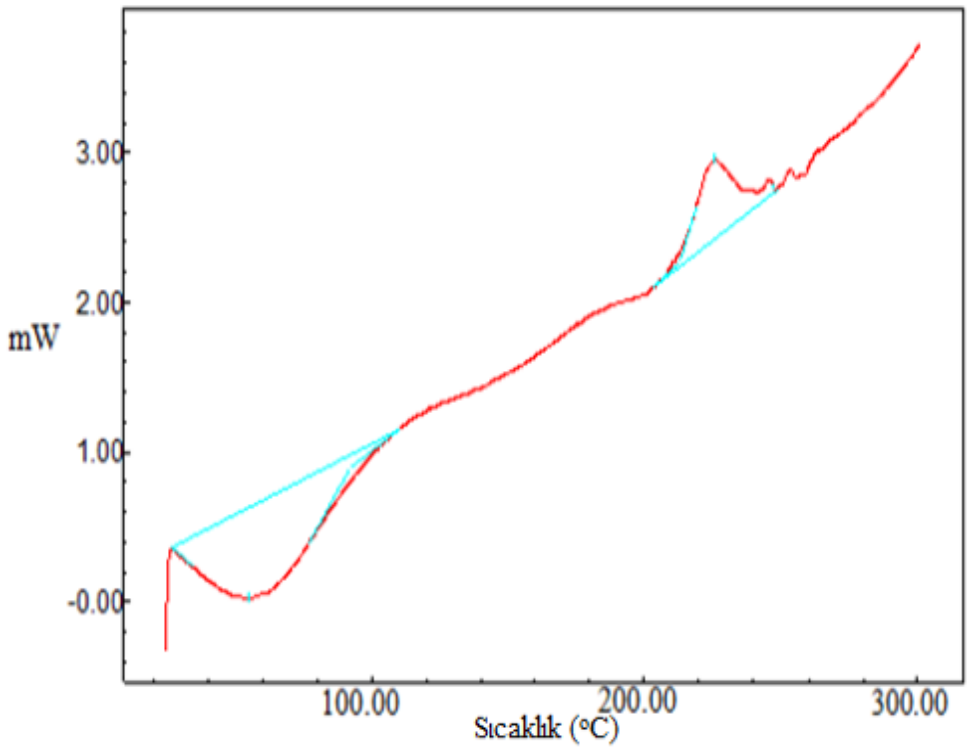
Şekil 4.53 KK3KA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.53. KK3KA maddesine ilişkin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.53'den de görülebileceği gibi KK3KA bir aşamalı bozunma göstermektedir. Yaklaşık olarak 30-90 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yaklaşık olarak 200-290 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Bu bozunma molekülün polisakkarit yapısının bozulmasına ve kitinin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin ayrışmasına bağlanabilir (Javakumar ve Tamura 2008, Uzun ve Çelik 2015). % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 231 ^{o}C ve 286 ^{o}C olarak bulundu (Çizelge 4.28).

Şekil 4.54 KK3KA maddesine ilişkin DSC eğrisini göstermektedir. Şekil 4.54'den de görülebileceği gibi KK3KA maddesi bir endotermik ve bir ekzotermik pike sahiptir. Bu piklere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.26 'da verilmiştir.



Şekil 4.54. KK3KA maddesine ilişkin DSC eğrisi

Çizelge 4.26. KK3KA maddesinin DSC eğrisindeki piklere ilişkin bazı bilgiler

Polimer Adı	Endotermik Pik				Ekzotermik Pik			
	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)	$T_{Başlangıç}$ (K)	T_{Pik} (K)	$T_{Bitiş}$ (K)	ΔH (J/g)
KK3KA	300.31	328.25	365.02	57.36	486.44	498.82	521.18	-19.23

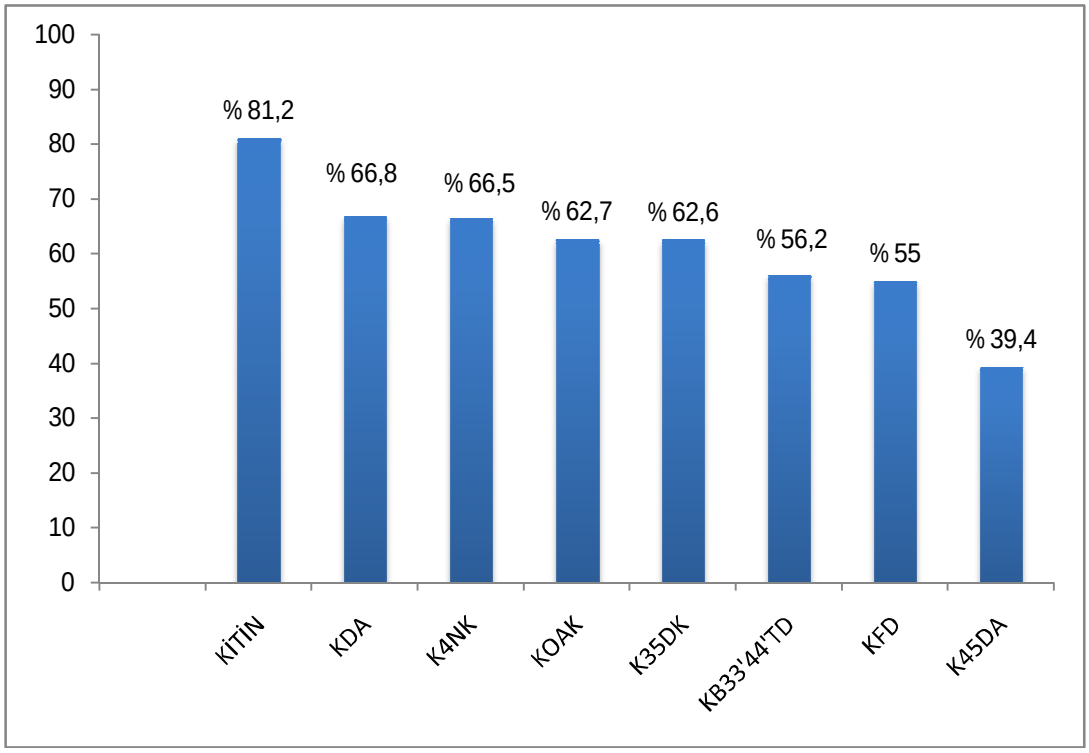
KK3KA maddesinin iletkenlik analizi için % 5'lik LiCl/DMAc içinde hazırlanan çözeltisi kullanılarak ince filmi elde edilmiştir. Ancak taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri cihazın ölçüm aralığına girmediğinden belirlenememiştir.

Çizelge 4.27. Sentezlenen maddelerin kristal boyutlarının ve kristallik indekslerinin kitininkiler ile karşılaştırılması

Pik No	Kitin		KDA		K4NK		KOAK		K35DK		KB33'44'TD	
	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi	Kristal Boyutu (Å)	Kristallik İndeksi
1	92.1		48.7		59.3		53.5		54.46		44.6	
2	129.9		79.4		191.9		104.5		81.4		165.8	
3	151.1		-		-		-		-		-	
4	93.8		36.0		184.5		31.7		104.4		26.5	
5	90.3	% 81.2	-	% 66.8	-	% 66.5	-	% 62.7	-	% 62.6	-	% 56.2
6	128.2		-		101.5		80.0		237.3		-	
7	146.3		165.1		372.0		123.5		145.4		151.2	
8	89.7		127.7		159.3		134.2		77.3		91.6	
9	85.4		-		-		-		-		-	

Çizelge 4.27. Sentezlenen maddelerin kristal boyutlarının ve kristallik indekslerinin kitininkiler ile karşılaştırılması (devamı)

Pik No	Kitin		KFD		K45DA	
	Kristal Boyutu (Å)	**Kristallik İndeksi**	**Kristal Boyutu (Å)**	**Kristallik İndeksi**	**Kristal Boyutu (Å)**	**Kristallik İndeksi**
1	92.1	% 81.2	66.8	% 55	-	% 39.4
2	129.9		56.8		-	
3	151.1		-		-	
4	93.8		24.7		25.5	
5	90.3		-		-	
6	128.2		82.4		-	
7	146.3		139.3		105.6	
8	89.7		122.6		87.7	
9	85.4		-		-	



Şekil 4.55. Sentezlenen maddelerin kristallik indekslerinin kitinin kristallik indeksi ile karşılaştırılması

Çizelge 4.28. Kitin ve sentezlenen maddelere ilişkin % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık değerleri

Madde Adı	**t_i (°C) (yaklaşık olarak)**	**t_{20} (°C)**	**t_{50} (°C)**
Kitin	335	337	365
K35DK	200	246	353
K45DA	200	243	315
K4NK	190	230	332
KOAK	250	272	343
KFD	210	251	328
KDA	260	276	335
KB33'44'TD	230	268	459
KK3KA	200	231	286

t_i: bozunmaya başlama sıcaklığı t_{20}: %20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, t_{50}: % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

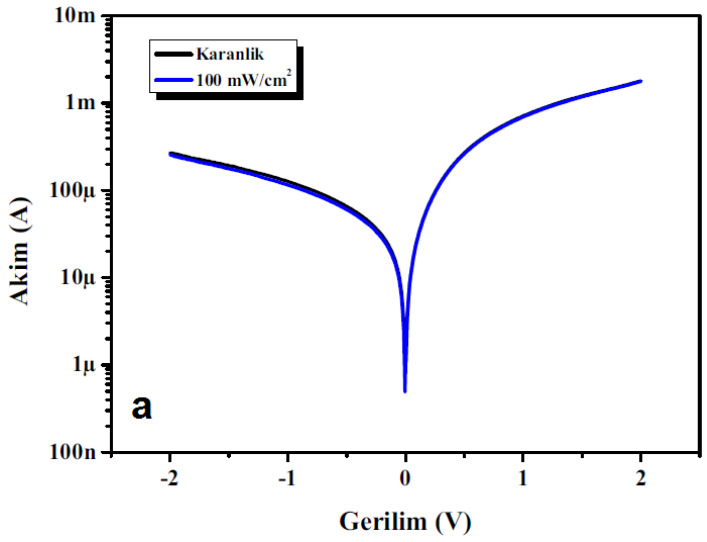
Çizelge 4.29. Sentezlenen maddelere ilişkin taşıyıcı yük yoğunluğu, mobilite ve iletkenlik değerleri

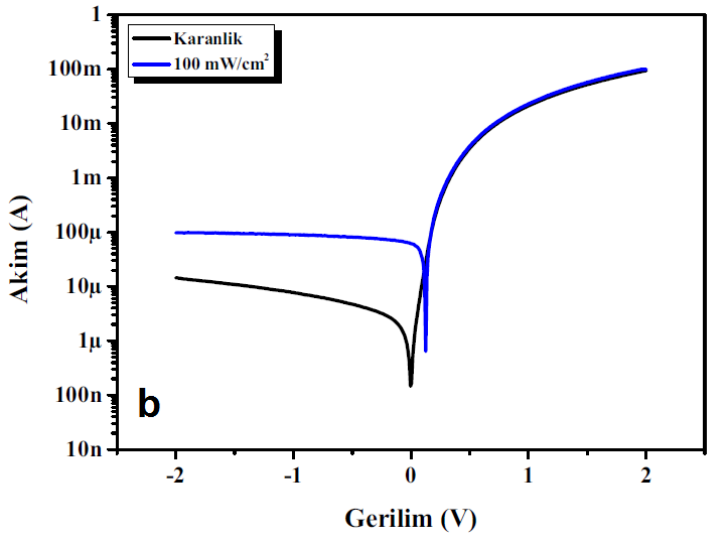
Madde Adı	Taşıyıcı Yük Yoğunluğu (cm^{-3})	Mobilite ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	İletkenlik ($S\ cm^{-1}$)
K35DK	1.089×10^{16}	9.940	$1.73x10^{-2}$
K45DA	2.580×10^{16}	2.361	$9.76x10^{-3}$
K4NK	5.172×10^{16}	5.612	$4.65x10^{-2}$
KOAK	4.452×10^{16}	3.621	$2.58x10^{-2}$
KFD	3.510×10^{16}	3.233	$1.82x10^{-2}$
KB33'44'TD	1.259×10^{16}	20.032	$2.02x10^{-3}$

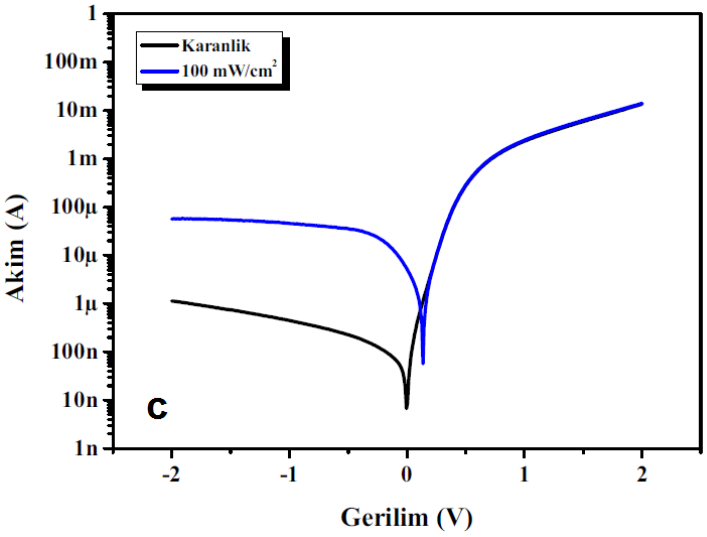
4.10. Diyotlara Ait Elektriksel Özelliklerin Analizi

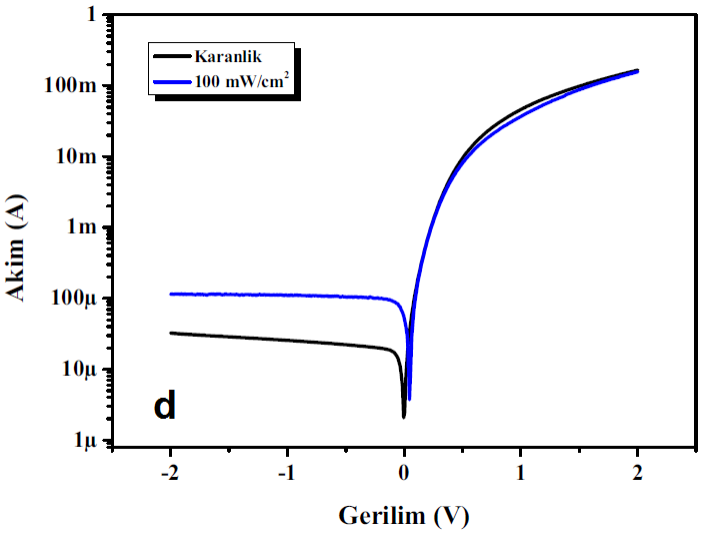
Şekil 4.56'da tüm diyotlara ait akım-gerilim grafikleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kitin ile oluşturulan Au/Kitin/n-Si diyotu omik bir akım-gerilim karakteristiğine sahip iken diğer tüm yapılar doğrultucu karakteristiği göstermektedir. Doğrultuculuk akımın gerilime bağlı olarak bir yönde neredeyse hiç artmamasına karşın diğer yönde üstel artış göstermesi olarak tanımlanabilir. Doğrultma özelliğine sahip elektronik aygıtlar diyot olarak tanımlanır ve diyotların elektriksel özellikleri (Rhoderik 1978) Denklem 4.3 ile hesaplanır.

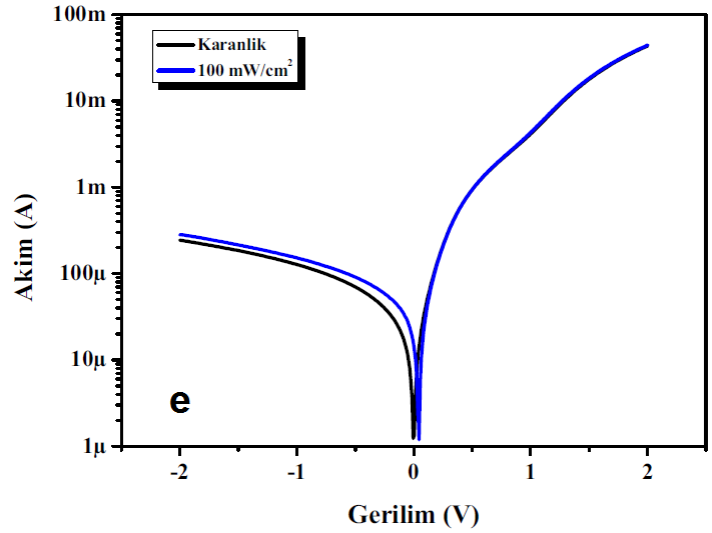
$$I = AA^{*}T^{2}\exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right)\exp\left(\frac{q(V-IR_s)}{nkT}\right) \tag{4.3}$$

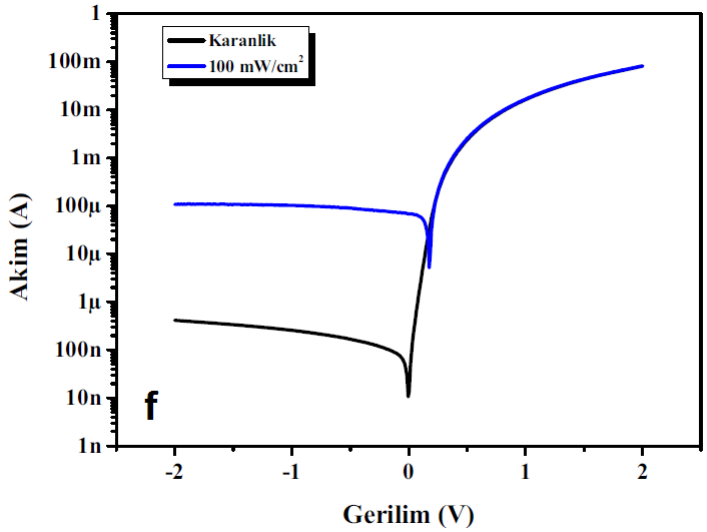


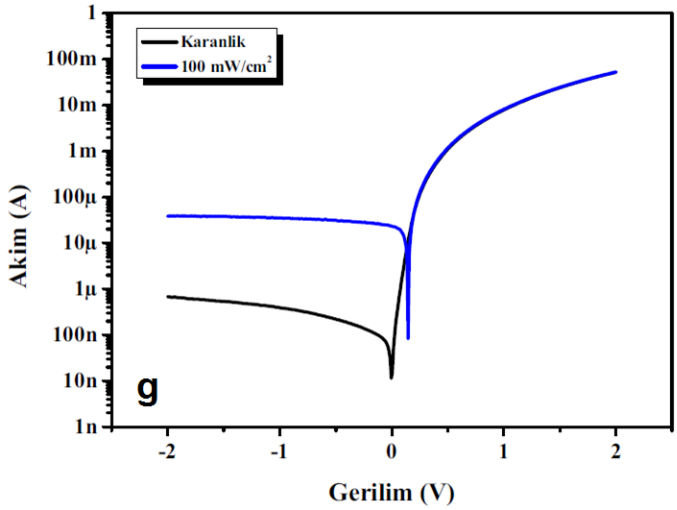

Karanlik
100 mW/cm²
Akim (A)
1
100m
10m
1m
100µ
10µ
1µ
100n
10n
b
-2
-1
0
1
2
Gerilim (V)

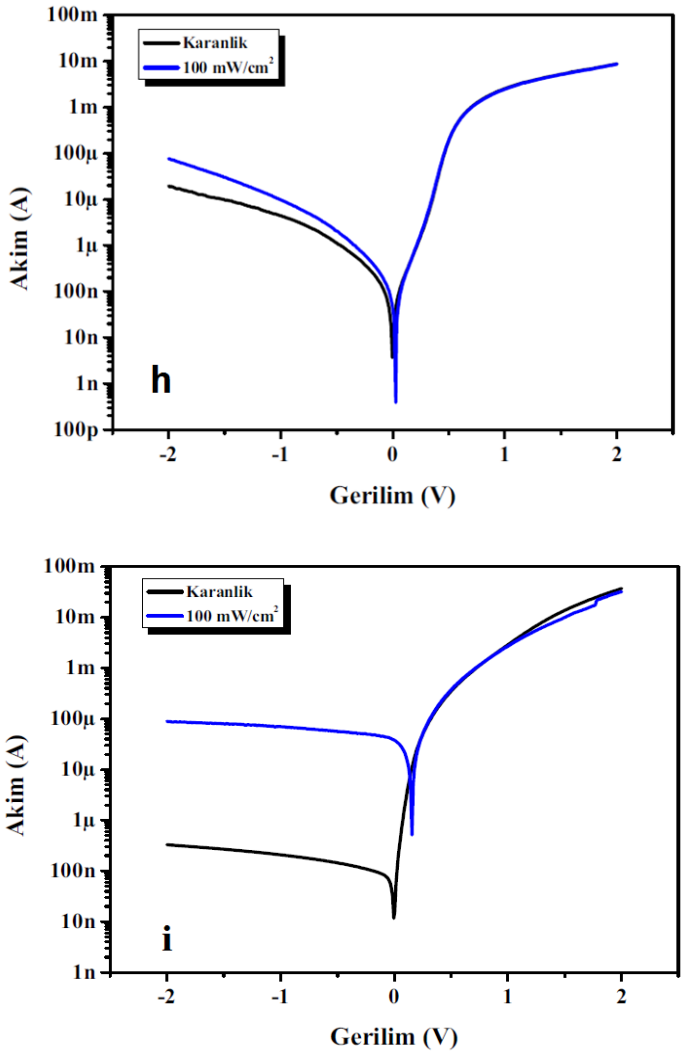

Karanlik
100 mW/cm²
Akim (A)
1
100m
10m
1m
100µ
10µ
1µ
100n
10n
1n
c
-2
-1
0
1
2
Gerilim (V)


Karanlik
100 mW/cm²
Akim (A)
1
100m
10m
1m
100µ
10µ
1µ
d
-2
-1
0
1
2
Gerilim (V)


Karanlik
100 mW/cm²
Akim (A)
Gerilim (V)
e


Karanlik
100 mW/cm²
Akim (A)
Gerilim (V)
f


Karanlik
100 mW/cm²
Akim (A)
Gerilim (V)
g



Şekil 4.56. **a)** Kitin **b)** K4NK **c)** K35DK **d)** K45DA **e)** KOAK f**)** KB33'44'TD **g)** KDA **h)** KFD **i)** KK3KA molekülleri ile oluşturulan Au/polimer/n-Si diyotların akım-gerilim karakteristiği

Aşağıdaki denklemde;

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \tag{4.4}$$

I_0 ifadesi doyma akımını ifade eder iken, A diyot alanını, A* Richardson sabitini, T mutlak sıcaklığı, q elektron yükünü, Φ_b engel yüksekliğini, k Boltzmann sabitini, V uygulanan gerilimi, R_S seri direnci ve n diyotun idealite faktörünü ifade eder. İdealite faktörü bir diyotun ideale ne kadar yakın olduğunu gösterir ve yarı logaritmik akım-gerilim grafiğinin lineer kısmının eğimi ve

$$n = \frac{q}{kT}\frac{dV}{d\ln(I)} \tag{4.5}$$

denklemi kullanılarak hesaplanır. Teoriye göre ideal bir diyotun idealite faktör değeri 1'dir. Çizelge 4.30'da tüm diyotlara ait idealite faktör değerleri verilmiştir. Çizelgede gösterildiği gibi tüm diyotlar için idealite faktörünün değeri 1'den büyüktür ve bu durum diyotların ideallikten biraz saptığını göstermektedir. Çizelgeden de görülebileceği gibi ideale en yakın diyot KB33'44'TD molekülü ile oluşturulan diyot iken, idealden en uzak diyotun ise kitin ile oluşturulan diyot olduğu görülmektedir. İdealite faktörünün ideallikten sapma sebepleri olarak organik tabakanın etkisi, ara yüzey durumları ve seri direnç etkisi gösterilebilir.

Diyotların engel yükseklikleri doyma akım değeri ve denklem 4.4 yardımı ile hesaplanır. Çizelge 4.30 aynı zamanda diyotlara ait engel yüksekliklerini göstermektedir. Çizelgede belirtildiği gibi diyotların engel yükseklikleri 0,622 ile 0,769 eV aralığında değişmektedir. Engel yüksekliklerinin bu aralıkta farklılık arz etmesi organik ara tabakanın elektriksel özelliklere kuvvetli etkisinin olduğunu ve organik tabakanın klasik metal-yarı iletken (MS) kontakların modifiye edilmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu konuda benzer çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalarda organik tabakanın MS kontakların elektriksel özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılabileceği gösterilmiştir. Ocak ve ark. (2009), metilen mavisi (methylene blue, MB) ile oluşturdukları Sn/MB/p-Si yarı iletkenin engel yüksekliğinin klasik Sn/p-Si yapısının engel yüksekliğinden fazla olduğunu göstermişlerdir.

Çizelge 4.30. Diyotlara ait idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerleri

	I-V		**Norde**	
Madde Adı	**n**	**Φ_b (eV)**	**Φ_b (eV)**	**R_S (Ω)**
Au/K4NK/n-Si	1.206	0,686	0,708	127
Au/K35DK/n-Si	1,241	0,769	0,787	11950
Au/K45DA/n-Si	1,314	0,622	0,625	99
Au/KOAK/n-Si	1,632	0,638	0,629	427
Au/KB33'44'TD/n-Si	1,06	0,745	0,756	138
Au/KDA/n-Si	1,679	0,685	0,705	1021
Au/KFD/n-Si	2,453	0,754	0,847	56
Au/KK3KA/n-Si	1,084	0,742	0,705	1189
Au/KİTİN/n-Si	2,818	0,634	0,623	180

Şekil 4.56'da doğru beslemde akım eğrisinin lineerlikten saptığı görülmektedir. Bu lineerlikten sapma diyotlarda seri direncin varlığını göstermektedir. Seri direnç yapı oluşturan yarı iletkenlerin ve bu yarı iletkenlerle yapılan kontaklardan kaynaklanan dirençtir. Seri direncin hesaplanması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada Norde tarafından önerilen ve daha sonra modifiye edilen denklemler kullanılmıştır. Norde engel yüksekliği ve seri direncin hesaplanması için (Norde 1979);

$$F(V)=\frac{V}{\gamma}-\frac{kT}{q}\left(\frac{I(V)}{AA^{*}T^{2}}\right) \tag{4.6}$$

fonksiyonunu tanımlamıştır. Bu ifadede γ idealite faktöründen büyük olan en küçük tam sayıdır ve I(V) daha önce I-V verilerinden elde edilen akım değerleridir. Engel yüksekliğinin hesaplanması için önce F-V eğrisi çizilir. Daha sonra $F(V_0)$ ve V_0 olarak yazılan grafiğin en düşük F(V) değeri ve buna karşılık gelen V değeri belirlenir. Tüm diyotlara ait F-V eğrileri Şekil 4.57'de verilmiştir.

Engel yüksekliği;

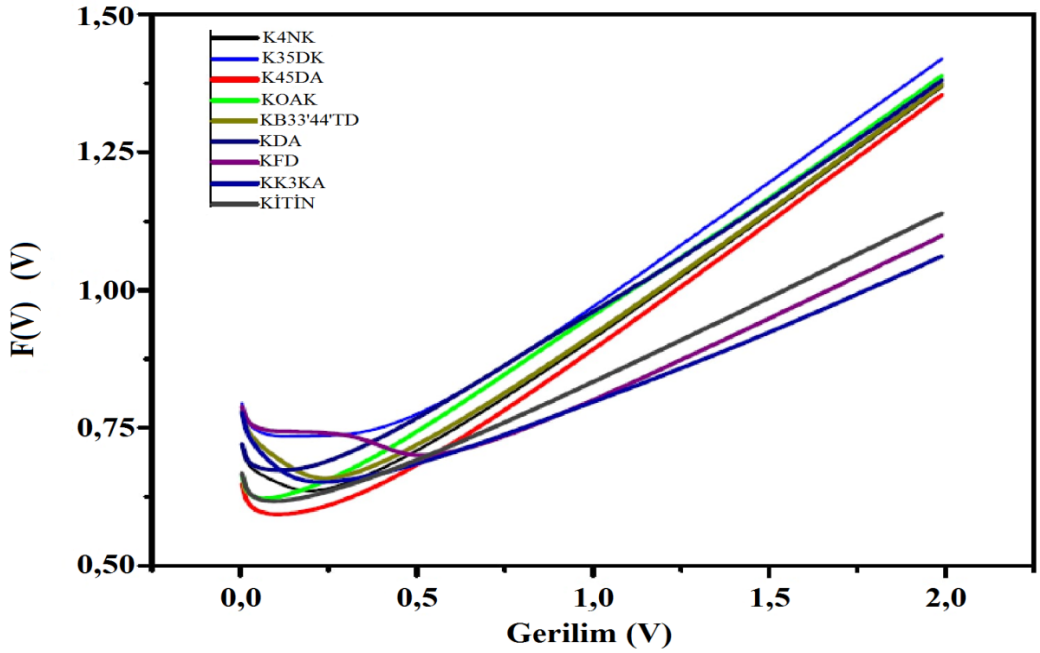
$$\phi_b = F(V_0)+\frac{V_0}{\gamma}-\frac{kT}{q} \tag{4.7}$$

yardımı ile hesaplanır.

Diyotlara ait seri direnç değerleri ise;

$$R_S=\frac{kT(\gamma-n)}{qI_{\min}} \tag{4.8}$$

denklemi ile hesaplanır. Bu denklemdeki I_{min} değeri V_0 değerine karşılık gelen akım değeridir. Tüm diyotlara ait engel yüksekliği ve seri direnç değerleri Çizelge 4.30'da sunulmuştur. Çizelgeden de görüleceği gibi Norde fonksiyonları ile elde edilen sonuçlar I-V verileri ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.



Şekil 4.57. Diyotlara ait Norde fonksiyon grafikleri

4.11. Diyotların Işığa Karşı Duyarlılıkları

Şekil 4.56'da tüm diyotların karanlık ve 100 mW/cm^2 yoğunluğa sahip ışık altındaki akım-gerilim ölçümleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, kitin ince filmi ile oluşturulan Au/Kitin/n-Si yapısı omik özellik gösterdiği gibi ışığa karşı neredeyse hiç tepki vermemektedir. Fakat diğer tüm kitin türevleri ile oluşturulan Au/polimer/n-Si yapılarının tamamı hem diyot özelliği göstermektedir hem de ışığa karşı tepki vermektedirler. Tüm yapılarda ters beslem akımları ışık şiddeti ile artmıştır. Bu artışlar yapıda fotoakımın oluştuğunu göstermektedir. Bu fotoakımların kaynağı organik-inorganik ara yüzeyde meydana gelen elektron-deşik çiftlerinin oluşumudur (Tombak ve ark. 2014). Çizelge 4.31'de tüm yapılara ait kısa devre akımı (I_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}) ve ışığa karşı duyarlılık değerleri sunulmuştur. Işığa karşı duyarlılıklar -2V gerilim uygulandığında ışık altında ölçülen ters beslem akımının karanlık ters beslem akımına oranları ile hesaplanmıştır. Çizelgeden de görüldüğü gibi, kitin ile oluşturulan yapı herhangi bir fotoelekriksel tepki vermemesine rağmen diğer tüm yapıların fotoelektriksel özellikleri bulunmaktadır. Tüm diyotlar arasında K45DA ve KK3KA polimerleri ile oluşturulan yapılar diğer yapılardan daha yüksek I_{SC}, V_{OC} ve ışığa karşı duyarlılık değerleri göstermektedirler.

Çizelge 4.31. Diyotlara ait bazı fotoelektriksel özellikler

Diyot Kodu	**Işığa Karşı Duyarlılık**	**I_{SC} (mA)**	**V_{OC} (mV)**
Au/K4NK/n-Si	6,71	66,2	125
Au/K35DK/n-Si	49,6	5,47	135
Au/K45DA/n-Si	4,05	66,4	55
Au/KOAK/n-Si	1,15	16,1	45
Au/KB33’44’TD/n-Si	258	68,7	175
Au/KDA/n-Si	56,3	23,3	145
Au/KFD/n-Si	3,87	0,05	25
Au/KK3KA/n-Si	271	38,4	155
Au/KİTİN/n-Si	yok	yok	yok

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kitin polimeri üç tanesi karboksilik asit, dört tanesi asit klorür ve bir tanesi anhidrit olmak üzere sırasıyla 8 farklı madde ile etkileştirilerek kitinin ester türevleri sentezlendi ve karakterize edildi. Ayrıca kitin ve sentezlenen türevleri ile diyot oluşturularak bu diyotlar karakterize edildi.

Kitin ve sentezlenen tüm maddelerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve ^{13}C CP/MAS NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. XRD analizleri verilerinden yararlanarak kristallik indeksleri ve kristal boyutları hesaplandı. SEM analizleri ile kitin ve yeni sentezlenen maddelerin yüzey morfolojisi belirlendi. Kitin ve yeni sentezlenen maddelerin iletkenlik ölçümleri ince filmleri yapılarak gerçekleştirildi. TGA-DTA ve DSC analizleriyle tüm maddelerin termal özellikleri incelendi.

K35DK, K45DA, K4NK, KOAK, KFD, KDA, KB33'44'TD ve KK3KA maddelerine ilişkin verim sırasıyla % 68.29, % 84.67, % 79.04, % 78.05, % 80.91, % 81.19, % 72.68 ve % 78.31 olarak hesaplandı.

Yeni sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları kitin spektrumu ile karşılaştırıldığında, kitin spektrumunda primer alkol grubunda yer alan –O-H gerilme titreşimine ait pikin tepkime sonrası zayıflamış olması bağlanmanın primer alkol üzerinden olduğunu göstermektedir. Tepkime sonrası FT-IR spektrumlarında küçük de olsa –O-H gerilme titreşimine ait pikin gözlenmesi sekonder alkol grubu varlığına işaret etmektedir. Ayrıca tepkime sonrası FT-IR spektrumlarında kitinin yapısında bulunan amit C=O grubu piklerinin dışında yeni ester C=O grubu pikinin oluşması ve esterlere ilişkin C-O-C gerilme titreşimlerine ait piklerin görülmesi esterleşmenin başarıyla gerçekleştiğinin göstergesidir.

Yeni sentezlenen maddelerin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumları ile kitinin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu karşılaştırıldığında, kitinde aromatik bölge sinyali gözlenmezken yeni sentezlenen maddelerin spektrumlarında aromatik bölge sinyalleri görülmektedir. Tepkime sonrası spektrumlarda alifatik bölge sinyalleri ile aromatik bölge sinyallerinin bir arada bulunması tepkimenin gerçekleştiğinin göstergesidir. K4NK, K35DK ve KK3KA maddelerinde aromatik bölge sinyalleri daha net bir şekilde gözlenirken K45DA, KOAK, KFD ve KB33'44'TD maddelerinde aromatik bölge sinyallerinin geniş ve tek bir sinyal, KDA maddesinde ise iki geniş sinyal halinde

olduğu görülmektedir. Bu durumun polimerik zincirdeki diğer aromatik grupların da birbirini etkilemesi ile aromatik bölgede oluşan yığılmalardan kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca K35DK, K4NK, K45DA, KOAK ve KK3KA maddelerinin spektrumlarında ester karbonilinin (C=O) karbon atomuna ait sinyal gözlenirken KFD, KDA ve KB33'44'TD maddelerinin spektrumlarında ester karbonili karbon atomuna ait sinyal gözlenmemiştir.

XRD analizleri verilerinden yararlanarak kitinin kristallik indeksi % 81.2 olarak hesaplandı. KK3KA maddesi tamamen amorf bir yapıya sahip olduğundan kristallik indeksi hesaplanamadı. Sentezlenen diğer tüm maddelerin kristallik indekslerinin kitinin kristallik indeksinden daha düşük olduğu görüldü. Bu durum kitinin kristalik yapısının bozulduğunu ve sentezlenen maddelerin daha düzensiz bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD verilerinden yararlanılarak her bir düzlem için hesaplanan kristal boyutlarının kitin ve sentezlenen maddelerde farklılıklar gösterdiği görüldü.

TGA analizleri dikkate alındığında, kitinin bozunmaya başlama sıcaklığı yaklaşık olarak 335 °C iken sentezlenen maddelerin bozunmaya başlama sıcaklığı yaklaşık olarak 190-260 ^{o}C arasında değişmektedir. Kitinin, sentezlenen maddelere göre termal bozunmaya karşı daha kararlı olduğu belirlendi. Ancak sentezlenen maddelerin de termal açıdan dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılma potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.

DSC eğrileri incelendiğinde kitinin iki endotermik, K35DK maddesinin iki endotermik, K45DA maddesinin üç endotermik, K4NK maddesinin dört endotermik, KOAK maddesinin iki endotermik, KFD maddesinin iki endotermik, KDA maddesinin iki endotermik, KB33'44'TD maddesinin bir endotermik ve KK3KA maddesinin bir endotermik, bir ekzotermik pike sahip olduğu görüldü.

SEM mikrograflarından kitinin bir bütün olarak heterojen bir yüzeye sahip olduğu ancak bununla birlikte kitin yüzeyinde homojen olan bazı küçük bölgelerin olduğu da görüldü. Sentezlenen kitin türevlerinin SEM görüntülerinin kitinin SEM görüntüsüne göre farklılıklar gösterdiği görüldü.

Sentezlenen maddelerden K4NK, K35DK, K45DA, KOAK, KFD ve KB33'44'TD maddelerinin iletkenlik değerlerinin 10^{-3}-10^{-2} S cm^{-1} mertebesinde olduğu görüldü. Bu değerler sentezlenen K4NK, K35DK, K45DA, KOAK, KFD ve KB33'44'TD maddelerinin

oldukça iyi yarı iletken olduklarını göstermektedir. Dolayısıyla bu maddelerin diyot, transistör ve entegre devrelerin üretiminde kullanımı önerilebilir. Kitin, DFA ve KK3KA maddelerinin iletkenlik değeri cihazın ölçüm aralığına girmediğinden hesaplanamadı.

Çalışmamızda kitin ve sentezlenen maddeler ile Au/polimer/n-Si diyot yapıları oluşturuldu. Akım-gerilim grafikleri dikkate alındığında; kitin ile oluşturulan Au/Kitin/n-Si diyotunun omik bir akım-gerilim karakteristiğine sahip olduğu diğer tüm yapıların doğrultucu karakteristiği gösterdiği görülmektedir. Tüm diyotlar için idealite faktörü değerinin 1'den büyük olduğu görülmüştür ve bu durum diyotların ideallikten biraz saptığını göstermektedir. İdeale en yakın diyotun KB33'44'TD polimeri ile oluşturulan diyot olduğu, idealden en uzak diyotun ise kitin ile oluşturulan diyot olduğu görülmüştür. Diyotların engel yüksekliklerinin 0,622 ile 0,769 eV aralığında olduğu görülmüştür. Engel yüksekliklerinin bu aralıkta farklılık arz etmesi organik ara tabakanın elektriksel özelliklere kuvvetli etkisinin olduğunu ve organik tabakanın klasik metal-yarı iletken (MS) kontakların modifiye edilmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Au/polimer/n-Si yapılarının ışığa karşı duyarlılıkları incelendiğinde, Au/Kitin/n-Si yapısının omik özellik gösterdiği gibi ışığa karşı neredeyse hiç tepki vermediği görülmüştür. Fakat diğer tüm kitin türevleri ile oluşturulan Au/polimer/n-Si yapılarının tamamının hem diyot özelliği gösterdiği hem de ışığa karşı tepki verdiği görülmüştür. Ayrıca tüm diyotlara ait I_{SC} ve V_{OC} değerleri hesaplanmış, K45DA ve KK3KA polimerleri ile oluşturulan yapıların diğer yapılardan daha yüksek I_{SC}, V_{OC} ve ışığa karşı duyarlılık değerleri gösterdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Acharyulu, R.S., Gomathi, T., Sudha, P.N. 2013. Physico-chemical characterization of cross linked chitosan-polyacrylonitrile polymer blends, Der Pharmacia Lettre, 5 (2):354-363.

Akkaya, G., Uzun, İ., Güzel, F. 2007. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin, Dyes and Pigments, 73:168-177.

Akkılıç, K., Uzun, İ., Kılıçoğlu, T. 2007. The calculation of electronic properties of an Ag/chitosan/n-Si Schottky barrier diode, Synthetic Metals, 157:297–302.

Akkılıç, K., Aydın, M.E., Uzun, İ., Kılıçoğlu, T. 2006. The calculation of electronic parameters of an Ag/chitin/n-Si Schottky barrier diode, Synthetic Metals, 156:958–962.

Akkılıç, K., Yakuphanoğlu, F. 2008. Electrical and photovoltaic properties of a n-Si/chitosan/Ag photodiode, Microelectronic Engineering, 85:1826–1830.

Anandhavelu, S., Thambidurai, S. 2013. Single step synthesis of chitin/chitosan-based graphene oxide-ZnO hybrid composites for better electrical conductivity and optical properties, Electrochemica Acta, 90:194-202.

Al Sagheer, F. A., Al-Sughayer, M. A., Muslim, S., Elsabee, M. Z. 2009. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf, Carbohydrate Polymers, 77:410-419.

Ayhan H., 2002. Kompozitler, Temmuz, Bilim ve Teknik Dergisi, syf:11.

Baysal, B. 1981. Polimer Kimyası, ODTÜ.

Beşergil, B., 2003. Polimer Kimyası, Gazi Kitap Evi, Ankara, 470s.

Bhatt, L.R., Kim, B.M., Hyun, K., Kwak, G.B., Lee, C.H., Chai, K.Y. 2011. Preparation and Characterization of Chitin Benzoic Acid Esters, Molecules, 16:3029-3036.

Blasse, G., Grabmaier, B.C. 1994. Luminescent Materials, Springer-Verlag, 580.

Cardenas, G., Cabera, G., Taboada, E., Miranda, S. P. 2004. Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and ^{13}C cross polarization/mass angle spinning NMR. Journal of Applied Polymer Science, 93:1876-1885.

Cervera, M.F., Heinamaki, J., Rasanen, M., Maunu, S.L., Karjalainen, M., Nieto Acosta, O.M., Iraizos Colarte, A., Yliruisi, J. 2004. Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin, Carbohydrate Polymers, 58:401–408.

Chandumpai, A., Singhpibulporn, N., Faroongsarng, D., Sornprasit, P. 2009. Preparation and physico-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species, Loligolessoniana and Loligoformosana, Carbohydrate Polymers, 58:467-474.

Chen, L., Tang, C.Y., Ning, N.Y., Wang, C.Y., Fu, Q., Zhang, Q. 2009. Preparation and Properties of Chitosan/Lignin Composite Films, Chinese Journal of Polymer Science, 27:739−746.

Çalkı, Ş., Kılınç, B. 2004. E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, Cilt: 21, Sayı: 1-2; syf: 145-152.

Dong, Y., Ruan, Y., Wang, H., Zhao, Y., Bi, D. 2004. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques, Journal of Applied Polymer Science, 93:1553-1558.

Dutta, P.K., Ravikumar, M.N.V., Dutta, J. 2002, Chitin and chitosan for versatile applications. Journal of Macromolecular Science Polymer Reviews, vol. 42:307–354.

Dutta, P.K., Dutta, J., Tripathi, V.S. 2004. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. Journal of scientific industrial research, 63:20-31

Dutta, J.,Dutta, P.K. 2005. Chitin and Chitosan: Opportunities and Challenges, SSM Int. Pub., Midnapore, India, pp. 1–34.

El-Nahass, M.M., Abd-El-Rahman, K.F., Farag, A.A.M., Darwish, A.A.A. 2005. Photovoltaic properties of NiPc/p-Si (organic/inorganic) Heterojunctions, Organic Electronics, 6, 129-136.

El-Nahass, M. M., Zeyada, H.M., Aziz, M.S., El-Ghamaz, N.A. 2005. Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/p-Si solar cell, Solid-State Electronics, 49, 1314-1319.

El-Sherbiny, I. M. 2009. Synthesis, characterization and metal uptake capacity of a new carboxymethyl chitosan derivative, European Polymer Journal, 45:199-210.

El-Tahlawy K.F., El-bendary M.A., Elhendawy A.G., Hudson S.M., 2005, The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, Carbohydrate Polymers, 60:421-430.

Entsar S.A., Khaled S.A.N., Maher Z.E. 2008. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources, Bioresource Technology 99:1359–1367

Erişim Tarihi:25.02.2016. Sea Grant Programs and the National Oceanic and Atmospheric Administration,2010.www.ceoe.udel.edu.www.ocean.udel.edu/horseshoecrab/Research/chitin.html#2,

Erişim:Dalwoochitosan,2002.www.dalwoo.com.http://dalwoo.com/chitosan/whatischitosan.html#intro

Erişim tarihi: 27.12.2015 http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi

Erişim:27.12.2015 http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/laboratuvarlar/index.php?id=Taramali

Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L. E., McKay, G., 2007. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption-Mechanisms and Models Review, Crit Rev Environ Sci Technol. vol. 37: 41-127.

González-Campos, J. B., Prokhorov, E., Luna-Bárcenas, G., Galván, A. M., Sanchez, I. C., Donlucas, S. M. N., Garcia-Gaitan, B., Kovalenko, Y. 2009. Relaxations in Chitin: Evidencefor a GlassTransition, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 47, 932-943.

Guibal, E. 2004**.** Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, Seperation and Purification Technology, 38:43-74.

Guang, W.Y. 2002. The effect of chitosan and its derivatives on the ndyeability of silk, Ph.D. Thesis, Hong Kong Polytechnic University.

Gündüz, T., 2002. Enstrumental Analiz Yöntemleri, 913s, Hacettepe Üniversitesi yayınları Yayın No: A64, Ankara.

Hajji, S., Younes, I., Ghorbel-Bellaaj, O., Hajji, R., Rinaudoc, M., Nasri, M., Jellouli, K. 2014. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources, International Journal of Biological Macromolecules, 65:298–306.

Jang, M.K., Kong, B.G., Jeong, Y., Lee, C.H., Nah, J.W. 2004. Physicochemical Characterization of α-Chitin, β-Chitin, and γ-Chitin Separated from Natural Resources, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 42:3423-3432.

Jayakumar, R., Prabaharan, M., Reis, R.L., Mano, J.F. 2005. Graft copolymerized chitosan present status and applications, Carbohydrate Polymers, 142–158.

Jayakumar, R., Reis, R.L., Mano, J.F. 2006. Chemistry and applications of phosphorylated chitin and chitosan. E-Polymers, No: 035

Jayakumar, R., Reis, R.L., Mano, J.F. 2007a. Synthesis and characterization of pH-sensitive thiol-containing chitosan beads for controlled drug delivery applications. Drug Delivery, 14:9-17.

Jayakumar, R.,Nwe, N., Tokura, S., Tamura, H. 2007b. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. International Journal of Biological Macromolecules, 40:175–181.

Jayakumar, R., Tamura, H. 2008. Synthesis, characterization and thermal properties of chitin-*g*-poly(α-caprolactone) copolymers by using chitin gel, International Journal of Biological Macromolecules, 43:32-36.

Jindal, D.K., Singh, S.K., Kumar, D. 2013. Synthesıs and Characterızatıon of Some Chitin Co-(Acetate/Propionate) Copolymers, International Journal of Pharmacy and Biological Sciences, 3:260-265.

Kim, S. S., Kim, S. J., Moon, Y. D., Lee, Y. M. 1994. Thermal characteristics of chitin and hydroxypropyl chitin, Polymer, 35:3212-3216.

Kim, S. S., Kim, S. H., Lee, Y. M. 1996. Preparation, characterization, and properties of β-chitin and *N*-acetylated β-chitin,Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 34:2367-2374.

Kittur, F. S., Harish Prashanth, K. V., Udaya Sankar, K., Tharanathan, R. N. 2002. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry, Carbohydrate Polymers, 49:185-193.

Koyuncu, S. 2008. Güneş pillerinde elektrolitik olarak görev yapacak iletken polimerlerin sentezi, Doktora Tezi, Çanakkale On sekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.

Kurita, K.,Inoue, M., Harata, M. 2002. Graft copolymerization of methylmethacrylateontomercap to chitin and some properties of theresultinghybridmaterials, Biomacromolecules, 3:147-152.

Lee, Y. M., Kim, S. H., Kim, S. J. 1996. Preparation and characteristics of β-chitin and poly(vinylalcohol) blend, Polymer, 37:5897-5905.

Liu, S., Sun, J. Yu, L., Zhang, C., Bi, J., Zhu, F., Qu, M., Jiang, C., Yang, Q. 2012. Extraction and Characterization of Chitin from the Beetle Holotrichia parallela Motschulsky, Molecules, 17: 4604-4611

Louviier-Hernadez, J. F., Luna-Barcenas, G., Thakur, R., Gupta, R. B. 2005. Formation of chitin nanofibers by supercritical antisolvent. Journal of Biomedical Nanotechnology, 1 (1), 109-114.

Lu, Y., Sun, Q., She, X., Xia, Y., Liu, Y., Li, J., Yang, D. 2013. Fabrication and characterisation of α-chitin nanofibers and highly transparent chitin films by pulsed ultrasonication, Carbohydrate Polymers, 98:1497-1504.

Majtan, J., Bilikova, K., Markovic, O., Grof, J., Kogan, G., Simuth, J. 2007. Isolation and characterization of chitin from bumblebee (Bombus terrestris), International Journal of Biological Macromolecules, 40:237–241.

Muzzarelli, R.A.A. 1977. Chitin, Pergamon Press, Great Britain.

Nogi, M., Kurosaki, F., Yano, H., Takano, M. 2010. Preparation of nanofibrillar carbon from chitin nanofibers, Carbohydrate Polymers, 81:919-924.

Norde, H. 1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance, Journal of Applied Physics, 50:5052-5053.

Ocak, Y.S., Kulakci, M., Kılıçoğlu, T., Turan, R., Akkılıç, K. 2009. Current–voltage and capacitance–voltage characteristics of a Sn/Methylene Blue/p-Si Schottky diode. Synthetic Metals, 159(15): 1603-1607.

Park, I.K., Park, Y.H. 2001. Preparation and Structural Characterization of Water-Soluble O-Hydroxypropyl Chitin Derivatives, Journal of Applied Polymer Science, 80:2624–2632.

Paulino, A.T., Simionato, J.I., Garcia, J.C., Nozaki, J. 2006. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides, Carbohydrate Polymers, 64:98–103.

Ramaprasad, A. T., Rao, V. 2008. Electronic conduction mechanism in chitin-polyaniline blend, Synthetic Metals, 158:1047-1053.

Ramaprasad, A. T., Rao, V. 2010. Chitin-polyaniline blend as humidity sensor, Sensors and Actuators B, 148, 117-125.

Ravi Kumar M.N.V. 2000. A review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers, 46:1-27.

Rhoderick, E.H. 1978. Metal–Semiconductor Contacts, Oxford University Press, Oxford.

Rhoderick, E.H., Williams, R.H. 1988. Metal-Semiconductor Contacts, Claredon Press, Second Edition, Oxford.

Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, syf: 2, 94, 424, 436.

Saçak, M. 2006. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara.

Saito, Y., Kumagai, K., Wada, M., Kuga, S. 2002. Thermally Reversible Hydration of β-Chitin, Biomacromolecules, 3:407-410.

Saravanan, D., Gomathi, T., Sudha, P. N. 2011. Comparative Study of Thermal Stability Using Natural Polymer Blendby Cross Linking, Archives of Applied Science Research, 3:342-350.

Saravanan, D., Hemalatha, R., Sudha, P. N. 2011. Synthesis and characterization of crosslinked chitin/bentonite polymer blend and adsorption studies of Cu (II) and Cr (VI) on chitin, Der Pharma Chemica, 3:406-424.

Saravanan, D., Sudha, P. N. 2012. Enhancement of thermal stability in the presence of crosslinking using natural biopolymer, Elixir Applied Chemistry, 44:7374-7377.

Sarwar, A., Katas, H., Samsudin, N.S., Zin, N.M. 2015. Regioselective Sequential Modification of Chitosan via Azide-Alkyne Click Reaction: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Chitosan Derivatives and Nanoparticles, doi: 10.1371/journal.pone.0123084.

Sashiwa, H., Aiba, S.İ. 2004. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials, Progress in Polymer Science, 29:887-908.

Sato, H., Ohtani, H., Tsuge, S., Aoi, K., Takasu, A., Okada, M. 2000. Characterization of chitin-based polymer hybrids by temperature-programmed analytical pyrolysis techniques. 2. Chitin-*graft*-poly(2-methyl-2-oxazoline)/poly(vinylalcohol) blends, Macromolecules, 33:357-362.

Seoudi, R., Nada, A.M.A. 2007. Molecular structure and dielectric properties studies of chitin and its treated by acid, base and hypochlorite, Carbohydrate Polymers, 68:728–733.

Segal, L., Creely, J., Martin, A., Conrad, C. 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, Textile Research Journal, 29:786–794.

Shigemasa, Y., Usui, H., Morimoto, M., Saimoto, H., Okamoto, Y., Minami, S., Sashiwa, H. 1999. Chemical modification of chitin and chitosan 1: preparation of partially deacetylated chitin derivatives via a ring-opening reaction with cyclic acid anhydrides in lithium chloride/*N*,*N*-dimethylacetamide, Carbohydrate Polymers, 39: 237-243.

Smith, J. 2007. Organic Chemistry, 2nd edition, McGraw-Hill, p472-485.

Stevens, M. P. 1999. Polymer Chemistry, Oxford University Press, New York.

Sugimoto, M., Kawahara, M., Teramoto, Y., Nishio, Y. 2010. Synthesis of acyl chitin derivatives and miscibility characterization of their blends with poly(Ɛ-caprolactone), Carbohydrate Polymers, 79: 948–954

Sukumar, M. 1994. Recent trends in conducting polymers: problems and promises, Indian Journal of Chemistry, 33A:524-539.

Suzuki, K., Saimoto, H., Shigemasa, Y. 1999. Electric resistance of chitosan derivatives, Carbohydrate Polymers, 39:145-150.

Şen, Ö. 2009. Yan dalda furan halkası ve oksim esterleri taşıyan yeni metakrilat monomer ve polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tirkistani, F.A.A. 1998. Thermal analysis of chitosan modified by cyclic oxygenated compounds, Polymer Degradation and Stability, 61:161-164.

Tombak, A., Ocak, Y.S., Asubay, S., Kılıçoğlu, T., Özkahraman, F. 2014. Materials Science in Semiconductor Processing, 24:187-192.

Uzun, İ., Topal, G. 2013. Synthesis and Physicochemical Characterization of Chitin Derivatives, Journal of Chemistry, Article ID: 982638.

Uzun, I., Çelik, Ö. 2015. Physicochemical Characterization and the Comparison of Chitin and Chitin Modified with Maleic Anhydride, Oriental Journal of Chemistry, 31:619-627.

Varma, A.J., Deshpande, S.V., Kennedy, J.F. 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review. Carbohydrate Polymers, 55:77–93.

Vasnev, V. A., Tarasov, A. I., Markova, G. D., Vinogradova, S. V., Garkusha, O. G. 2006. Synthesis and properties of acylated chitin and chitosan derivatives, Carbohydrate Polymers, 64:184-189.

Wan Ngah, W. S., Musa, A. 1998. Adsorption of humic acid onto chitin and chitosan, Journal of Applied Polymer Science, 69:2305-2310.

Wazed Ali, S., Rajendran, S., Joshi, M. 2011. Synthesis and characterization of chitosan and silver loaded chitosan nanoparticles for bioactive polyester, Carbohydrate Polymers 83:438–446

Weiber, A. 2014. Laboratory Assignment Processing & Sample Preparation, Investigation of the Thermal Properties of Polymers, Department of Polymer and Materials Chemistry Polymer Physics.

Williamson, 1994. Macroscale and Microscale Organic Experiments, 2nd edition, DC Heath, Lexington, MA, USA.

Yakuphanoğlu, F. 2007. Electrical Characterization and Interface State Density Properties of the ITO/C_{70}/Au Schottky Diode, J. Phys. Chem. C, 111, 1505-1507.

Yamazaki, S., Takegawa, A., Kaneko, Y., Kadokawa, J.I., Yamagata, M., Ishikawa, M. 2010. High/low temperature operation of electric double layer capacitor utilizing acidic cellulose-chitin hybrid gel electrolyte, Journal of Power Sources, 195:6245-6249.

Yen, M.T., Yang, J.H., Mau, J.L. 2009. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells, Carbohydrate Polymers, 75:15-21.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektas, S. 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:A64, 273s, Ankara.

Zhang, M., Haga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S. 2000. Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (Bombyx mori) pupa exuvia. Int. J. Biol. Macromol. 27: 99–105.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Önder AKSOY

Doğum Yeri: Diyarbakır

Doğum Tarihi: 30.09.1985

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Diyarbakır Fatih Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise) / 1999 – 2003

Lisans: Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği / 2004 – 2009

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2010 – 2012

Doktora: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2012 – 2016

Çalıştığı Kurum:

Diyarbakır Yenişehir Orhan Asena Anadolu Lisesi 2015-

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Önder AKSOY
ÖĞRENCİ NO	12803505
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2015-2016
YARIYIL	☐ Güz ☒Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	☐ Yüksek Lisans ☒ Doktora ☐Tezsiz Yüksek Lisans (Dönem Projesi)
TEZ KONUSU	Yeni Kitin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Diyot Uygulamaları
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	☐Tez Savunma Sınavı Öncesi ☒Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	123
BENZERLİK ORANI	% 11
RAPORLAMA TARİHİ	03/10/2016

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 123 sayfalık kısmına ilişkin, 03/10/2016 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 11 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

☒Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Önder AKSOY
Öğrenci

03/10/2016	03/10/2016
Prof. Dr. İlhan UZUN **Tez Danışmanı**	Prof. Dr. Ömer YAVUZ **Anabilim Dalı Başkanı**