

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANA ZİNCİRİNDE PİROL VE KARBAZOL
GRUPLARI İÇEREN İMİN POLİMERLERİN
SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİN
İNCELENMESİ**

Özde DENİZ İŞ
KİMYA ANABİLİM DALI
Tezin Sunulduğu Tarih: **24.07.2009**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Özde DENİZ İŞ tarafından Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR yönetiminde hazırlanan “ANA ZİNCİRİNDE PİROL VE KARBAZOL GRUPLARI İÇEREN İMİN POLİMERLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Jüri Başkanı

Yar. Doç. Dr. Sema EKİCİ

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Cengiz CANER

Jüri Üyesi

Sıra No: 456

Tez Savunma Tarihi: 24/07/2009

Prof. Dr. Neşet AYDIN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi BAP tarafından 2009/18 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında hem bilimsel hem de manevi yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, araştırmalarım boyunca görüş ve önerilerinden yararlandığım, her konuda fikrine saygı duyduğum, karşılaştığım sıkıntı ve engelleri aşmamı sağlayan, yüksek lisans eğitimimde çok emeği bulunan saygıdeğer danışman hocam aynı zamanda, ÇOMÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı ve Rektör Danışmanı olan Sayın Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmamın başlangıcından sonuna kadar yardımını esirgemeyen, yoğun temposuna rağmen benimle sabırla ve gayretle çalışan, zamanını ayıran Yrd. Doç. Dr. Sermet KOYUNCU ve sevgili eşi Arş. Gör. Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunduğum iki sene boyunca benden güler yüzlerini, yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yaşanan zorlukların üstesinden beraber geldiğimiz, bana özgüven ve cesaret aşılayan, maddi ve manevi her zaman yanımda olan, attığım her adımda beni destekleyen, teşvik eden çok değerli annem Perihan DENİZ'e, güler yüzü ve sınımsız sarılışlarıyla gergin ve zor zamanlarımda beni sakinleştiren, hüznümle hüznlenen, mutluluğumla mutlu olan bir diğer destekçim biricik kardeşim Özgür DENİZ'e ve ruhunu her zaman yanımda hissettiğim, beni uzaklardan seven, koruyan ve destekleyen çok değerli babam merhum Ahmet Yılmaz DENİZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, çalışmalarımın sabırla bitmesini bekleyen, fikirlerime ve isteklerime her zaman saygı duyan sevgili eşim Murat İŞ'e çok teşekkür ederim.

Özde DENİZ İŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PVC	Polivinilklorür
S	Siemens
cm	Santimetre
m	Metre
DB	Değerlik Bandı
İB	İletim Bandı
E_g	Optik bant boşluğu
E_g'	Elektrokimyasal bant boşluğu
eV	Elektron Volt
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	En düşük enerjili boş orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
kcal	Kilo kalori
e	Elektron
AsF ₃	Arseniktriflorür
PF ₃	Fosfortriflorür
I	İyot
FeCl ₃	Demir (III) klorür
Na ⁺ Npt ⁻	Sodyum Naftalid
poli	π -konjuge polimer
n	Mer sayısı
x	Yük miktarı
sol'n	Çözelti
elek'd	Elektrot
Li	Lityum
BF ₄ ⁻	Tetrafloroborat
σ	Mott sıçrama modeline göre iletkenlik
T	Sıcaklık
σ_0 ve T_0	Mott sıçrama modelinde sırasıyla iletkenlik ve sıcaklık sabitleri
γ	Bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir.

HCl	Hidroklorik asit
THF	Tetrahidrofur
Mg	Magnezyum
M_w	Ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığı
M_n	Sayıca ortalama moleköl ağırlığı
HI	Heterojenlik İndeksi
Pt	Platin
IR	Kızılötesi
UV	Ultraviyole
nm	Nanometre
E	Enerji
J	Joule
h	Plank sabiti
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
$E_{on(ind.)}$	Döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
$E_{on(yük.)}$	Döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini
F_c	Ferrosen
FET	Alan Etkili Transistörler (Field Effect Transistor)
LED	Işık Yayan Diot (Light Emitting Diode)
PTh	Politiyofen
PPy	Polipirol
PEO	Poli Etilen Oksit
LEEC	Işık Yayıcı Elektrokimyasal Piller (Light Emitting Electrochemical Cell)
TiO_2	Titanyumdioksit
NO	Azotmonooksit
NO_2	Azotdioksit
CO	Karbonmonooksit
V	Volt
$AlCl_3$	Alüminyumklorür

CuCl ₂	Bakır (II) klorür
Na ₂ S	Sodyum sülfür
PVK	Polivinilkarbazol
NVK	N-vinilkarbazol
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
BEDOT- NC ₂₀ H ₄₁ Cz	3,6-bis(2-(3,4-etilen-dioksi)ienil)-N-eikosilkarbazol
NLO	Doğrusal olmayan optik özellik (Non-Linear Optical)
AIBN	Azobisisobütironitril
DCZB	1,2-trans-bis(9H-karbazol-9-il)siklobütan
TNF	2,4,7- trinitrofloren
Ni	Nikel
Br	Brom
TBATFB	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
N ₂ H ₅ OH	Hidrozinium hidroksit
CH ₃ COOH	Asetik asit
DMF	N,N-dimetilformamit
MeOH	Metanol
CHCl ₃	Kloroform
CH ₃ CN	Asetonitril
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen
C ₆ H ₆	Benzen
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
EtOH	Etanol
CCl ₄	Karbontetraklorür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
CH ₃ COCH ₃	Aseton
KOH	Potasyum hidroksit
Cu (NO ₃) ₂ x 2,5 H ₂ O	Bakır(II)nitrat hemipentahidrat
Pd/C	Paladyum/aktif karbon
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (Fourier Transform Spectroscopy)
CHCl ₃ -d	dötero-kloroform

DMSO-d ₆	dötero-dimetilsülfoksit
¹ H- NMR	Hidrojen-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
W _{max} T	Maksimum kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık
T ₂₀	%20 kütle kaybının olduğu sıcaklık
T ₅₀	%50 kütle kaybının olduğu sıcaklık
T _{on}	İlk bozunma sıcaklığı
SEC	Büyükölçü Ayırma Kromatografisi (Size Exclusion Chromatography)
CV	Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
PDI	Molekül ağırlık dağılımı veya heterojenlik indeksi (Polydispersity Index)
RID	Refraktif İndeks Dedektör
mL/dak	Mililitre/dakika
DMF	Dimetilformamit
UV-Vis	Mor-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi
TBAPF ₆	Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat
mV/sn	Milivolt/saniye
ITO	İndiyum kalay oksit
M	Molar
9-NAK	9-N-Alkilkarbazol
3,6-DN-9-NAK	3,6-Dinitro-9-N-alkilkarbazol
3,6-DA-9-NAK	3,6-Diamino-9-N-alkilkarbazol
PK-1	9-Etil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-karbazol-3,6-diaminin
PK-2	9-Desil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-karbazol-3,6-diaminin
Poli- PK-1	Polimer PK-1
Poli- PK-2	Polimer PK-2
CH ₃ CN	Asetonitril
HTM	Boşluk Aktarım Malzemesi (Hole Transport Material)

ÖZET

ANA ZİNCİRİNDE PİROL VE KARBAZOL GRUPLARI İÇEREN İMİN POLİMERLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Özde DENİZ İŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

24 Temmuz 2009, 86 s.

Ana Zincirinde Pirol ve Karbazol Grupları İçeren İmin Polimerlerin Sentezi ve Bazı
Özelliklerin İncelenmesi

Bu çalışmada imin bağıyla bağlanmış pirol-karbazol-pirol monomerleri 4 adımda sentezlenmiştir. Bu monomerler hem $FeCl_3$ varlığında kimyasal olarak hem de elektrokimyasal olarak oksidatif yöntemle polimerleştirilmişlerdir. UV-Vis, FT-IR, 1H ve ^{13}C NMR teknikleri yapısal karakterizasyon için kullanırken, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve molekül ağırlık dağılımları (PDI) büyüklükçe ağırlık kromatografisi (SEC) ile belirlenmiştir. Bu polimerlerin ısıl kararlılıklarına termogravimetrik analiz (TGA) yoluyla karar verilmiştir. En yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) enerji seviyeleri, buna bağlı olarak elektrokimyasal (E_g') ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla döngüsel voltametri (CV) ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ölçümlerinin sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler değişen voltaj altında iletken polimerlerin optik özelliklerindeki değişimlere karşı ölçülmüştür. Uygulanan potansiyel ile turuncu renkten mavi renge dönüşüm olmuştur. Polimerlerin iletkenlikleri 4 nokta prob tekniği ile tayin edilmiştir. İletkenliğin iyot ile doplamayla arttığı gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: İletken Polimerler, Karbazol, Pirol

ABSTRACT

SYNTHESIS OF IMINE POLYMERS CONTAINING CARBAZOLE AND PYRROLE UNITS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES

Özde DENİZ İŞ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

24 July 2009, 86 p.

Synthesis of Imine Polymers Containing Carbazole and Pyrrole Units and Investigation of Some Properties

In this study, pyrrole-carbazole-pyrrole monomers coupled imine bond were synthesized in four steps. These monomers were polymerized by both chemically oxidative in the presence of FeCl_3 and electrochemically oxidative process. While UV-Vis, FT-IR, ^1H - and ^{13}C NMR techniques were used for the structural characterization, the number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values were determined by size exclusion chromatography (SEC). Thermal stabilities of these polymers were determined via thermogravimetric analysis (TGA). The highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels, electrochemical (E_g') and optical (E_g) band gap values were calculated by using the results of cyclic voltammetry (CV) and UV-Vis absorption spectroscopy measurements, respectively. Spectroelectrochemical measurements were carried out against the changes in the optical properties of conducting polymers upon voltage changed. Also the orange color of film changed to blue color with applied potential. Conductivity of these polymers were determined by using four point probe techniques. The conductivities were observed to be increased by iodine doping.

Keywords: Conductive Polymers, Carbazole, Pyrrole.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
İÇERİK	xi
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
1.1. İletken Polimerler	2
1.2. İletkenlik	3
1.3. İletken Polimerlerin Yapısal Özellikleri	5
1.4. İletkenlik Mekanizması	6
1.4.1. Yük Taşıyıcılar	6
1.4.2. Doplama	7
1.4.3. Sıçrama (Hopping)	10
1.5. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	11
1.5.1. Kimyasal Polimerizasyon	12
1.5.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	13
1.6. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri	16
1.7. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	19
1.8. İletken Olarak Kullanılan Bazı Polimerler	22
1.8.1. Poliasetilen	22
1.8.2. Polianilin	23
1.8.3. Politiyofen	23
1.8.4. Poli (p-fenilen)	23
1.8.5. Poli(p-fenilen sülfür)	24
1.8.6. Pirol İçeren Polimerler	24
1.8.7. Poliiminler	25
1.8.8. N-Vinil Karbazol İçeren Polimerler	26
1.9. PVK'nın Elde Edilme Yöntemleri	28

1.9.1. Serbest Radikal Polimerizasyon ile PVK Eldesi	28
1.9.2. Katyonik Polimerizasyon ile PVK Eldesi	28
1.9.3. Yük Transfer Polimerizasyonu ile PVK Eldesi	29
1.9.4. Katı Hal Polimerizasyonu ile PVK Eldesi	30
1.10. PVK'nın Özellikleri	30
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	32
2.1. PVK'nın Kimyasal Modifikasyonları ile İlgili Çalışmalar	32
2.2. Karbazol Grubu Bulunduran Diğer Polimerler	34
2.3. Karbazol İçeren Konjuge Polimerler	41
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM	47
3. 1. Kullanılan Malzemeler	47
3. 2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri	47
3. 2. 1. Fourier Dönüştürümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	47
3. 2. 2. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektroskopisi	47
3. 2. 3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	47
3. 2. 4. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC)	48
3. 2. 5. Mor-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)	48
3. 2. 6. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi	48
3. 2. 7. Potansiyostat-“Diyot Array” Dedektörlü UV-Vis- Spektrofotometre Sistemi	49
3. 3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	50
3. 3. 1. 9-N-Alkil Karbazol Bileşiklerinin Sentezi (9-NAK)	50
3. 3. 2. 3,6-Dinitro-9H-N-Alkil Karbazolün Sentezi	51
3. 3. 3. 3,6-Diamino-9H-N-Alkil Karbazolün Sentezi	52
3.3.4. 9-Alkil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-karbazol-3,6- diaminin Sentezi	53
3.3.5. 9-Desil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-karbazol-3,6- diaminin Kimyasal Polimerizasyonu	53
3.3.6. 9-Etil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-karbazol-3,6-diaminin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	55
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	56
4.1. PK Polimerlerinin ve Çıkış Bileşiklerinin Yapısal Karakterizasyonu	56

4.2. Sentezlenen Polimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri ...	61
4.3. Sentezlenen Polimerlerin Spektroelektrokimyasal Davranışları, Elektrokromik Özellikleri	67
4.4. Sentezlenen Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri	68
4.5. Sentezlenen Polimerlerin Termal Bozunma Verileri	70
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	74
Ekler	I
Çizelge Listesi	XI
Şekil Listesi	XII
Özgeçmiş	XIV

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimerler, uzun zincirli moleküller olup makromolekül olarak da bilinmektedirler. Monomer denen çok sayıda daha basit birimlerin birbirine eklenmesiyle oluşan polimerler organik veya inorganik yapıda olabilirler. Polietilen, polistiren, selüloz, linyit, proteinler veya nükleik asitler organik polimerlere örnek olarak verilirken elmas, kuartz gibi bazı polimerler de inorganik polimerlere örnek olarak verilebilirler.

Eski çağda insanoğlu farkına varmasa da her zaman polimerik malzemeler insan yaşamının bir parçası olmuştur ve insanoğlu bu tür malzemeleri geliştirme teknikleri üzerine çalışmıştır. Örneğin hayvan postlarının işlenerek giyecek olarak kullanılması, bitkilerden boya ve tutkal üretimi gibi birçok süreç insan hayatına doğal yollardan girmiştir. Organik kimyanın geçmişi 1700'lü yıllara dayanmasına rağmen, polimer bilimi son 80 yıldan beri bilinmektedir. Polimerik malzemelerin gelişimi dört evreye dayanmaktadır (Ranby, 1993). 1950'lere kadar gelişen birinci jenerasyon ticari polimerler olarak da bilinen polistiren, polivinilklorür (PVC), poliakrilatlar, polimetakrilatlar, ilk sentetik fiberler, alifatik poliamitler vb. gibi basit plastiklerdir. 1950-1965 arasında gerçekleşen ikinci evrede yüksek yoğunluklu polietilen, izotaktik polipropilen, polikarbonatlar ve doğrusal poliester fiberler ve filmler gibi özelliği geliştirilmiş yapı malzemeleri keşfedilmiştir. Bu malzemeler birinci evredeki malzemelere nazaran daha yüksek yumuşama sıcaklığına ve mekanik dayanıma sahiptirler. 1965'den sonraki dönemde keşfedilen polimerik malzemeler ise karmaşık kimyasal yapıda yüksek mekanik dayanıma sahip, çok yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığı olan ve ticari olarak da yaşamımıza girmiş teflon, yapay kauçuk ve epoksi reçineleridir.

Polimerik malzemeler konusunda en büyük atılım 4. kuşak polimerler olarak bilinen polimerlerin iletken malzeme olarak kullanılabileceğinin bulunmasıyla atılmıştır. Polimerler, eskiden beri yalıtkan olarak kullanılan malzemeler olarak bilinirdi. Yıllardır elektrik tellerini polimerik malzemelerle yani plastiklerle sararak elektrik akımından korunmak için kullandığımız malzemelerin, elektrik akımını iletilebileceğinin bulunuşu şüphesiz birçok bilim adamı tarafından yüzyılın en büyük keşfi olarak görülmektedir.

1.1. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillenmezler. Korozyon olayı da metaller için önemli bir başka sorundur.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne katılan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözün iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Bu iki yöntem polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımlarla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeyde kalır.

Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimer yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

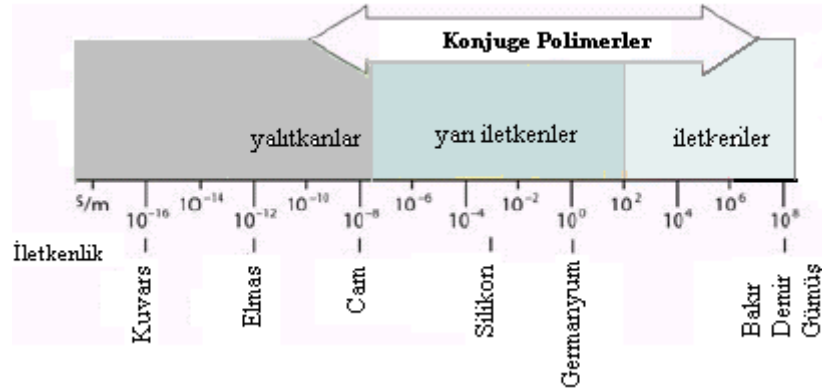
Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. H. Shirakawa, 1974 te, Zeigler-Natta katalizörü kullanılarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharına tutularak yükseltgendiğinden iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı kimya Nobel ödülünü almışlardır (Saçak, 2002).

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli (N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tuzları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılır.

Son yıllarda iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama ve dop etme (doplama), dopant, andoplama veya andop etme (undoplama), hoping (hopping) gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır.

1.2. İletkenlik

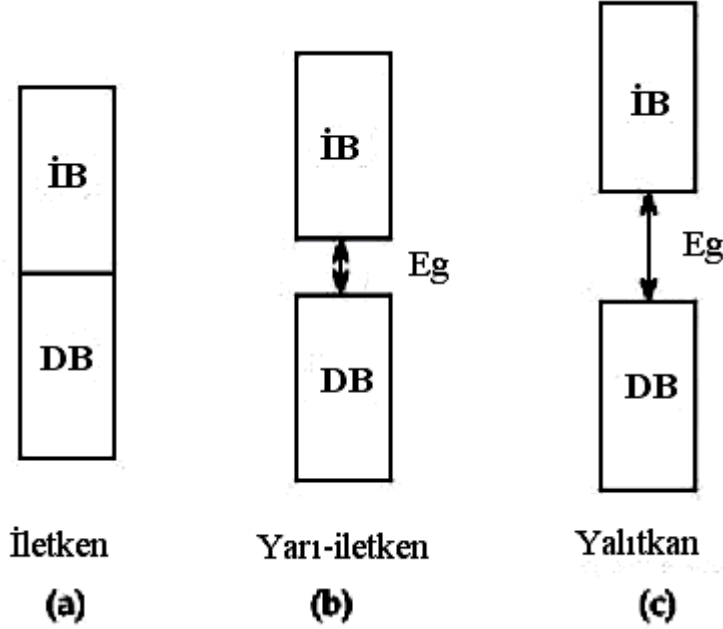
Elektrik akımı elektronik veya iyonik olarak iletilir. Elektrik akımının elektronlar yardımıyla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik denilmektedir. İletkenliğin birimi S/cm dir. İletkenliğin sayısal değerlerine göre maddeler yalıtkan, yarı iletken ve iletken (metal) olarak sınıflandırılabilirler. Şekil 1.1’de bu sınıflamaya göre bazı malzemelerin S/m olarak iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 1.1. Bakırdan kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.

Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik bant teorisi yardımı ile açıklanmaktadır. Bu teoride esas olan dolu bant (değerlik elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant (iletim bandı) arasındaki enerji farkıdır. Bu enerji farkının büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banda geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi, maddede

iletkenliği meydana getirir. Elektronların dolu banttı boş banda geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özelliği gösterirler (Şekil 1.2).



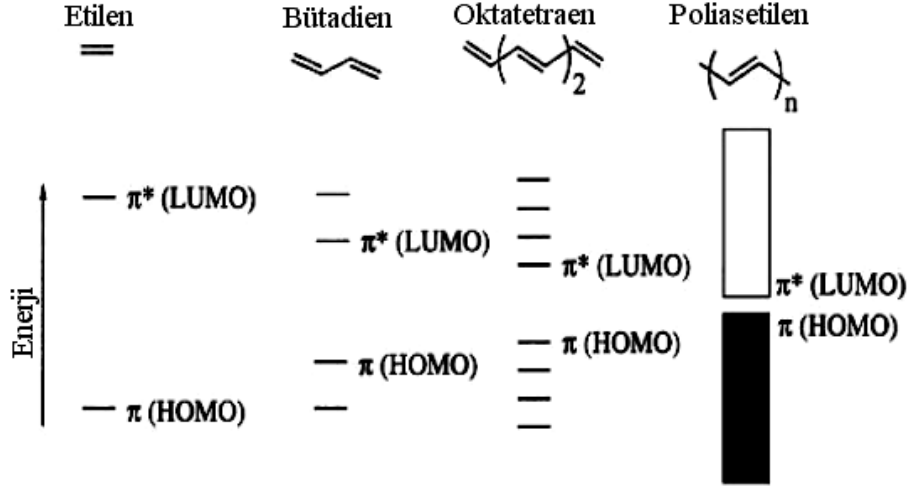
Şekil 1.2. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı.

Bu teoride, en düşük enerjili boş bant iletim bandı (İB) ve en yüksek enerjili dolu bant da değerlik bandı (DB) olarak isimlendirilir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı bant boşluğu (E_g) değerini verir (Reynolds ve Skotheim, 1998). Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile boş iletim bandı arasındaki boşluğun az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır. İletkenlerde bu boşluk hemen hemen sıfırdır. Yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı (bant boşluğu) büyüktür. Bu fark elektron geçişini engelleyecek ölçüdedir. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik söz konusu değildir. Yarı-iletkenlerde ise, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı elektronların geçebileceği ölçüde olan 1 – 4 eV arasındadır. Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşı gelir (Blasse ve Gräbmaier, 1994), bu nedenle bu tür malzemeler genellikle renklidir.

Bütün iletken polimerlerin polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içerdiği saptanmıştır. Ancak polimerik malzemenin iletkenlik gösterebilmesi için sadece konjugasyon yeterli değildir. Konjugasyona ek olarak, elektronca zengin ya da fakir

yük taşıyıcılarının polimere ilave edilmesi gerekir. Bu işlem daha sonra bahsedilecek olan doplama işlemi ile yapılır.

Konjuge polimerlerin bant yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur ve konjugasyon arttıkça HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkları azalacağından iletkenlik de artar. Bu durum, şekil 1.3’de gösterilmektedir.



Şekil 1.3. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.

1.3. İletken Polimerlerin Yapısal Özellikleri

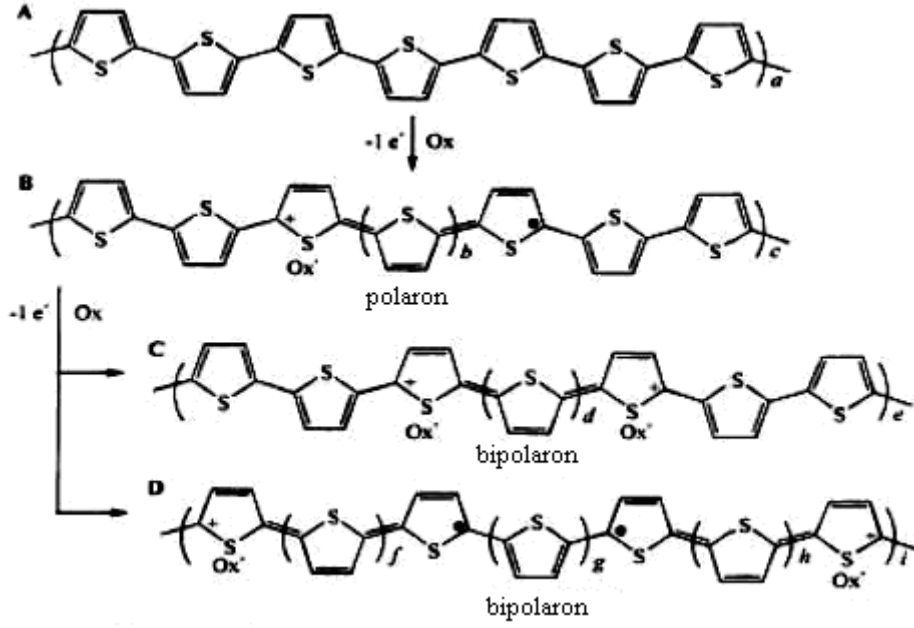
Bütün konjuge polimerlerin yapısı aynı özelliğe sahiptir. Polimer ana iskeleti boyunca her atom, polimer zincirindeki atomları bir arada tutan σ bağlarından daha zayıf olan π bağı ile bağlıdır. Polisilanlar bunların dışında kalan dikkate değer istisna polimerler olup, bunlar tek-bağlı π sistemleri boyunca konjuge olmuşlardır. Bu konjuge sistemlerde π bağları bütün atomlar boyunca delokalize olabilirler.

C-C tek bağları, konjuge bir sistemin parçası olarak oda sıcaklığında bile kendi etrafında dönebilirler. Gaz fazı hesaplamaları bir tek bağı dönme potansiyelinin yaklaşık olarak poliasetilende 6 kcal/mol ve politiyofende 3 kcal/mol olduğunu göstermektedir (Bredas ve Heeger, 1990). Bir konjuge olmuş zincirde en düşük optiksel absorpsiyon enerjisi tipik olarak bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçisinden meydana gelir. Bir polimerde konjuge çift bağlar ne kadar çok ise bu absorpsiyonun enerjisi o kadar düşük olacaktır. Sonuçta, zincirin bükülmesi konjugasyon miktarını azaltacak ve enerji miktarını artırarak, bu absorpsiyonda mavi kaymaya neden olacaktır (Rughooputh ve ark., 1987; Inganas ve ark., 1988; Yoshino ve ark., 1988).

1.4. İletkenlik Mekanizması**1.4.1. Yük taşıyıcılar**

Konjüğe polimerlerin iletkenlik mekanizmasının temeli, konjüğe polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketine dayanır. Yük taşıyıcılar, ya pozitif (p-tipi) ya da negatif (n-tipi) olmak üzere sırasıyla polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar. n-tipi ve p-tipi taşıyıcılar aynı işlevi görmesine rağmen, aşağıda politiyofenin p-tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklanmıştır.

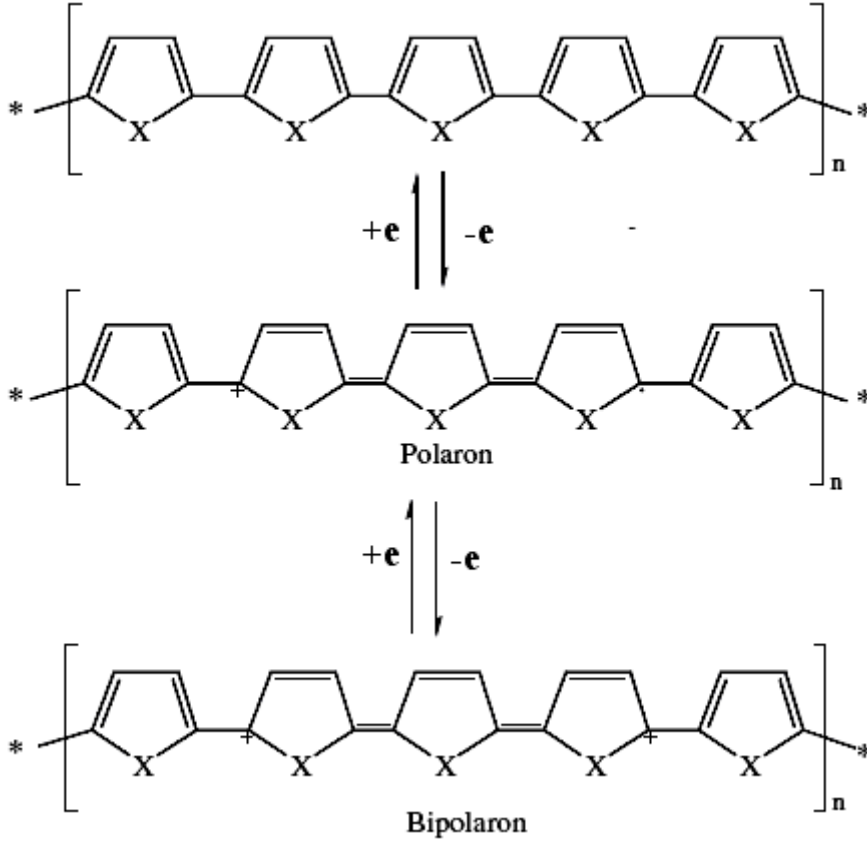
Politiyofen; aromatik ve quidoinal yapı olmak üzere iki mezomerik yapıya sahiptir (Chance ve ark., 1984). Politiyofende yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler oluşur (Şekil 1.4 A) (Janssen ve ark., 1998). Politiyofen polimer zinciri yükseltgendiğinde (p-tipi doplama) (Şekil 1.4 B), elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur (Şekil 1.4 C). Elektronötralliğin sürdürülmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difuze olur. Polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak (Şekil 1.4 D) polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğunu daraltırlar. Benzer durum polimer indirgendiğinde de (n-tipi doplama) gerçekleşir ancak burada enerji düzeyleri, iletkenlik bandının altındadır (Baudouin ve ark., 1989). Hem polaronlar hem de bipolaronlar, bir elektrik alanda polimer zinciri boyunca hareket edebilirler ve bu nedenle elektriksel iletkenlik sağlanır.



Şekil 1.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile doplama sonucu politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler.

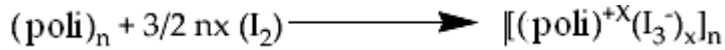
1.4.2. Doplama

Bir konjüge polimerin elektriksel iletkenliği, yalıtkan veya yarı iletkenlik değerlerinden ($10^{-10} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), metalik iletkenlik değerlerine ($1 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) kadar artırılabilir. Polimerin elektriksel iletkenliğinin artırılması, doplama olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile gerçekleşir. Yani, bir indirgenen polimere veya bir polimerden yükseltgene elektron ilavesi (redoks yöntemi) sonucu doplama işlemi gerçekleşir (MacDiarmid ve Heeger, 1979; Kanatzidis, 1990). Doplama işlemi, genellikle polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirmeyen, tersinir bir işlemdir (Şekil 1.5). İletken polimerler ya kimyasal ya da elektrokimyasal yolla doplanırlar. Kimyasal yolla doplama, uygun bir yükseltgen veya indirgenin polimerleşme reaksiyonu sonucu meydana gelir. Elektrokimyasal yolla doplama ise polimer filminin bir çözelti içinde, uygun potansiyele taranması ile yapılır (MacDiarmid, 2001).

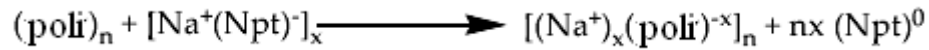


Şekil 1.5. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doplama işlemi.

Kimyasal doplama ya AsF_3 , PF_3 veya I_2 gibi gazların reaksiyonu ile ya da FeCl_3 ' ün sulu çözeltisi içinde gerçekleştirilir. Bu tür doplama p-doplama veya n-doplama şeklinde olabilir. p-doplamaya örnek olarak bir polimerin I_2 ile yükseltgenmesi:



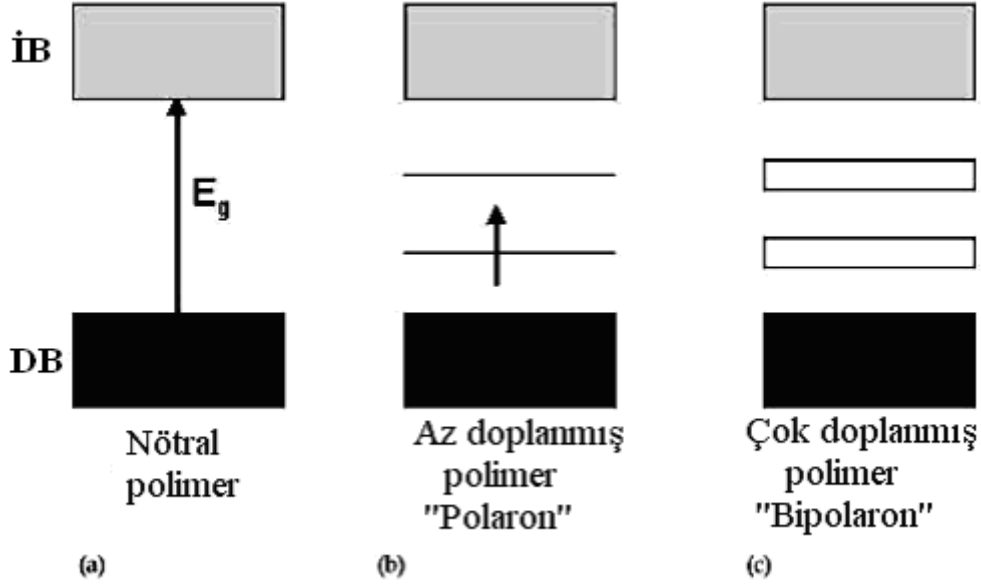
n-doplamaya ise bir polimerin tetrahidrofuran çözeltisi içinde sodyum naftalid (Na^+Npt^-) ile doplanması,



örnek verilebilir.

Bu örneklerde poli, bir π -konjüge polimeri; n, mer sayısını ve x, polimer zincirinden karşıt iyonlara transfer olan yük miktarını göstermektedir.

Doplama düzeyinin ayarlanması ile polimerin doplanmamış (yalıtkan veya yarı-iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki ara haller de kolaylıkla gözlenebilir (Şekil 1.6).

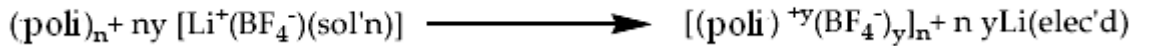


Şekil 1.6. a) doplanmamış b) az doplanmış ve c) çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri.

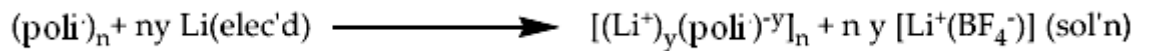
Elektrokimyasal doplama, doplama yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yoldur. Elektrokimyasal doplama işleminde, elektrot, konjüge polimerden elektron alır veya polimere elektron verir ve aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difüze olurlar (MacDiarmid ve Heeger, 1979).

Elektrokimyasal doplama da p- ve n- doplama şekillerinde yapılabilir.

p-doplamaya,

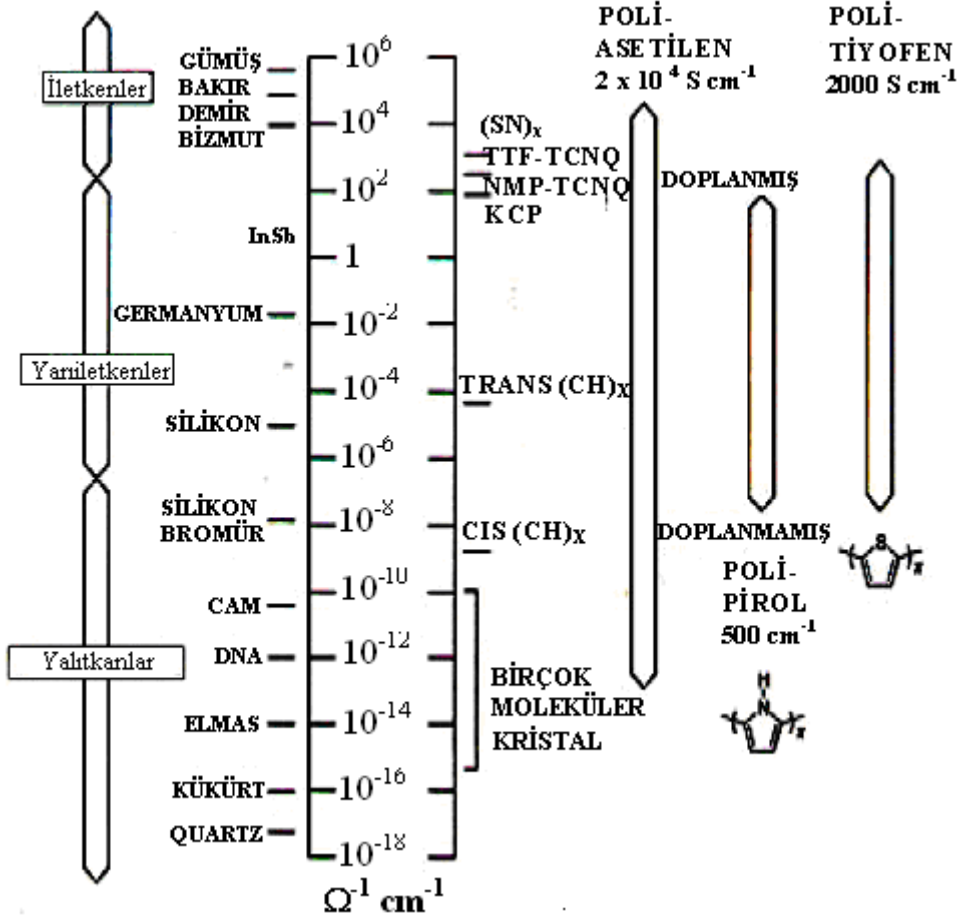


n-doplamaya,



örnekleri verilebilir. Burada sol'n, çözelti ve elek'd, elektrodu simgelemektedir.

Şekil 1.7 de iletken polimerlerin iletkenlik aralıkları ve diğer malzemelerle kıyaslanmaları gösterilmiştir. Doplama ile meydana gelen çeşitli değişikliklerin büyüklüğü, elektrokimyasal doplama işleminde uygulanan potansiyel ile kontrol edilebilir (Nalwa, 1997).

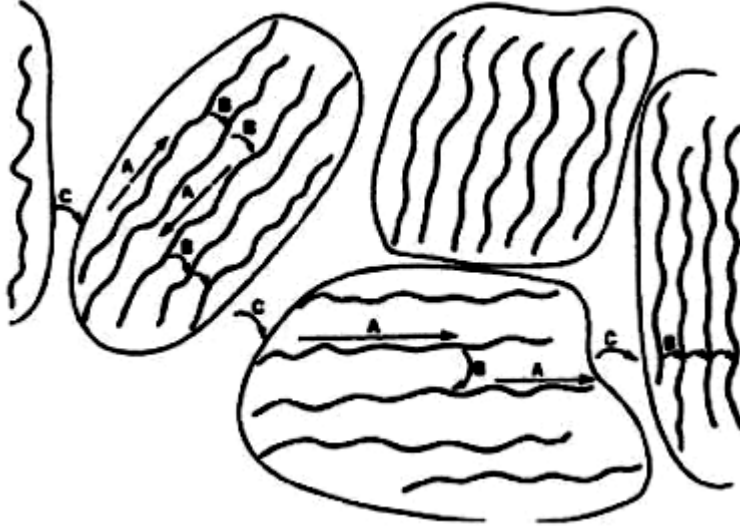


Şekil 1.7. Bazı iletken, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri.

1.4.3. Sıçrama (Hopping)

İletken polimerlerin, iletkenlik mekanizmasını anlamak ve karakterize etmek uzun zaman almıştır. İletkenliğin açıklanmasının zor olmasının en büyük nedeni, yük taşıyıcılarının hareketidir. Doplama işleminde potansiyel yük taşıyıcıları meydana gelir ancak onların iletkenliğe katkı sağlaması için hareketli olmaları zorunludur.

Elektriksel yüklerin zincir boyunca hareketi, ya zincir içi (aynı zincir boyunca) taşınma (Şekil 1.8 A) ya da bir zincirden diğerine sıçrama yolu ile taşınma (zincirler arası) şeklinde olabilir (Şekil 1.8 B). Zincir içi taşınma polimerin konjügasyon derecesine bağlı iken, zincirler arası taşınma polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincirin konjüge kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelir (Şekil 1.8 C).



Şekil 1.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi (A: Zincir üzerinde yükün taşınması B: Zincir arasında yükün taşınması C: Partiküller arası yükün taşınması).

Bu nedenle, yüklerin tüm hareketleri, zincir içi, zincirler arası ve partikül arası hareketler olarak sıralanabilir. Polimer ağı içindeki hareketlilik bu üç parametreden oluşur. Yani, hareket, μ , ve buna bağlı iletkenlik, hem mikroskobik (zincir içi ve zincirler arası) ve hem de makroskopik (partikül içi) değerlerle belirlenir.

İletkenlik mekanizmasını açıklayan çeşitli sıçrama modelleri ortaya konmuştur. Bunlardan Mott sıçrama modelinde amorf yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği,

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)]^\gamma$$

formülü ile verilmektedir. Burada, σ_0 ve T_0 sabitler ve γ bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir.

1.5. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

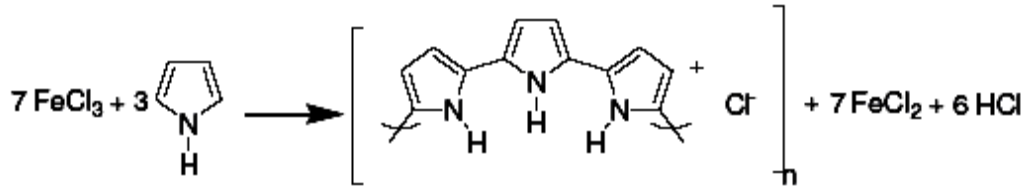
İletken polimerlerin sentezinde en önemli nokta yapıdaki π -elektron konjügasyonunun artırılmasıdır. İletken polimerler, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilirler. Kimyasal olarak, katılma polimerizasyonu veya kondenzasyon polimerizasyonu ile yalıtkan olarak elde edilen polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle doplanarak iletken hale getirilirler. Elektrokimyasal yöntemde ise, polimerler, yükseltgenmiş hallerinde, iletken olarak elde edilir. Bu yöntemin kimyasal yöntemle göre

üstünlüğü polimer filmlerinin kalınlık ve morfolojisinin kontrol edilebilmesidir (Kossmehl ve Schopf, 1997).

1.5.1. Kimyasal Polimerizasyon

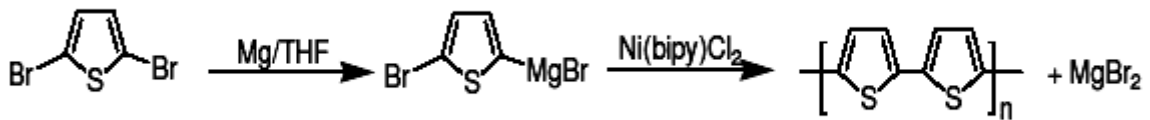
İletken polimerler, yani doplanmaya bağlı olarak iletken özellik gösteren polimerler, iki yöntem ile sentezlenebilirler: (1) FeCl_3 veya diğer geçiş metal klorürleri varlığında monomerin yükseltgenmesi (2) 2,5-dihaloheterohalkalı bileşiklerin nikel katalizli Grignard bağlanması ile gerçekleştirilir (McCullough, 1998).

Katılma polimerizasyonu, polimerizasyon ortamında serbest radikal veya iyonların oluşturulması ile başlar ve zincir büyümesi yine bu radikal veya iyonlar üzerinden devam eder. Başlatıcılar ise polimerizasyon ortamındaki bir yükseltgeyici ajan tarafından (genellikle FeCl_3) üretilir. Şekil 1.9'da pirolün, FeCl_3 ile polimerleştirilmesine ilişkin reaksiyon denklemi verilmiştir ($[\text{FeCl}_3:\text{Pirol}]$ molar oranı=2:3) (Teasdale ve ark., 2003).



Şekil 1.9. Pirolün FeCl_3 varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu.

Politiyofenin, kontrollü kimyasal sentezi, metal katalizli bağlanma 2,5-dibromotiyofen ile yapılır (Şekil 1.10). Dibromotiyofen, THF içinde Mg ile aktive edilir ve aktive edilmiş tiyofen birimleri bir metal kompleks katalizörlüğünde (örneğin $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$), 2 ya da 5 konumlarından birbirlerine katılarak, polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu yöntemin en büyük avantajı politiyofenin kondenzasyon reaksiyonu sonunda istenmeyen 2,3' ve 2,4' bağlanmaları olmadan elde edilmesidir. Bu yöntemde, çapraz bağ oranı düşük ve heterojenlik indeksi (M_w/M_n) 1' e yakın olduğundan, hem çözünürlüğü yüksek hem de kararlı polimerler elde edilebilir (Malinauskas, 2001).



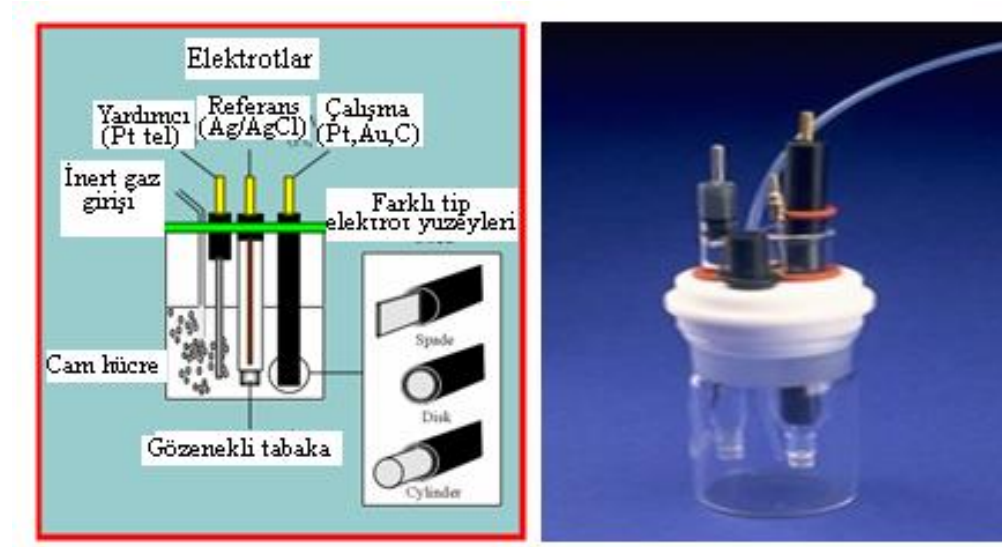
Şekil 1.10. Tiyofenin metal katalizli kimyasal polimerizasyonu.

İletken polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal yöntemler, düşük maliyet, hız ve elektrotlardan ileri gelen sınırlamalardan bağımsız olma gibi bazı avantajlara sahip olsalar da, bu yöntemlerin doğasından ileri gelen bazı dezavantajları vardır. Çünkü polimer yükseltgenmiş halinde nötral haline göre daha serttir ve yükseltgenmiş haldeki polimer zincirleri polimerizasyonun orta safhasında çökerek sorun yaratabilirler. Ayrıca bu tür polimerizasyonda güçlü yükseltgeyici ajanların kullanılmasından ötürü aşırı yükseltgenme ve düzensiz zincir istiflenmesi meydana gelebilir (Shacklette ve ark., 1982).

1.5.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonda, polimerizasyonu başlatacak aktif türler, elektrotlar üzerinde ilerleyen tepkimelerden sağlanır. Pirol, tiyofen, anilin, furan gibi monomerler veya bunların ko-monomerleri elektrokimyasal yöntemle polimerleşmeye yatkındırlar.

Elektrokimyasal polimerizasyon, genellikle elektrot yüzeyinde elektroaktif polimer filmleri hazırlanarak yapılır. Bu yöntemde; kullanılan hücre içinde üçlü elektrot (çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar) sistemi, monomer çözeltisi ve elektrolit bulunur (Şekil 1.11).

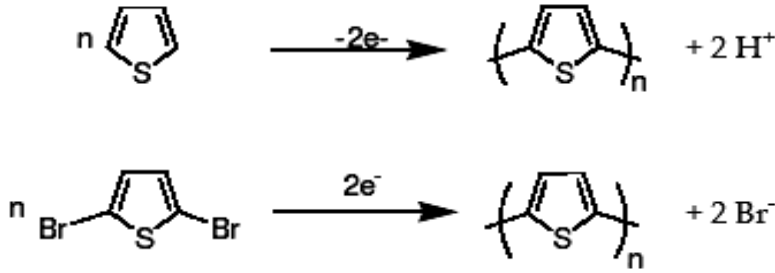


Şekil 1.11. Elektrokimyasal hücre.

Elektrokimyasal polimerizasyon genelde sabit potansiyel veya sabit akım altında yapılır. Laboratuvar çalışmalarında elektroliz hücresi denilen üzerinde elektrotların yerleştirilebileceği uygun yerlerin bulunduğu iki bölmeli cam kaplar kullanılır. Sabit

potansiyel elektrolizinde önce monomerin dönüşümlü voltamogramı alınarak yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli belirlenir, elektrokimyasal polimerizasyon bu potansiyelde uygulanır. Çözücü ve destek elektrolit gibi polimerizasyon ortamında bulunan maddelerin, uygulanan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullarda polimerizasyon doğrudan monomerin anot veya katotta vereceği tepkimeler üzerinden kontrollü bir şekilde başlar.

Poli(heterohalkalı)dan tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu, aşağıda gösterildiği gibi anodik veya katodik yol ile yapılabilir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Politiyofenin elektrokimyasal yolla sentezi.

Elektroindirgenme yönteminin en büyük dezavantajı, polimerin yalıtkan formunda elde edilmesidir ki bu durum, elektrodun pasifleşmesine yol açar ve polimer filminin elektrot yüzeyinde birikerek kalınlaşmasını sınırlar (Reynolds ve ark., 2006).

Pirol, tiyofen, furan gibi heteroatom içeren aromatik bileşiklerin elektrokimyasal polimerizasyonu, tekrarlanan anodik taramalar ile kolaylıkla yükseltgenerek bir ITO/cam çalışma elektrodu yüzeyine elektroaktif polimer filmi şeklinde kaplanarak oluştuğu gözlenmiştir (Wagner ve ark., 2002). Heterosiklik monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması, monomerlerin oksidasyon potansiyellerine bağlıdır. Wagner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tiyofen-imin türevlerinin yüksek yükseltgenme potansiyeline ($\approx 1,6$ eV) sahip olmalarından dolayı tiyofen veya pirol gibi bir ko-monomer varlığında polimerleşebildiği; pirol-imin bileşiklerinin ise düşük bir yükseltgenme potansiyeline (Ag/Ag^+ elektroda karşı $\approx 0,8$ eV) sahip olduklarından elektrokimyasal yöntemle herhangi bir ko-monomere ihtiyaç duymadan kolayca polimerleşebildikleri anlaşılmıştır.

Elektroyükseltgenme ile sentezlenmiş polimerler, genellikle, kimyasal veya elektroindirgenme yolu ile sentezlenmiş polimerlere göre daha iyi özellikler gösterirler.

Yükseltgenme elektropolimerizasyonu yönteminin avantajları arasında (Roncali, 1992; Chan ve Ng, 1998):

- (i) Yüksek elektro-aktifliğe sahip iletken polimerlerin, bir elektrot yüzeyinde kolayca oluşturulması,
- (ii) Uygulanan potansiyel, polimerleşme zamanı ve tarama hızı yardımıyla film kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliğinin kolayca kontrol edilebilmesi,
- (iii) Polimerizasyon yönteminin ve elektrokimyasal/spektroskopik tekniklerle iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinin ‘‘in situ’’ yolla yapılmasına olanak sağlaması gösterilebilir.

İletken polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenmesindeki avantaj ve dezavantajları çizelge 1.1 de verilmektedir (Guimarda ve ark., 2007).

Çizelge 1.1. Elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonun avantaj ve dezavantajları

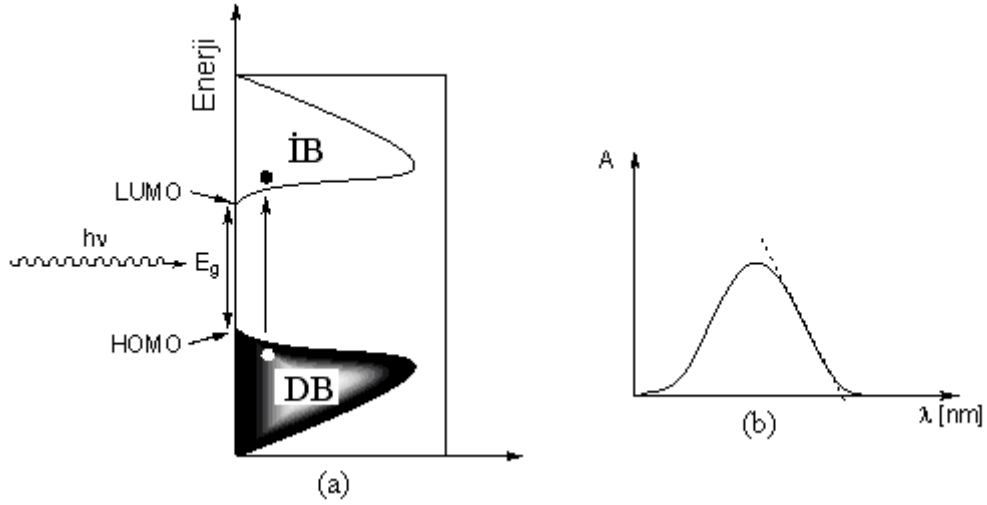
Polimerizasyon Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal polimerizasyon	Büyük miktarlarda polimer sentezi mümkündür. Polimer üzerine modifiye gruplar takmak mümkündür.	Direk ince film yüzeyine sentezi mümkün değildir. Sentez prosedürü karışık ve safsızlıklardan kurtulmak zordur.
Elektrokimyasal Polimerizasyon	Direk ince film olarak sentezi mümkündür. Sentez prosedürü basit ve kolaydır. Hem polimer sentezi hem de doplama işlemi sentez sırasında gerçekleşir. Uygulanan potansiyel, polimerleşme zamanı ve tarama hızı yardımıyla film kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği kolayca kontrol edilebilir.	Elektrot yüzeyinden temizlemek zordur. Elde edilen polimer miktarı çok düşük düzeydedir. Polimer molekülü üzerinde modifikasyon yapmak mümkün değildir.

1.6. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR) mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerlerin çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerji ile molekül tarafından absorblandığında bir elektron, temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer (Şekil 1.13a).

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküller için en önemli parametrelerden birisi bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine uyararak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (E_g)

eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı, sırasıyla absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışıklı ya da ışısız olarak geri döner. Optik band boşluğu, polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir (Şekil 1.13b).



Şekil 1.13. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hale geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.

Burada bulunan sonuç, nanometre (nm) cinsinden bulunduğundan bu değeri enerjiye dönüştürmek için aşağıdaki Planck eşitliği kullanılır:

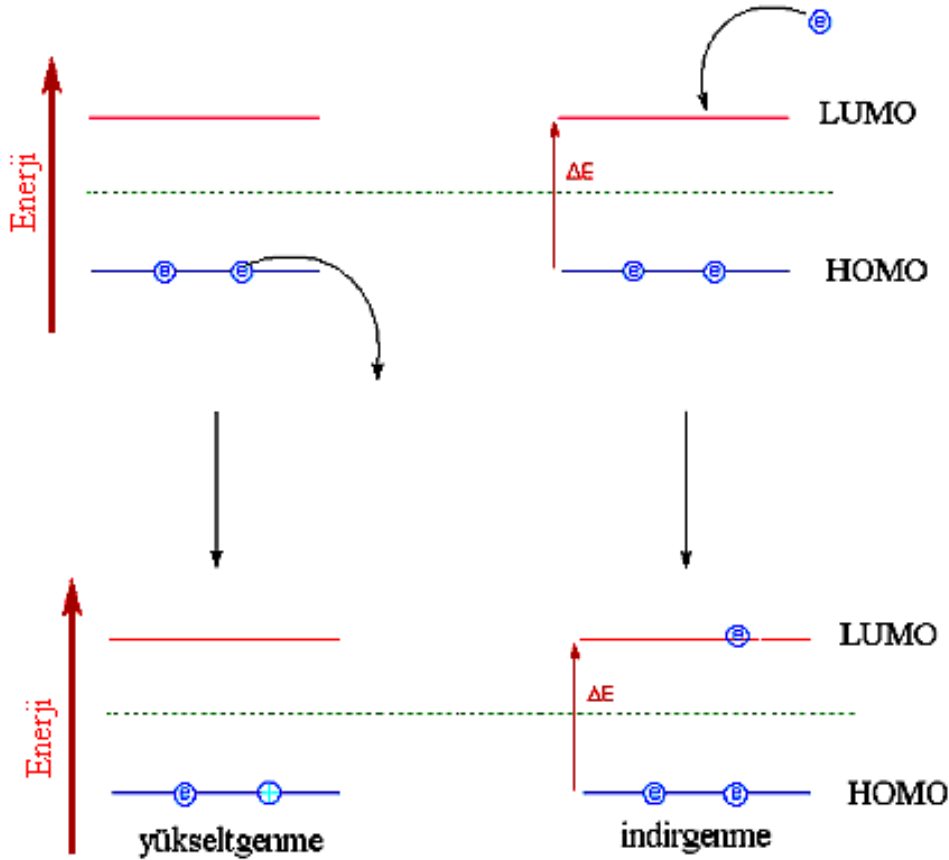
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹) ve λ :dalga boyunu (m) ifade eder. Bilindiği gibi 1eV, $1,602 \times 10^{-19}$ J dür. Hesaplamalar bir çevrim eşitliği ile yapıldığında aşağıdaki denklem bize band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(\text{eV}) = \frac{1240,8}{\lambda(\text{nm})}$$

Bu yöntemle optik band boşluğu değeri (E_g) belirlenebilmektedir fakat HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ayrı ayrı belirlenememektedir. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal band boşluğu değerleri

(E_g) döngüsel voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bilindiği gibi döngüsel voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebildiği belirlenir. Bu teknikle HOMO ve LUMO seviyelerinin enerji düzeylerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO pozisyonuna elektron alacağından ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 1.14).



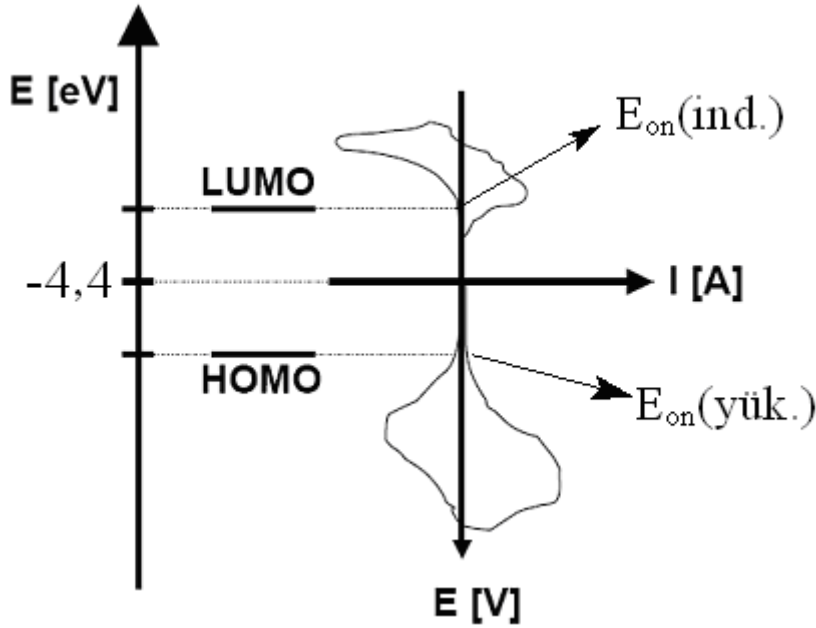
Şekil 1.14. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve arkadaşları tarafından önerilen aşağıdaki denklem kullanılabilir (Cowan ve Drisko, 1970):

$$E_{LUMO} = -e (E_{on(ind.)} - E_{1/2}(Fc) + 4,8)$$

$$E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{on}}(\text{yük.}) - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4,8)$$

Bu denklemde $E_{\text{on}}(\text{ind.})$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini; $E_{\text{on}}(\text{yük.})$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini vermektedir. Bu değerlerin enerji olarak karşılıkları Şekil 1.15’de gösterilmektedir. Formüldeki Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



Şekil 1.15. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerji olarak karşılıkları.

1.7. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

Poliasetilenin metalik iletkenlik özelliği göstermesine rağmen hava ile temas ettiğinde, çabucak oksitlenmesi ve kararlı olmaması, kullanımını engellemiştir. Bundan dolayı araştırmalar, atmosfer şartlarında bozulup değişmeyen, oksitlenmeyen, işlenebilir yeni iletken polimerler üzerine kaymıştır. Şu anda birkaç iletken polimer endüstriyel anlamda uygulama alanına sahiptir. Ancak ileride iletken polimerlerin daha birçok teknolojik gelişmede hayatımıza kolaylık sağlayacağı kesin gibi görünüyor. Poli(tiyofen) türevleri alan-tesirli transistör yapımında kullanılabilecek umut vaat eden iletken polimerlerdendir. Poli(piról) “stealth” adlı radara görünmeyen uçakların dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılmak üzere test edilmiştir. İleride mümkün görülen başlıca uygulama alanlarından bazıları ise; süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör yapımıdır. Ayrıca bazı

iletken polimerlerin elektrokronik özellikleri, bu polimerlerin, yazın güneş ışığı altında kararar “akıllı pencereler”de kullanımına imkan sağlamaktadır.

1977 yılında dop edilmiş poliasetilenin metallerdeki yakını bir iletkenlik gösterdiği tespit edildikten sonra, iletken polimer bilimi, birçok dalda hızla gelişmeye başlamıştır. Son olarak, yüksek saflıkta polimerler sentezlendikçe, yarı iletken polimerler elektronik devrelerin yapımında kullanılmaya başlandı. Bu elektronik devrelerin arasında; transistörler, alan etkili transistörler (FET), fotodiyotlar ve LED’ler bulunmaktadır. Özellikle polimerik LED’ler, düşük maliyet ve hızlı üretimlerinden dolayı endüstriyel alanda çok cazip karakteristik özellikler göstermektedir. Askeri sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık %90 nispetinde azalacaktır. Belki de ileride motor blokları alüminyumdan, birçok aksamı sert plastikten ve elektrik devreleri iletken polimerlerden yapılan otomobilimizi, sırtımıza alıp kolayca taşıyabileceğiz.

İletken polimerler konusunda, dünyanın dört bir yanında bilim adamları hem deneysel hem de teorik çalışmalarını sürdürmektedirler. İletken polimerler, endüstriyel açıdan, henüz çok önemli uygulama alanları bulamamış olmalarına rağmen, akademik çevrelerde bu konu üzerinde çalışan bilim adamlarının sayısı, sentetik fiberler ve plastik konuları üzerine çalışanlardan daha fazladır. Hatta bu konuda her yıl binlerce makale yayınlanmaktadır. Geleceğin dünyasında iletken polimerler, belki de çok önemli bir konuma sahip olacaktır.

Elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) gibi π -konjuge polimerler, aktif bir araştırma konusu olmuştur (Skotheim ve ark., 1997). Ancak sert π -konjuge bağ iskeleti ve kuvvetli etkileşimlerden dolayı halka yapısı değişikliğe uğramamış heterosiklik organik iletken polimerlerin tamamı organik solventlerde çözünmeyebilirler. Tiyofenin 3 pozisyonundaki hidrojeninin başka gruplarla yer değiştirmesi ile çözünürlük, işlenebilirlik ve elektrik iletkenliği özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir. Diğer taraftan poli(etilen oksit) (PEO), düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimer elektrolitlerin sentezinde temel bileşen olarak kullanılır (Takeoka ve ark., 1993). Bu tip polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için, oligo (etilen oksit) yan zinciri taşıyan poli(p-fenilen) ler sentezlenmiştir. Oligo(etilen oksit) yan gruplu bazı poli(p-fenilen

vinilen) ler ışık yayıcı elektrokimyasal pillerde (LEEC) kullanılabilir (Huang ve ark., 2000).

Ayrıca, PEO gibi segmentlerle fonksiyonlandırılan poliflorenler, ışık yayan diyot (LED) olarak sentezlenmiştir (Yang ve ark., 1996; Stephan ve ark., 2000).

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından birisi doldurulabilir pillerdir. Bunun yanında bu malzemelerin elektronikte ve elektrokimyasal çalışmalarda önemli uygulamaları ortaya çıkarılmıştır. Poliasetilenin elektrokimyasal yöntemlerle hem anyonik hem de katyonik olarak katkılanabileceğinin bulunması ile doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Kurşun, asitli akü ile karşılaştırıldığında poliasetilen pilinin çok hafif ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak poliasetilen pilinin hava oksijeni ile bozunduğu ve termal kararlılığının katkılama ile azaldığı saptanmıştır. Doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak polipirol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından, poliasetilene göre tercih edilmektedirler. Polipiroiden yapılmış doldurulabilen pil Almanya'da BASF firması tarafından imal edilmiş olup halen denenmektedir.

İletken polimerlerin diğer bir uygulama alanı da elektrokatalizdir. Polipirol ile kaplı altın mikroelektrotlarla kimyasal transistörün yapımı gerçekleştirilmiştir. İletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar, katalizör özelliği gösterdikleri için elektrokatalizör olarak da kullanılmaktadır. Polipirol içinde tutuklanmış ftalosiyanın anyonunun, oksijenin elektro indirgenmesini katalizlediği kanıtlanmıştır (Trautwein ve Jung, 1988). İletken polimerlerin iletkenlik değerleri katkılanmayla orantılı olarak yalıtkan ve metalik değerler arasında değiştirilebildiğinden, bunların açma-kapama ve hafıza elemanı olarak elektrooptik uygulamalarda kullanılmaları da mümkün olmaktadır. İletken polimerler fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Örneğin elektrokimyasal olarak hazırlanmış politiyofen güneş ışığı ile aydınlatıldığında önemli miktarda fotoakımın oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan yan iletken elektrotlar veya tozlar iletken polimerlerle kaplandığında istenmeyen fotokorozyon olayının önlendiği bulunmuştur.

Buna ek olarak iletken polimerlerin bünyesine ilave edilebilecek bir grupla görünür bölgede ışığı absorblayan bir boyar madde yardımı ile elektrot tepkimesi oluşmakta ve güneş enerjisi ile daha verimli bir biçimde hidrojen gazı üretilebilmektedir. Bu tür bir

uygulamada polipirolele kaplı $n\text{TiO}_2$ üzerine anyon halinde ilave edilen florosein yardımıyla fotokatalitik yoldan hidrojen oluşumu gerçekleştirilmiştir (Yıldız ve ark., 1986).

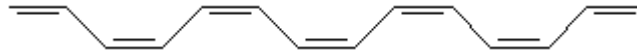
Ayrıca iletken polimerler nem sensörü, gaz sensörü ve radyasyon dedektörü olarak da kullanılmaktadır. Bu tür sensör uygulamaları polimerlerin iletkenlik değerlerinin ortamdaki nem miktarı, radyasyon miktarı ve NO, NO₂, CO kısmi basınçlarıyla değişmesi esasına dayanmaktadır. Bazı ilaçların elektriksel sinyaller uygulanarak mikrodozajlar düzeyinde belli zaman aralıklarında ve istenilen bir hızda bir yüzeyden belli bir ortama salınması, modern tıp uygulamalarında önemlidir.

1.8. İletken Olarak Kullanılan Bazı Polimerler

1.8.1. Poliasetilen

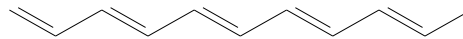
Poliasetilen ilk araştırılan iletken polimerdir ve değişik yollarla sentezlenebilir. Natta 1958 yılında, kendisinin de geliştirilmesinde önemli katkıları olduğu, bugün Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen katalizörleri, poliasetilen sentezinde kullanılmıştır. Polimerizasyonu $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)]_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ katalizör sistemiyle hekzan içerisinde gerçekleştirilmiş ve oldukça kristalin, çözünmez, erimez, siyah toz halinde poliasetilen elde edilmiştir.

Shirakawa, 1970 li yılların başında aynı katalizörü kullanarak farklı bir uygulamayla poliasetilen filmler hazırlamıştır. Shirakawa yönteminde polimerizasyon katalizör bileşenleri olan $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)]_4$ ve $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ karışımı az miktarda toluen içerisine konduktan sonra, 20 °C de 45 dakika kadar karıştırılır ve -78 °C e soğutulur. Kap boşaltılır ve sonra içerisine asetilen gazı gönderilir. Polimerizasyon, kabın iç yüzeyinde film halinde kalan katalizör üzerinde ilerleyerek bakır renkli cis-poliasetilen oluşur.



cis- poliasetilen

Yukarıdaki işlemler, n-hekzadekan kullanılarak uygulanırsa oluşan ürün, gümüş rengindeki trans-poliasetilendir.



trans- poliasetilen

Saf poliasetilenin (dop edilmemiş) iletkenliği düşüktür. Cis- poliasetilen iletkenliği 10^{-9} S/cm dir ve trans yapıda bu değer 10^{-5} S/cm düzeyine çıkar. Bu iletkenlik değerleri, yalıtkan ve yarı-iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisinde (Saçak,2002).

1.8.2. Polianilin

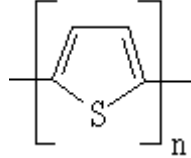
Polianilin, anilin siyahı veya emeraldin adlarında yapısı tam olarak aydınlatılmamış bir madde olarak yaklaşık 100 yıldır bilinmektedir. Çoğu iletken polimer gibi polianilini de kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek olasıdır.

Anilinin asidik sulu çözeltilerdeki yükseltgenme potansiyeli 1,0 volt dolayındadır. Bu potansiyelde yapılacak elektroliz sırasında, anot olarak kullanılan elektrotun yüzeyi yeşil renkli polianilinle kaplanır. Ancak bu kaplama polipirolda olduğu gibi iyi bir film halinde alınamaz, kazındığı zaman toz halinde dökülür. Elektroliz sırasında çözeltide de toz halinde polianilin oluşur. -0,2 V ve 0,8 V arasında yapılacak çok taramalı elektrolizle elde edilir.

Polianilinin kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, okzalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak ise demir (III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır. Polianilin erimez ve çözünmez karakterdedir (Saçak, 2002).

1.8.3. Politiyofen

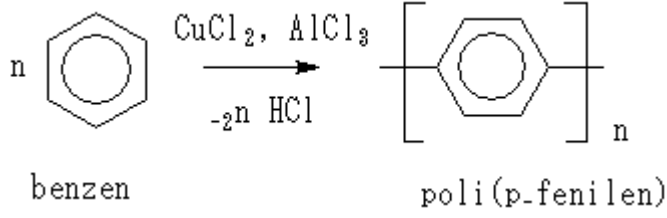
Politiyofen, tiyofenden hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenen bir diğer iletken polimerdir. Ancak, iletkenliği diğer iletken polimerlere göre daha düşüktür ($10^{-3} - 10^{-4}$ S/cm) ve atmosfer koşullarında kararsızdır (Saçak, 2002).



Politiyofen

1.8.4. Poli (p-fenilen)

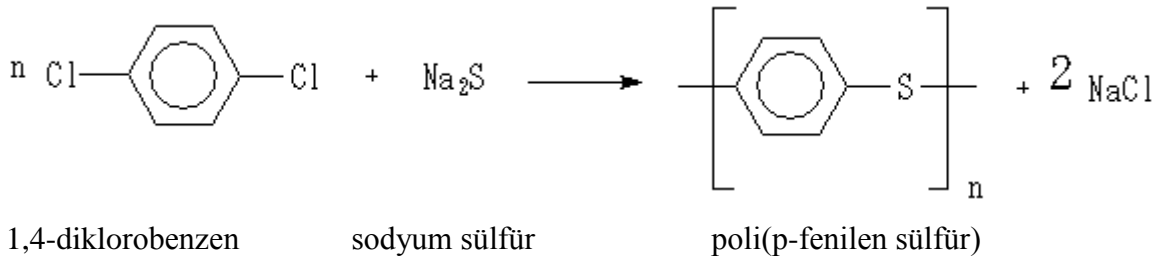
Poli(p-fenilen) yoğun delokalize π -elektronları taşıdığı için iletken polimer hazırlanması açısından her zaman ilgi çekmiştir. Poli(p-fenilen) sentez yöntemlerinden birisi, benzenin Kovacik yöntemiyle polimerizasyonudur. Katalizör olarak $AlCl_3$ ve $CuCl_2$ kullanılır (Saçak, 2002).



1.8.5. Poli(p-fenilen sülfür)

Daha önce vurgulandığı gibi genelde iletken polimerler erimez ve çözünmezler. Poli (p-fenilen sülfür) çözünebilir bir iletken polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı 85 °C, erime noktası 280 °C'dır. Difetil eter, klorbenzen gibi çözücülerde çözünür.

Sentez yollarından birisi 1,4-diklorbenzen ve sodyum sülfürün polikondenzasyonudur. Polimerizasyon N-metil pirolidon gibi polar bir organik çözücüde 200- 300 °C dolayında yürütülür (Saçak, 2002).



1.8.6. Pirol İçeren Polimerler

Son zamanlarda çalışılan iletken polimerler arasında polipirol, diğerlerine göre ilgi çekmektedir. Bunun nedeni; pirolun kolayca yükseltgenmesi ve suda çözünmesidir. Bundan dolayı polipirol çevreye karşı kararlı, iyi redoks özellikleri gösteren ve yüksek elektriksel iletkenlik verme gibi avantajlar içerir (Wise ve ark., 1998; Rodrigez ve ark., 1997; Simonet ve Raultberthelot, 1991). Bu özelliklerinden dolayı polipirol, piller, süper kapasitör, elektrokimyasal biosensör, iletken tekstil ve fabrika ürünleri, EMI koruyucu, antistatik kaplama ve ilaç teslim sistemlerinde kullanılır (Panero ve ark., 1993). Polipirolün bir başka özelliği elektropolimerizasyon yoluyla kolayca elde edilmesidir.

Bilinen tüm iletken polimerlerden polipirol, iletkenliği ve homo ya da kopolimer oluşturabilme uygunluğundan dolayı en sık kullanılan polimerdir. Fakat sert ve kırılabilir yapısı potansiyel uygulamalar için kullanımını sınırlandırmaktadır (Sezer ve ark., 2004).

Heterosiklik monomerler ile pirolün kopolimerizasyonu elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle kolaylıkla yapılabilir.

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunda, başlama basamağında monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyon oluşur. Bir çift radikal katyondan dimer oluştuktan sonra, proton uzaklaşarak bipirol meydana gelir. Protonun uzaklaşma basamağından sonra bipirol tekrar yükseltgenir ve diğer yükseltgenmiş segmentle birleşir. Protonun uzaklaşması ve tekrar yükseltgenmeden sonra işlem oligomer oluşumuyla devam eder ve sonunda polipirol meydana gelir (Zahradnik, 1971).

Genelde polipirolün ısıl kararlılığı ve iletkenliği, polimerizasyon koşullarına (pirol ve dopantın konsantrasyonu, uygulanan voltaj, çözücü, sıcaklık ve dopant türü) büyük ölçüde bağlıdır (Motheo ve ark., 1998; Sakkopoulos ve ark., 1998). Son zamanlarda polipirolün protonik asitlerle doplanmasıyla ilgili araştırmalarda hidroklorik asit ve sülfonik asit iletkenlik ve kararlılıktan dolayı en iyi dopant olarak bulunmuştur (Shen ve Wan, 1998; Lee ve ark., 2000a). HCl ile doplanmış polipirol filmi karşılaştırdığımızda sülfonik asit ile doplanmış polipirolün termal kararlılığı daha yüksektir (Oh ve ark., 2003).

1.8.7. Poliiminler

II-konjuge polimerlerin bir sınıfı da poliazometin ya da Schiff bazı polimerleri olarak da bilinen aromatik poliiminlerdir. Önceki senelerde aromatik poliiminlerin araştırılma nedenleri organik çözücüler içinde çözünmemeleridir. Bu yüzden araştırmalarda fiziksel özellikleri ve moleküler yapıları tam belirtilememektedir. Bunun yanı sıra, aromatik poliiminlerin spin kaplama, film oluşturma, NMR spektroskopisi gibi tekniklerle organik çözücülerde çözünebilmesini kolaylaştıran çözünür koordinasyon kompleksleri bulunmuştur (Yang ve Jenekhe, 1991).

Poliiminler ilk kez 1923 de Adam ve arkadaşları tarafından tereftaldehit ile *o*-anisidin ve benzinin polikondenzasyon reaksiyonları sonucu sentezlenmiştir (Adams ve ark., 1923). 1938'de Steinkopf ve arkadaşları, hidrazin ile izoftaldehit ve tereftaldehiti reaksiyona sokmuşlardır. Reaksiyon çözücü kullanılmadan reaktiflerin erime noktasındaki sıcaklıklarda yapılmıştır ayrıca elde edilen polimerler de herhangi bir solventte çözünmedikleri ve erimedikleri için kullanım alanı bulamamışlardır (Steinkopf ve Eger, 1938; Steinkopf ve ark., 1939). 1950'ler boyunca Marvel ve arkadaşları hidrazin ya da *o*-fenilendiamin ile çeşitli aromatik dialdehit bileşiklerinin, benzen, asetik asit ve dimetilasetamit gibi çözücüler içerisinde polikondenzasyon reaksiyonlarını yapmaya

çalışmışlar; fakat bu çözelti polimerizasyonunda, ürün reaksiyon ortamında çok hızlı bir şekilde çöktüğü ve çok düşük molekül ağırlıklı maddeler elde edildiği için başarılı olunmamıştır (Marvel ve ark., 1950; Marvel ve Tarkoy, 1957; Marvel ve Bonsignore, 1959). D'Alelio ve arkadaşlarının sentezlediği aromatik poliiminlerle sistematik çalışmalar sonucu 1960 lar boyunca ve 1970 lerin başında en büyük ilgiyi termal olarak kararlı poliiminlerin uçaklarda kullanımı görmüştür (D'Alelio ve ark., 1967; D'Alelio ve ark., 1968; D'Alelio, 1969).

Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiber, termal kararlılık ve yüksek gerilimli film oluşturan polimerler olarak değil, yarı iletken özelliği ile umut verici elektronik maddeler olarak kullanılma açısından da ilgi çekmişlerdir. Genelde diaminler ile dialdehitlerin katı hal ya da çözelti polikondenzasyonu ile sentezlenir. Bundan başka furan (Chundury ve Szmant, 1983; Patel ve Patel, 1983), tiyofen (Imai ve ark., 1984), 1,3,4-thiadiazole (Saegusa ve ark., 1992a) ve 1,3,4-oksodiazol (Saegusa ve ark., 1992b) içeren poliazometinler de sentezlenmiştir. Bu polimerler oldukça aromatik ve ana zincirinde uzun konjuge yapılı heterosiklik sistemlerdir.

1.8.8. N-Vinil Karbazol İçeren Polimerler

Bu tür polimerlerin dikkate alınması ilk defa poli (N-vinil karbazol) lerin fotoiletkenliğinin bulunmasıyla başlamıştır (Hoegl, 1965). Bu çalışmada uygun elektron alıcılarla duyarlı hale getirilen PVK'nın elektrofotografçılık gibi pratik uygulamalarda yeterli seviyede fotoiletkenlik gösterebileceği bulunmuştur. Bunun sonucu olarak ilk defa IBM, 1970 yılında fotokopi makinalarında 2,4,7-trinitrofloren (TNF) ile PVK'nın yük transfer kompleksinin bir organik fotoiletken olarak kullanmıştır. Fotoiletken, 13 µm lik tek tabakalı bir alettir. Bu uygulamadan sonra çok sayıda karbazol içeren polimerler tanımlanmış ve bunların patentleri alınmıştır.

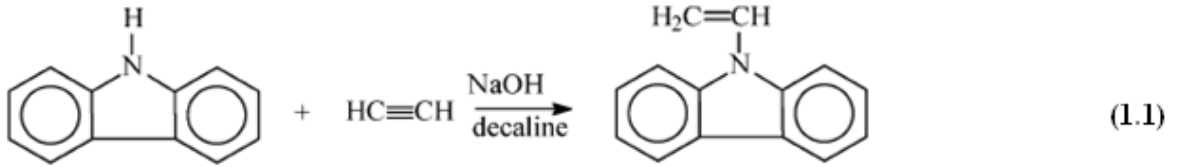
Karbazol içeren polimerlerin ilgi çekmelerinin nedeni bunların ışık yayan diot (Burroughes ve ark., 1990) ve organik fotorefraktif madde (Meerholz ve ark., 1994) olarak kullanılmalarıdır. Bu uygulamalar dışında fotovoltajik olarak da kullanılmaktadır (Wang G. ve ark., 2000).

Karbazol içeren polimerler, aşağıdaki nedenlerden dolayı fotoiletken ve yük taşıyıcı malzeme olarak hep ilgi çekmiştir.

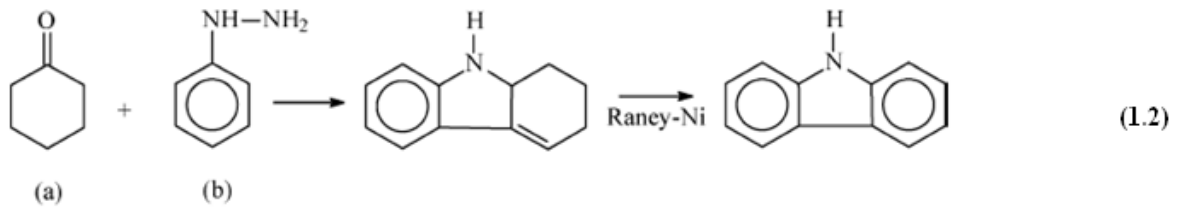
1. Karbazil grupları kolaylıkla kararlı radikal katyonlar oluşturabilir.

2. Bazı karbazol içeren bileşikler oldukça yüksek yük taşıyıcı hareketlilik gösterirler.
3. Karbazol halkalarına kolaylıkla başka gruplar katılabilir.
4. Karbazol içeren bileşikler oldukça yüksek termal ve fotokimyasal kararlılık gösterirler.
5. Karbazol, kömür katranının destilasyonu ile elde edilen ucuz bir hammaddedir.

NVK, 65⁰ C de eriyen, beyaz kristal bir maddedir. Pek çok aromatik, klorlu ve polar organik çözücülerde çözünür. Deri üzerinde ciddi tahribatlar yapabileceğinden dikkatli olarak kullanılmalıdır. Diğer aromatik aminler gibi kansorejen bir maddedir (Klimisch ve Kieczka, 1983). Başlangıç maddesi olarak kok kömürünün destilasyonu ile elde edilebilir. NVK'nın endüstriyel eldesi 1.1 de görüldüğü gibi karbazolün alkali metal hidroksit varlığında asetilen ile vinilleme reaksiyonu ile gerçekleştirilir (Reppe, 1957; Davidge, 1959 a). Tepkime biraz yüksek basınçta ve kaynama noktası oldukça yüksek olan sıvılarda yapılır.



Kömür katranından elde edilen NVK, antrasen gibi aromatik safsızlıklar yanında kükürt bileşikleri de içerebilir. Bundan dolayı bilimsel amaçlar için çok saf NVK ve PVK sikloheksanon (1.2a) ve fenilhidrazinden (1.2b) hazırlanabilir (Davidge, 1959 a; Rogers ve Corson, 1947).



1.9. PVK nın Elde Edilme Yöntemleri

PVK; serbest radikal, katyonik, yük transfer ve katı hal polimerizasyonu ile elde edilebilir.

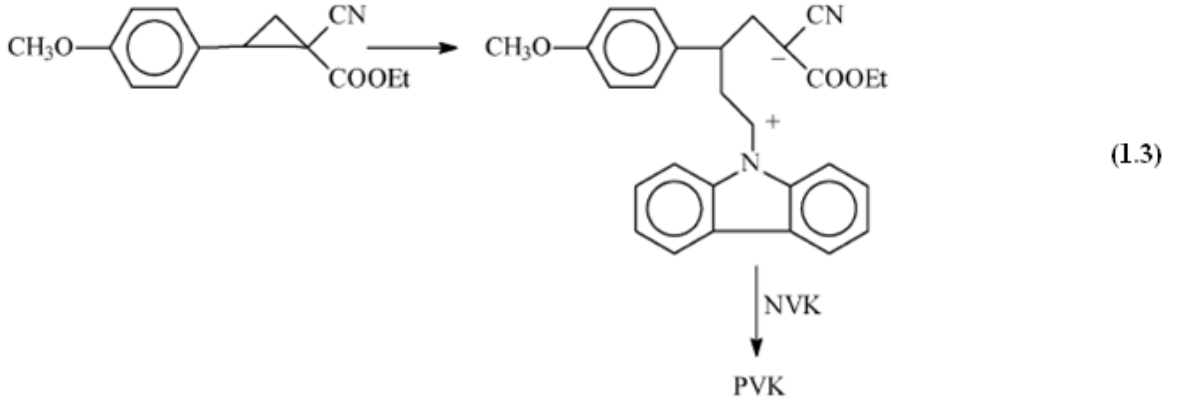
1.9.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PVK Eldesi

NVK yı polimerleştirmek için AIBN veya peroksit gibi serbest radikal başlatıcılar kullanılabilir. NVK nın termal kütle polimerizasyonu mümkündür (Davidge, 1959 b) fakat tekrarlanabilen sonuçlar elde etmek mümkün değildir. Ayrıca saf monomere göre renkli ürünler elde edilir. Yüksek molekül ağırlıklı renksiz polimerler, NVK'nın AIBN ile başlatılan kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir (Ellinger, 1965). Yapılan bir çalışmada düşük sıcaklıkta 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) ile oldukça yüksek molekül ağırlıklı PVK elde edilmiştir (Lyoo, 2001). Bu çalışmada elde edilen polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 3 230 000 ve heterojenlik indisi 2,4 bulunmuştur. Kütle polimerizasyonu yanında PVK, serbest radikal polimerizasyonu ile çözeltide (Lee ve ark., 2000b), çöktürmeyle (Lyoo ve ark., 2000), süspansiyonla (Biswas ve Roy, 1993; Obloj-Muzaj ve ark., 1996) veya fotopolimerizasyonla (Solomon ve ark., 1964) elde edilebilir. NVK, iki fazlı bir sistemde süspansiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilmiş ve iletkenliği 10^{-4} S cm^{-1} olan bir polimer elde edilmiştir (Biswas ve Roy, 1993).

1.9.2. Katyonik Polimerizasyon ile PVK Eldesi

Bazik yapıya sahip olan NVK, protonik asitler, Lewis asitleri, metal tuzları ve organik katyon tuzları gibi katyonik başlatıcılarla katyonik olarak polimerleştirilebilir. Bu bileşiklerin çoğu, NVK gibi elektronca zengin monomere karşı elektron alıcı olarak davrandıklarından başlama tepkimesi için hem katılma hem de elektron transfer şekilleri göz önüne alınmalıdır. Ancak NVK'nın oldukça reaktif olması nedeniyle bu iki başlama işleminden hangisinin olduğunu ayırt etmek zordur. NVK'nın katyonik polimerizasyonu hem termal hem de fotokimyasal olarak başlatılabilir (Atmaca ve ark., 2000). NVK, hidroklorik asit (Solomon, 1964), perklorik asit (Jones, 1963) ve birkaç Bronsted asitleri ile polimerleştirilebilir (Biswas, 1976). NVK'nın nükleofil olarak davranması nedeniyle oldukça zayıf karboksilli asitler bile polimerizasyona neden olabilirler (Gandini ve Plesch, 1966). Diklormetan içinde -70° C de BF_3 ile NVK'nın katyonik polimerizasyonunda monomer ve çözücünün oldukça saf olma durumunda yüksek verimle yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmiştir. NVK'nın katyonik polimerizasyonunda $AsCl_3$ (Biswas ve Chakravarty, 1973), metal nitratlar (Tazuke ve ark., 1967; Kawamura ve

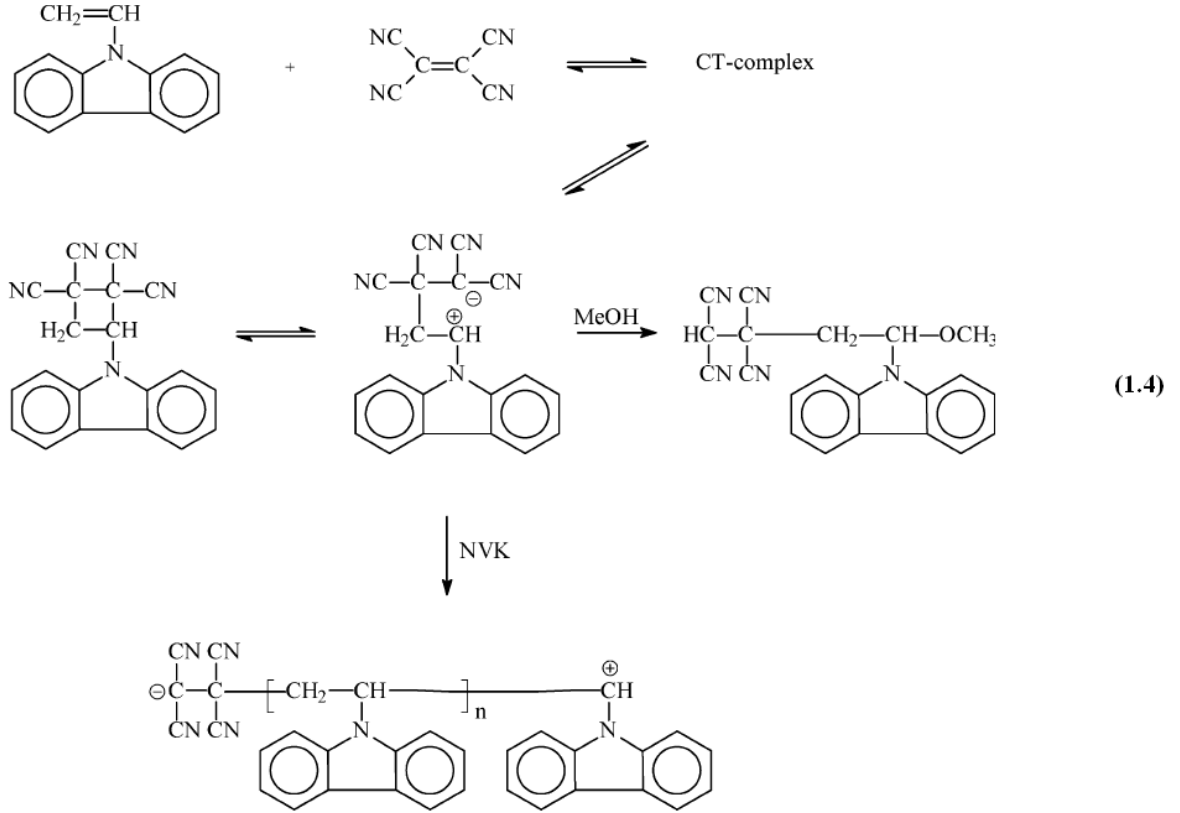
Matsuzaki, 1981) ve sodyumtetrakloraurat (Tazuke ve ark., 1968) başlatıcı olarak kullanılmıştır. Grazulevicius ve arkadaşları (2003)'na göre, Li ve arkadaşları tarafından NVK ün 1-siyano-2-(p-metoksifenil)siklopropankarboksilat ile katyonik polimerizasyonu yapılmıştır (Li ve ark., 1992). Polimerizasyon mekanizması 1.3 de gösterilmektedir.



İyot ile başlatılan NVK'nın katyonik polimerizasyonunda canlı polimer elde edilebilir (Higashimura ve ark., 1980; Higashimura ve ark., 1983). Bu çalışma düşük sıcaklıkta tetrabutylamonyum iyodür kullanılarak diklorometan çözücüsünde yapılmıştır. Polimerin molekül kütlesi, reaksiyon sırasında monomer dönüşümü ile lineer olarak arttığı bulunmuştur. Başka bir çalışmada ise diklorometan toluen karışımında hidrojen iyodür kullanarak NVK'nın canlı polimerizasyonu yapılmıştır (Sawamoto ve ark., 1987).

1.9.3. Yük Transfer Polimerizasyonu ile PVK Eldesi

1963 yılında Labes (Labes ve ark., 1963) ve Ellinger (Ellinger, 1963) tarafından NVK'nın elektron akseptör molekülleri yanında kendiliğinden polimerleşebileceği bulunmuştur. Safsızlıklar ve yan reaksiyonlar nedeniyle, bu polimerizasyon türü çok fazla anlaşılammıştır. NVK/TCNE sistemi bu konuda yapılan çalışmaya örnek olarak verilebilir (Gotoh ve ark., 1986; Abdelkader ve ark., 1987). Bu reaksiyon 1.4 de verilmiştir.



Kararlı tuz olan tris-p-brom fenil aminyum heksaklorantimonat ile NVK'nın polimerizasyonu da yük transfer başlatıcısıyla olduğu gösterilmiştir (Ledwith ve Sherrington, 1972).

1.9.4. Katı Hal Polimerizasyonu ile PVK Eldesi

Bir monomerin katı hal polimerizasyonu, tek kristalli polimer elde etmek için dikkate değer bir yaklaşımdır. Redoks sistemleri (Matsuda ve ark., 1968), halojen buharları (Myers ve Christman, 1968; Tsui ve ark., 1966), kationik katalizörler (Higashimura ve ark., 1970) ve yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan kristal halde NVK'nın polimerizasyonunu gösteren makaleler yayınlanmıştır.

1.10. PVK'nın Özellikleri

Karbazol gruplarının kütleli yapısı nedeniyle, PVK da esas zincir ve yan grupların hareketleri sınırlı kalmaktadır. Zincirler sıkı ve camsı geçiş sıcaklığı 227⁰ C olup bu değer vinil polimerleri için bilinen en yüksek değerdir. En az 300⁰ C ye kadar kararlılığa sahiptir (Davidge, 1959b; Pielichowski, 1972; Barrales-Rienda, 1975). PVK, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorür gibi pek çok organik çözücüde çözünür. PVK'nın fiziksel

ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Pearson ve Stolka, 1981).

PVK'nın ince filmlerinin ve seyreltik çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları benzerlik gösterir. Johnson tarafından polimerdeki elektronik geçişlerin kapsamlı analizinde $\pi - \pi^*$ elektronik geçişlerine karşı gelen 4 ayrı bant 345, 295, 262 ve 237 nm de gözlenmiştir (Johnson, 1974).

PVK, spektrumun sadece UV bölgesinde absorpsiyon yaptığı için görünür bölgede fotoiletkenlik göstermesi başka bir bileşen için gereklidir. Bu amaçla en çok çalışılan dopantlardan bir tanesi TNF dir. Hem donör PVK hem de akseptör TNF sadece kısa dalga boylu bölgede absorbe edeceğinden, yük transfer absorpsiyon bandları 700 nm ye doğru genişler (Pearson ve Stolka, 1981). TNF veya diğer elektron aksptörlerin ilavesiyle görünür bölgede sadece fotoiletkenlik gözlenmez, yük taşıyıcıların karakteri de değişir. Daha önce belirtildiği gibi PVK'da yük taşıyıcılar boşluklardır. TNF ilavesiyle diğer yük taşıyıcılar, örneğin elektronlar gözlenir. Akseptör derişimi arttıkça, boşluk hareketliliği azalırken, elektron hareketliliği artmaktadır.

PVK'nın uygun bir maddeyle doplanması, iletkenliğini ticari organik fotoiletkenlerin seviyesine çıkarmaktadır.

PVK kolaylıkla p-tipi yarı iletken haline dönüştürülebilir. Kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle polimer filmlerinin yükseltgenmesi, radikal katyonlar oluşturur, filmler renkli hale gelir ve iletken yapı kazanırlar (Block ve ark., 1977; Compton ve ark., 1986). İletkenlik, yükseltgenme derecesinin bir fonksiyonudur. Elektrokimyasal anodik oksidasyon karbozil gruplarının % 50 sini dönüştürür ve iletkenlik $6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ e artar. İletkenliği arttırmanın diğer yöntemlerinden bir tanesi de moleküler doplamadır (Barbaszewski ve ark., 1986).

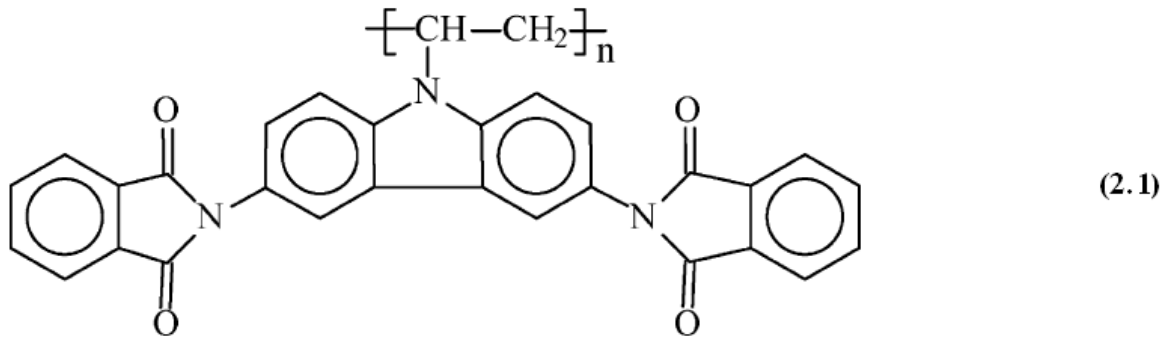
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

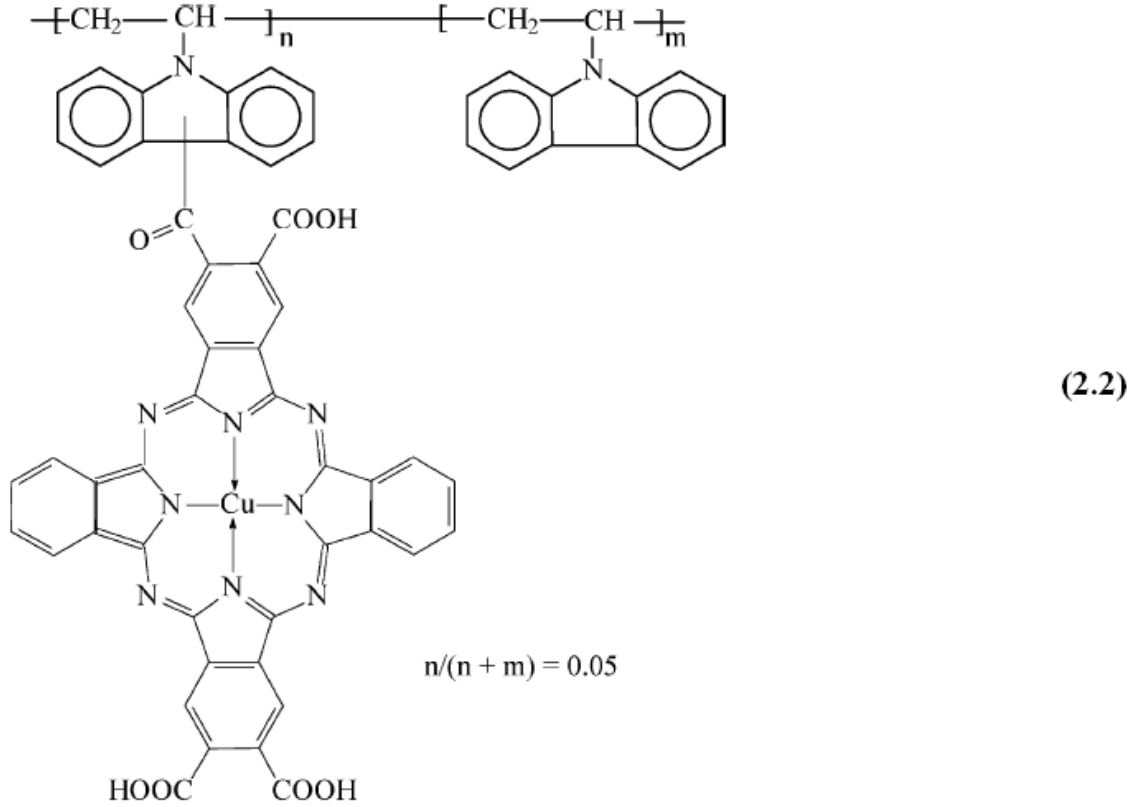
2.1. PVK'nın Kimyasal Modifikasyonları ile İlgili Çalışmalar

PVK'nın yeni kullanım alanlarını bulmak için farklı kimyasal yöntemlerle PVK'nın yapısı üzerinde modifiye işlemleri yapılmıştır. NVK, stiren, vinilasetat, divinilbenzen, alkil metakrilat ve N-vinil pirlidon ile kopolimerleştirilmiştir (Stolka ve Pai, 1978; Pielichowski ve ark., 1985; Pielichowski ve ark., 1988; Kolarz ve ark., 1991). Elde edilen kopolimerlerin, PVK dan daha az iletkenlik gösterdiği bulunmuştur. Ancak Gaintseva ve arkadaşları tarafından PVK'ya az miktarda organosilikon vinil birimlerinin ilavesiyle fotoiletkenliğini azaltmadığı buna karşılık polimerin mekanik özelliklerini artırdığı bulunmuştur (Gaintseva ve ark., 1991). Sikloorganik vinil bileşikleri ile NVK'nın kopolimerizasyonuyla poli(NVK-ko-trimetilvinilsilan), poli(NVK-ko-metilvinildietoksisilan), poli(NVK-ko-viniltrietoksisilan) gibi kopolimerler elde edilmiş ve TNF veya pirilyum tuzları ile doplandığında bu kopolimerlerin PVK'ya göre daha fotoduyarlı oldukları bulunmuştur (Gaintseva ve ark., 1991).

PVK'nın kimyasal modifikasyonu ile fotoiletkenlik özellikleri artan kopolimerler elde edilebilir. Modifiye olmamış PVK'ya göre 2.1 de görülen poli(N-Vinilkarbazol-3,6-difitalimit) daha fazla fotoiletkenlik göstermiştir (Biswas ve Das, 1982).



PVK, bakır ftaliosiyenin-4,4',5,5'-tetraasitklorür ile Friedel Crafts reaksiyonu ile modifiye edildiğinde, polimer 2.2'nin PVK'ya kovalent bağlanmış %5 mol CuPc(COOH)₃ içerdiği bulunmuştur (Chen ve ark., 1993a; Chen ve ark., 1993b).

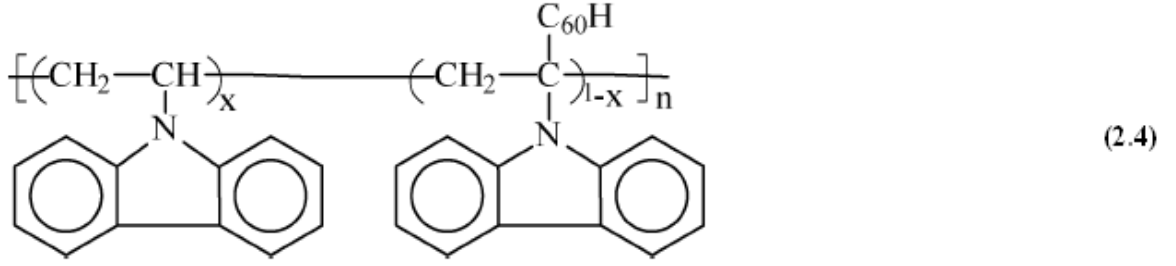


Aynı çalışma grubu, CuPcNO_2 içeren NVK-akrilamit kopolimerlerini elde etmişler ve bu tür kopolimerlerin daha iyi fotoiletkenlik gösterdiğini bulmuşlardır (Chen ve ark., 1995).

Başka bir çalışmada asit-baz katalizli bir tepkimeyle PVK'nın fullerenle olan kopolimerinden bahsedilmektedir (Thomas, 1994; Chen ve ark., 1996a; Chen ve ark., 1996b; Chen ve ark., 1996c). Thomas, AlCl_3 varlığında C_{60} veya karışımında ($\text{C}_{60}:\text{C}_{70}$, 1:1) PVK'nın modifikasyonu yapıldığında çözünen ve çözünmeyen fraksiyonlar elde etmiştir. Elde edilen maddenin yapısı basitçe 2.3 de görülmektedir.

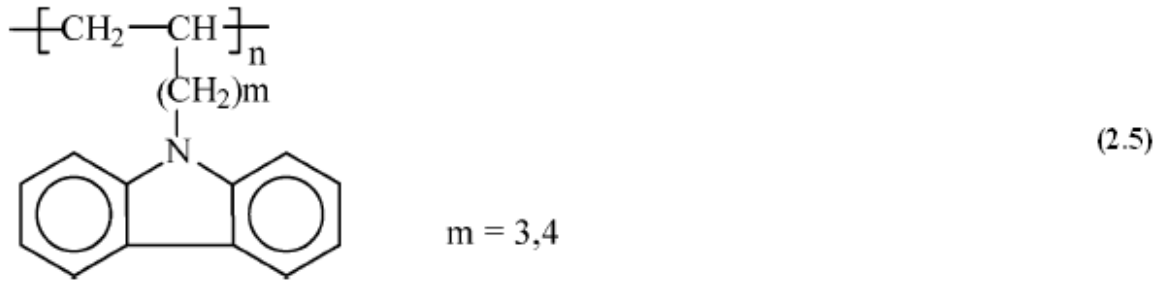


PVK'nın asit – baz fullerenasyonunda fullerenin polimerin esas zincirinde bulunduğu 2.4 de gözlenmiştir.

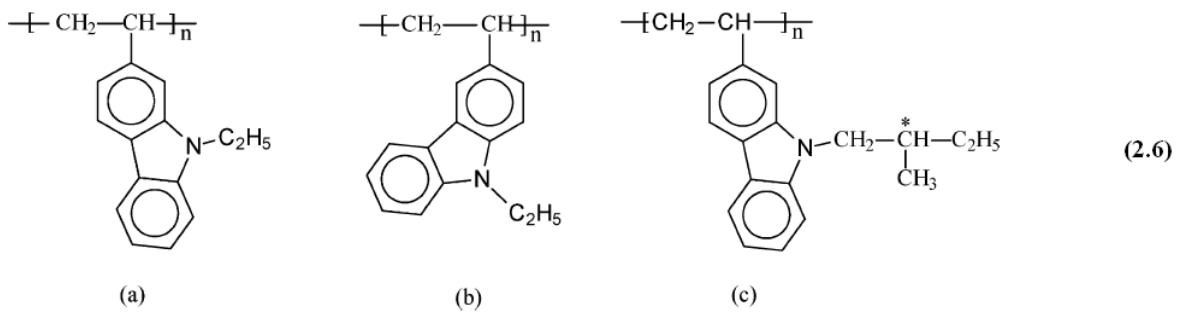


2.2. Karbazol Grubu Bulunduran Diğer Polimerler

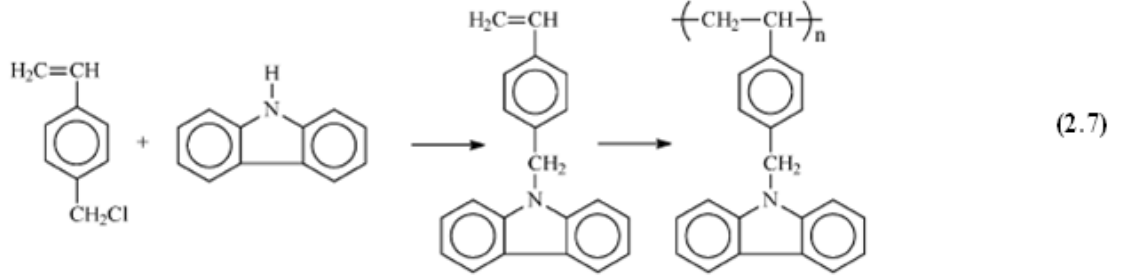
Karbazol grubu ve polimer zinciri arasındaki alkilen grubu ile PVK'nın homolog serileri (2.5), $\text{Et}_2\text{AlCl} - \gamma \text{ TiCl}_3$ katalizörü ile Ziegler Natta polimerizasyonu ile hazırlanmıştır (Heller ve ark., 1964).



Poli(N-etil-2-vinilkarbazol (2.6a) serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanırken poli(N-etil-3-vinilkarbazol) (2.6b) Bortriflorür başlatıcısı yanında katyonik polimerizasyonla hazırlanmıştır (Limburg ve Williams, 1973). Bu 2. izomer bileşiği PVK dan daha fazla yük taşıdığı bulunurken, 3. izomerinki daha düşük bulunmuştur (Williams ve ark., 1975).

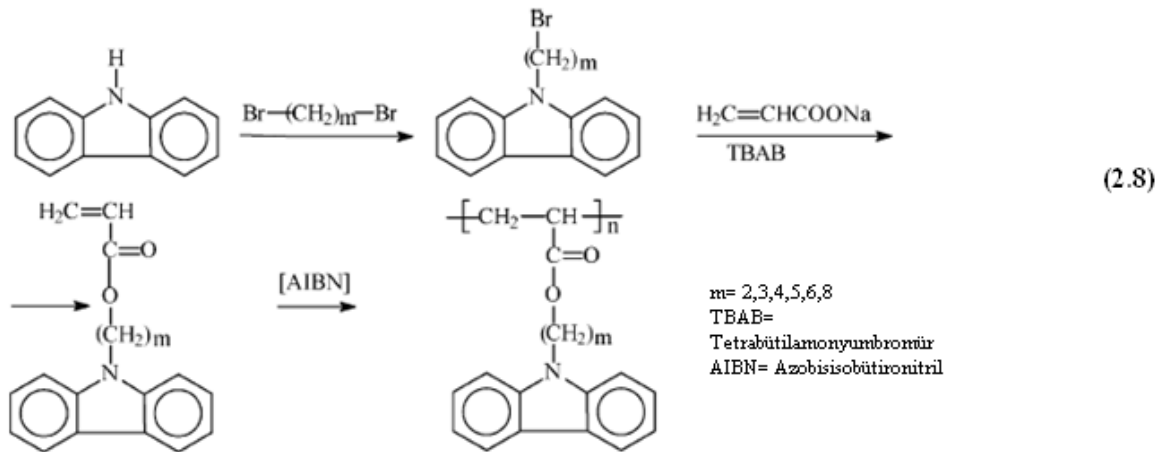


Karbozol grubu içeren polistiren türevleri de çalışılmıştır (Cho ve ark., 2001; Kanbara ve ark., 2000). Örneğin poli(4-(9-karbozil)metilstiren) in sentetik yolla hazırlanması 2.7 de görülmektedir.



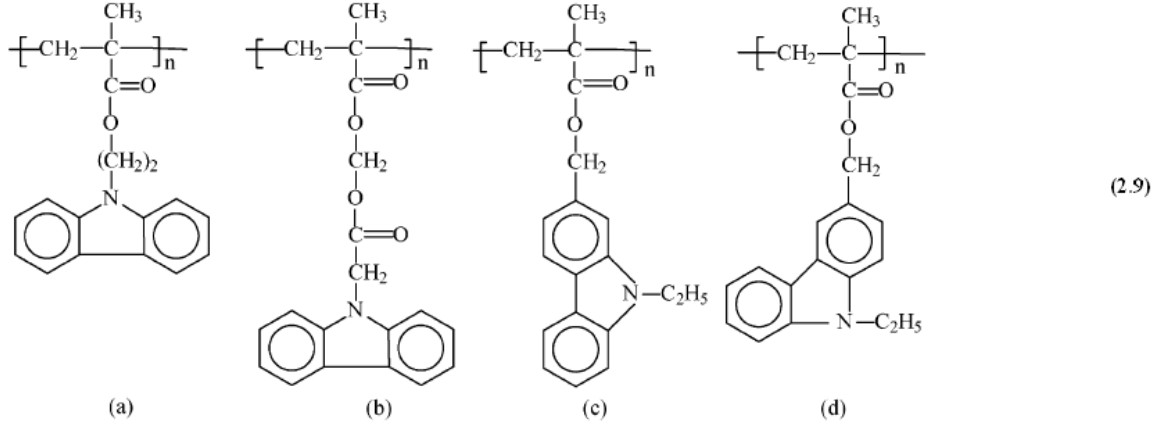
-45 veya -78⁰C de başlatıcı olarak potasyum naftalin kullanılarak 4-(9-karbozil)metilstiren monomerinin molekül ağırlığı 8500-30000 aralığında kontrollü anyonik polimerizasyonu yapılmıştır. Elde edilen polimerin camsı geçiş sıcaklığı 159-175 ⁰C bulunmuştur. -45 ⁰C de elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımı, -78 ⁰C de sentezlenen polimerlerinkinden daha büyük bulumuştur.

Yapısındaki karbazol gruplarının farklı uzunluktaki alkil gruplarıyla ayrıldığı poliakrilatlar, serbest radikal polimerizasyonuyla elde edilmiştir (Hu ve ark., 1988). Akrlat monomerleri, ω-(bromalkil) karbazollerden ve sodyum akrilatlardan faz transfer kataliz reaksiyonuyla 2.8 de gösterildiği gibi hazırlanmıştır.

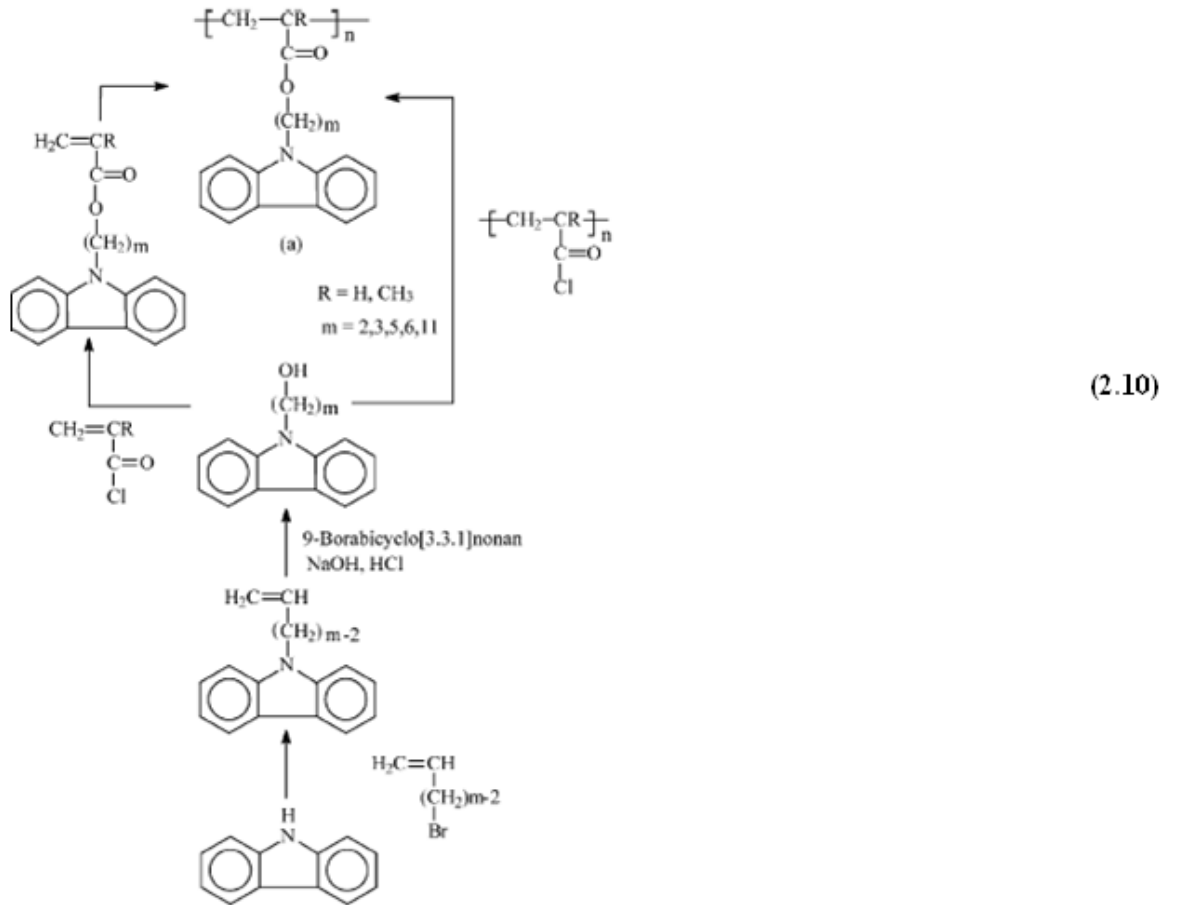


Serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak metakrilat monomeriyle poli(2-(N-karbazolil)etil metakrilat) (2.9 a), (2.9 b), (2.9 c), (2.9 d) kopolimerleri elde

edilmiştir (Keyanpour-Rad ve ark., 1978). Bu polimerlerin fotofiziksel özellikleri ve PVK ile karşılaştırılması Ledwith tarafından yapılmıştır (Ledwith ve ark., 1981).

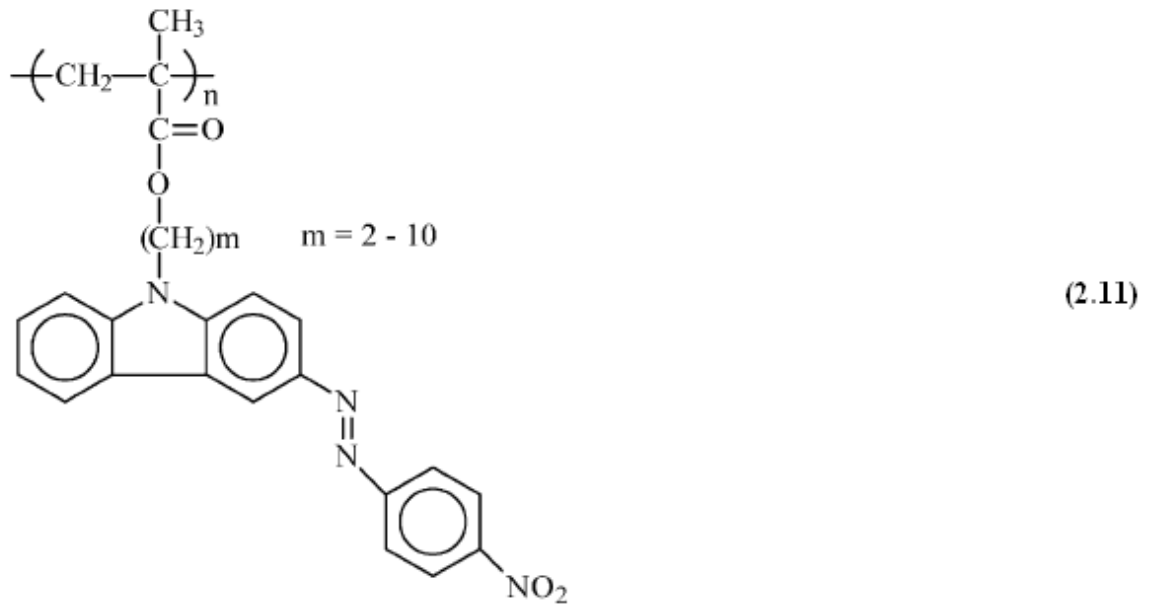


Strohriegl (Strohriegl, 1990), karbazole bağlı poliakrilat ve polimetakrilatların sentezini 2.10 de görülen 2 farklı metotla karşılaştırmıştır.

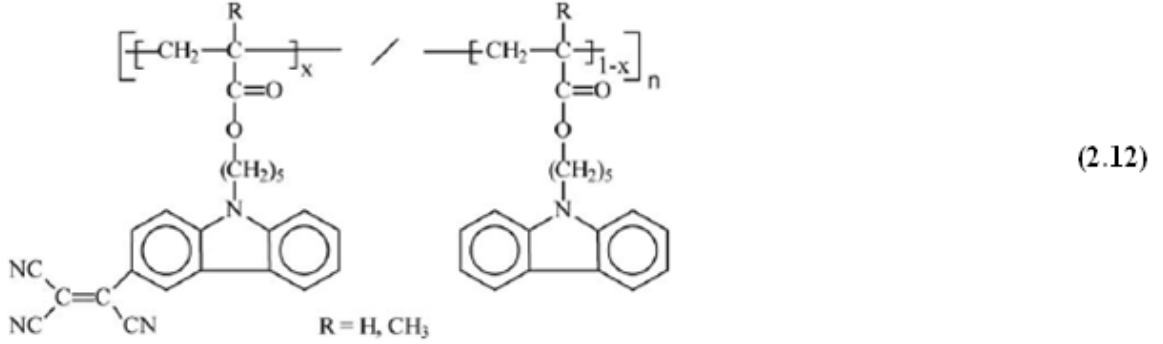


Bu polimerler serbest radikal polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir. Toluenin çözücü, AIBN nin başlatıcı olarak kullanıldığı polimerizasyonlarda elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının oldukça düşük ve molekül ağırlığı dağılımlarının oldukça büyük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni bu polimerlerin çözücünde çok az çözünmeleridir. Buna karşılık $M_n=50000-70000$, $M_w= 100000-150000$ olan yüksek molekül ağırlıklı polimetakrilatlar, ω -hidroksialkil karbazoller ile poli(metil)akriloilklorürün tepkimesiyle elde edilmiştir.

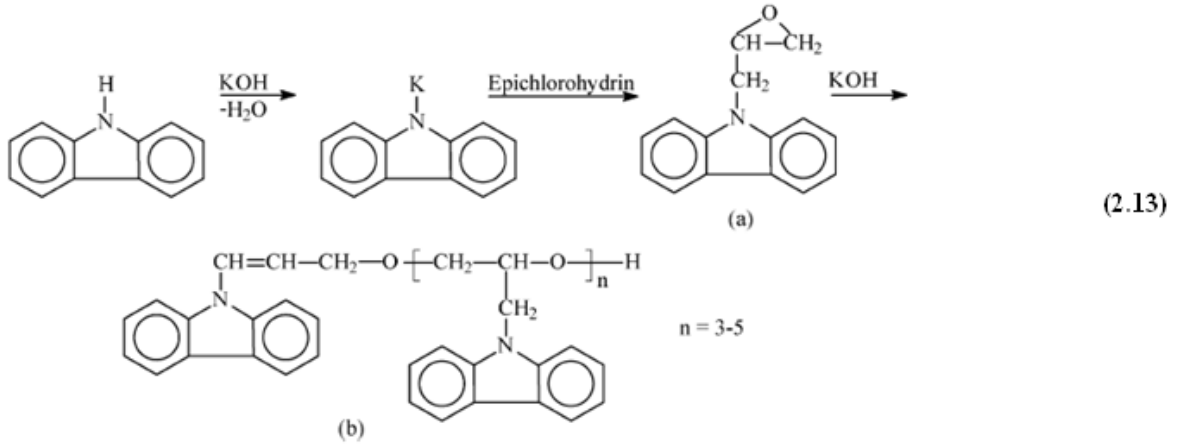
Minns ve Gaudiana tarafından yapılan başka bir çalışmada, bromlanmış veya iyotlanmış karbazol halkaları içeren yüksek molekül ağırlıklı polimetakrilatlar ve poliakrilatlar elde edilmiştir (Minns ve Gaudiana, 1992). Bu polimerlerin kırılma indisleri oldukça büyük olup optik cihazlarda kullanılmaktadırlar. Fotorefraktif malzemelerde kullanılmak üzere çok fonksiyonlu poli(karbazolilalkilmetakrilatlar)ın sentezi de yapılmıştır. Örneğin -78 °C de Et_2Zn yanında (metilmetakroil)potasyum kullanılarak metakrilat monomerinin anyonik polimerizasyonu ile poli(2-(3-nitrokarbazolil)etil metakrilat) elde edilmiştir (Cho ve Lee, 2001). Elde edilen polimerin molekül ağırlığı kontrol edilebilmiş ve molekül ağırlığı dağılımı düşük bulunmuştur. Başlatıcı olarak 2,2'-azobisbütironitril kullanılarak metakrilat monomerlerinin radikalik polimerizasyonu ile 2.11 deki azokarbazol grupları içeren polimerler elde edilmiştir (Ho ve ark., 1996; Barret ve ark., 1998).



Tamura ve arkadaşları 2.12 deki görüldüğü gibi karbazol ve trisiyanovinilkarbazol yan grupları içeren polimetakrilat ve poliakrilatlar sentezlemişlerdir (Tamura ve ark., 1992; Kippelen ve ark., 1993). 5-(N-karbozil)pentil metakrilat ve akrilat, AIBN başlatıcısı kullanılarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimer, tetraisiyanovinilat elde edilmek için tetraisiyanoetilen ile reaksiyona sokulmuş ve bunların optik özellikleri araştırılmıştır.

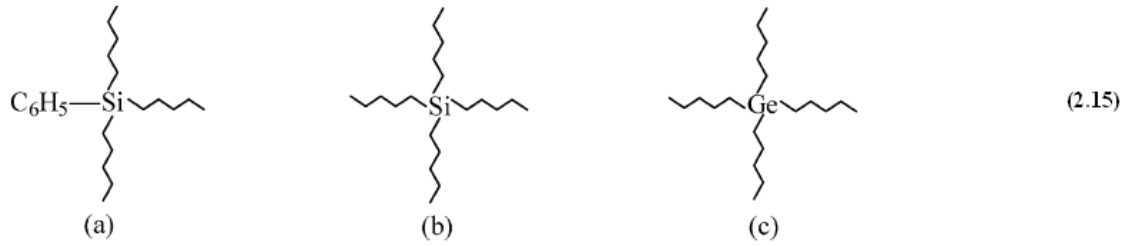
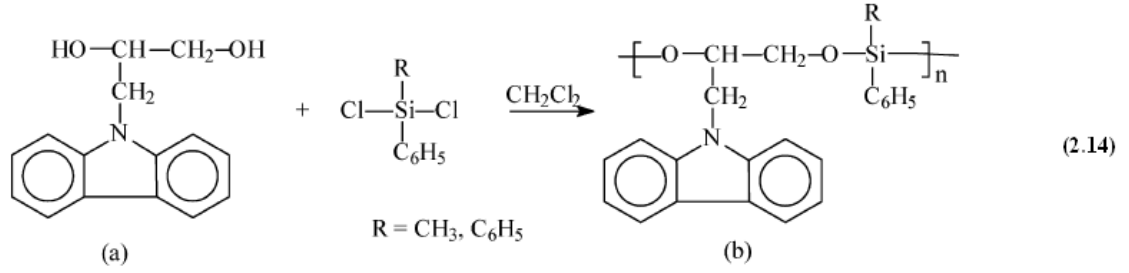


Oligomer (M_w 1000 den 1500 e) epoksi monomerleriyle anyonik oligomerizasyon yoluyla elde edilir (Akhmedov ve ark., 1990). Karbazolden başlayan ve oligomer oluşumuyla sonlanan sentez şeması 2.13 deki gibidir.



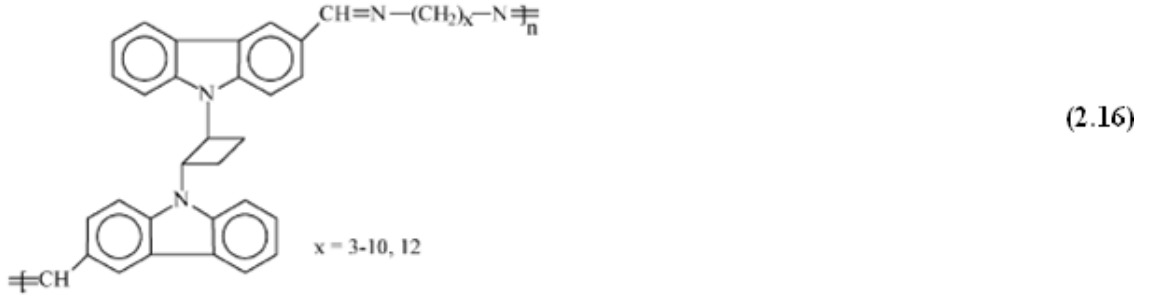
Karbazol içeren oligosiloksanlar, fototermoplastik recording için kullanılmaktadır (Kunitskaya ve ark., 1993). Karbazol içeren hem doğrusal hem de çok dallanmış oligosiloksan grupları hazırlanmaktadır. Doğrusal oligomerler (2.14b) piridin içeren diklorometan içinde 3-(9-karbazolil)propandiol-1,2 ile metilfenildiklorosilanın polikondenzasyon reaksiyonuyla elde edilmiştir (Kunitskaya ve ark., 1993). Çok dallanmış oligosiloksanlar çok basamaklı yöntemle hazırlanmıştır. Esas olarak feniltriklorosilan,

silisyumtetraklorür ve germanyumtetraklorür kullanılmıştır (Kunitskaya ve ark., 1993). 2.15 de görüldüğü gibi 3 ve 4 dallı oligomerler elde edilmiştir. 2.15 de dalgalı çizgi olarak gösterilen her dal, 2.14b de karbazol içeren doğrusal oligosiloksanların parçasıyla eşleşir. Doğrusal oligosiloksanın molekül ağırlığı 1800, çok dallanmış oligomerlerinki 4000 ila 5500 arasındadır.

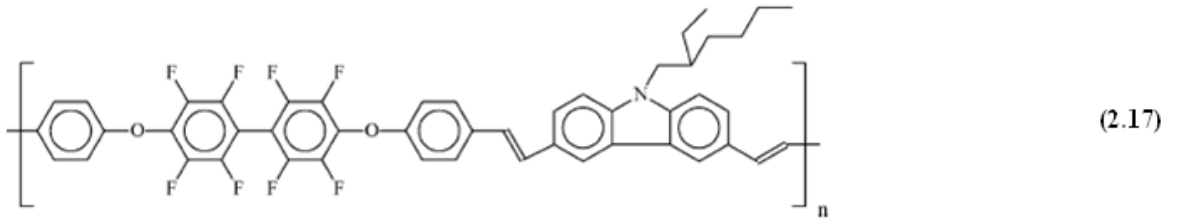


Moud ve arkadaşları tarafından karbazol içeren siklik oligosiloksan sentezlenmiştir (Moud ve ark., 1993). Platinyum katalizörlüğünde oligosiklometilhidrosiloksan ile ω-(karbazol-9-il)alk-1-en arasında hidrosilasyon reaksiyonuyla hazırlanmıştır.

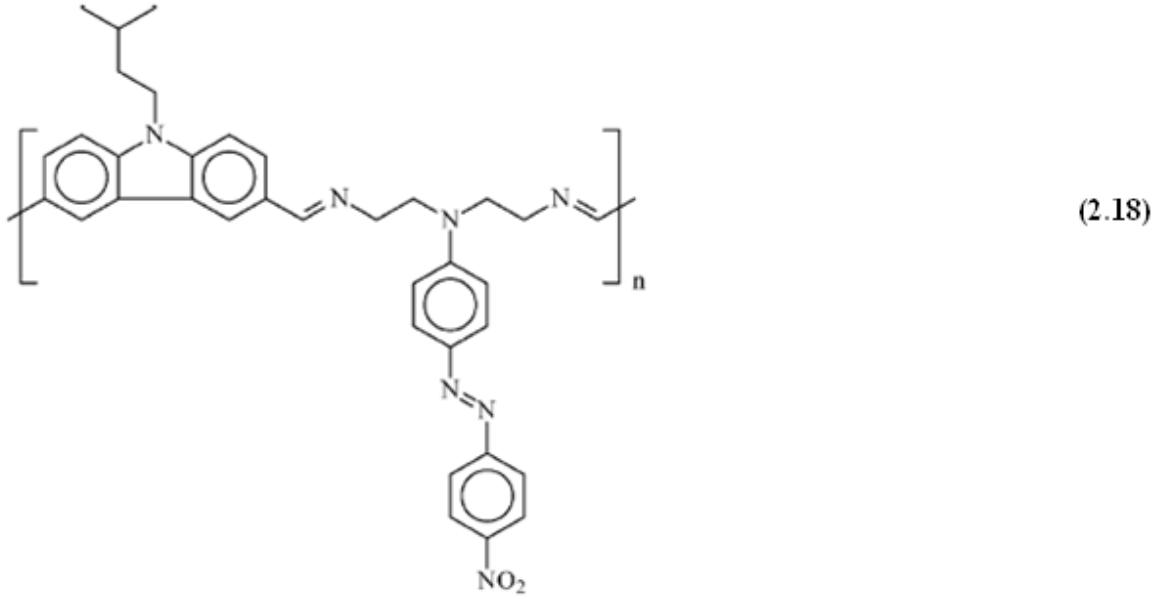
Natansohn ve arkadaşları tarafından 1,2-trans-bis(9H-karbazol-9-il)siklobütan (DCZB) ve çeşitli sayıda metilen gruplu ara halka içeren poliiminler (2.16), alifatik diamin ve trans-1,2-bis(3-formil-9-karbazol)siklobütandan sentezlenmiştir (Natansohn ve ark., 1992). TNF ve tetrasiyanoetilen ile poliaminin yük transfer kompleksleri (2.16) hem çözelti içinde hem de katı halde analiz edilmiştir. Hem TNF hem de tetrasiyanoetilen ile yük transfer komplekslerinden oluşan bu poliiminlerin hareket serbestliği vardır (Natansohn ve ark., 1993). Poliiminlerin hol hareketliliği polivinilklorürkinden fazladır (Grazulevicius ve ark., 2003).



Shim ve Ahn hem elektron alan hem de elektron veren kısımlara sahip fotoluminesans polimer sentezlemiştirler (Ahn ve Shim, 2001). Karbazol içeren polimer (2.17) ve ana zincirdeki oktoflorobifenil birimleri Witting kondenzasyon polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen polimer klorofom, 1,2-dikloroetan ve sikloheksanon gibi organik çözücüler içinde iyi çözünür.



Genel organik çözücülerde iyi çözünürlük gösteren ve fotoiletken olan poliazometin (2.18), N-(3-izopentil)-3,6-diformilkarbazol ve 4-(4-(bis(2-aminoetil)amino)fenilazo)nitrobenzenin polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır (Suh ve Shim, 2000).



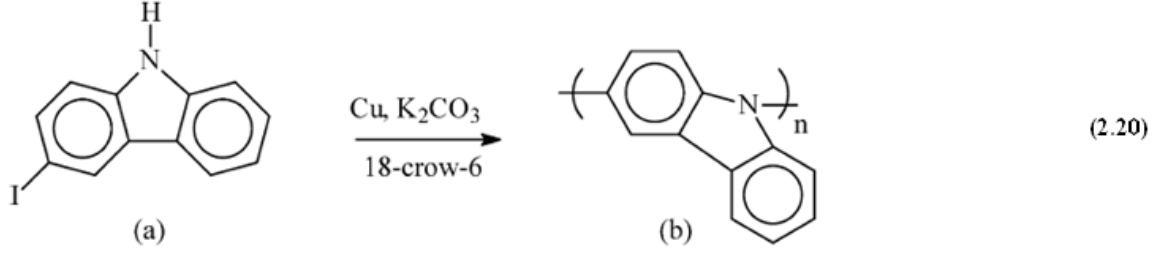
2.3. Karbazol İçeren Konjuge Polimerler

Ana zincirinde karbazol içeren π konjuge polimerler 2.19 da görüldüğü gibi poli(N-alkil-3,6-karbazol) dür (Aboukassim ve ark., 1993; Welinghoff ve ark., 1984; Siove ve Belorgery, 1993; Siove ve ark., 1989). Poli(N-alkil-3,6-karbazol), 3,6-dibrom-N-alkilkarbazol ün Ni katalizli dehalojenasyon polikondenzasyonu ile elde edilmektedir. Polimerler (2.19) tetrahidrofuran ve kloroform gibi organik çözücülerde çözünürler. Ortalama molekül ağırlıkları 1300-8600 aralığındadır. Poli(N-alkil-3,6-karbazol) ün hazırlanmasında yeni sentez yöntemi geliştirilmektedir (İraqi ve Wataru, 2001). Yeni sentez yöntemi 9-alkil-3,6-dihalokarbazol (halojen=Br, I) ın Grignard türevlerinin paladyum katalizli çapraz bağlaşım polimerizasyonuna dayanmaktadır. Elde edilen poli(N-alkil-3,6-karbazol) ün molekül ağırlığı 84200 olarak ifade edilmektedir (Zhang ve ark., 2002).



R= etil, n-bütül, n-oktül, N-dodesil, n-oktadesil

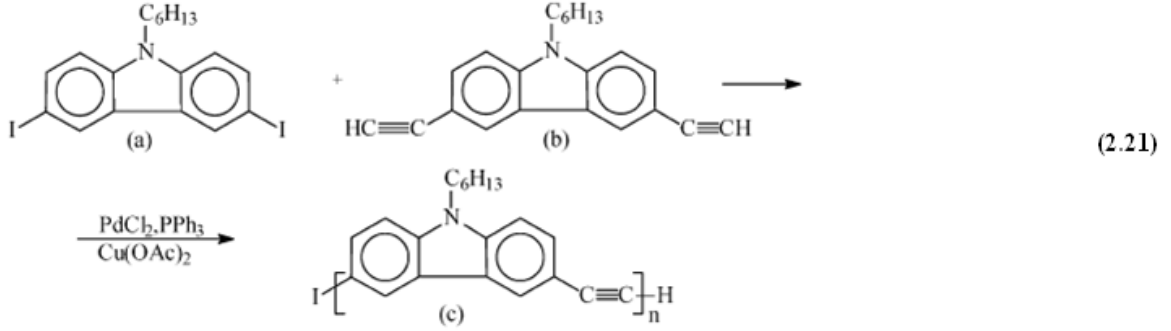
2.20 de gösterildiği gibi poli(3,9-karbazol) (2.20b), 3-iyodo-9-karbazol (2.20a) ün Ullmann bağlama polikondenzasyonu ile hazırlanmaktadır (Grigalvicius ve ark., 2002). Polimerin (2.20b) sayıca ortalama molekül ağırlığı 2400, molekül ağırlık dağılımı (polydispersity katsayısı) 2,24, camsı geçiş sıcaklığı ise 157 °C dir. Polimer genel organik çözücülerde çözünür; fakat film oluşturma özelliği oldukça zayıftır.



3,6-diiyodokarbazolün Ullmann bağlama reaksiyonu poli(6-iyodokarbazol-3,9-diil) i vermiştir. ICl ya da NOPF₆ ile doplamadan sonra iletkenlik 1 S cm⁻¹ olmuştur (Wellinghoff ve ark., 1984).

Son zamanlarda N-alkil-2,7-karbazolün konjuge polimer ve kopolimer türevleri çalışılmaktadır (Morin ve Leclerc 2001; Zotti ve ark., 2002; Morin ve ark., 2002; Morin ve Leclerc, 2002). Homopolimerler NiCl₂, 2,2'- bipiridin, çinko, trifenilfosfin varlığında, başlangıç maddesi olarak N-alkil-2,7-dihalojenkarbazol kullanılarak indirgeyici Yamamoto reaksiyonu yardımıyla sentezlenmiştir. Değişik konjuge kopolimerler N-alkil-2,7-diiyodo(dibromo) karbazol ve diboranik fonksiyonlu aromatik birimler arasında Suzuki eşleme reaksiyonuyla hazırlanmıştır. Bu polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 5000 civarında, molekül ağırlığı dağılımı 1,4 dür. Poli(N-oktil-2,7-karbazol) ün seyreltik çözeltisi ya da ince filmi 380-390 nm civarlarında maksimum absorpsiyon gösterir. Bu maksimum absorpsiyon poli(N-alkil-3,6-karbazol) (300-320 nm) e göre belirgin olarak kırmızıya kayar (318, 327, 328) ve bu kayma daha fazla konjuge yapıyla ilişkili olabilir. Poli(alkil-2,7-karbazol) den türeyen ışık yayan diotlar da sentezlenmiştir (Morin ve ark., 2002). 424-432 nm aralığındaki mavi bölgede excimer serbest elektrolüminesans gözlenmiştir. Poli[N-(2-etilheksil)-2,7-karbazol] yayıcı maddesini içeren cihaz 10 V'da 372 cd/m² lüminesansa ulaşmıştır.

Poli(9-hekzil-3,6-karbazolenetinilen) (2.21c), 3,6-diiyodo-9-hekzilkarbazol (2.21a) ve 3,6-dietinil-9-hekzil-karbazol (2.21b) ün paladyum katalizli polikondenzasyonu hazırlanmıştır (Beginn ve ark., 1994).



Poli(3,6-dibutadinil-9-tetradesilkarbazol) (2.22), 3,6-dietinil-9-tetradesilkarbazolün bakır klorür katalizli polimerizasyonu hazırlanmıştır (Maryama ve ark., 1999). Molekül ağırlığı ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı sırasıyla 5100 ve 21200 dür. Bu polimer elektrolüminesans cihazının içindeki boşluk transfer tabakasının hazırlanmasında kullanılır. Molekül ağırlığı 16600 olan 9-fenilkarbazol etinilen türevleri son zamanlarda ortaya çıkarılmıştır (Zhu ve Moore, 2000a; Zhu ve Moore, 2000b).



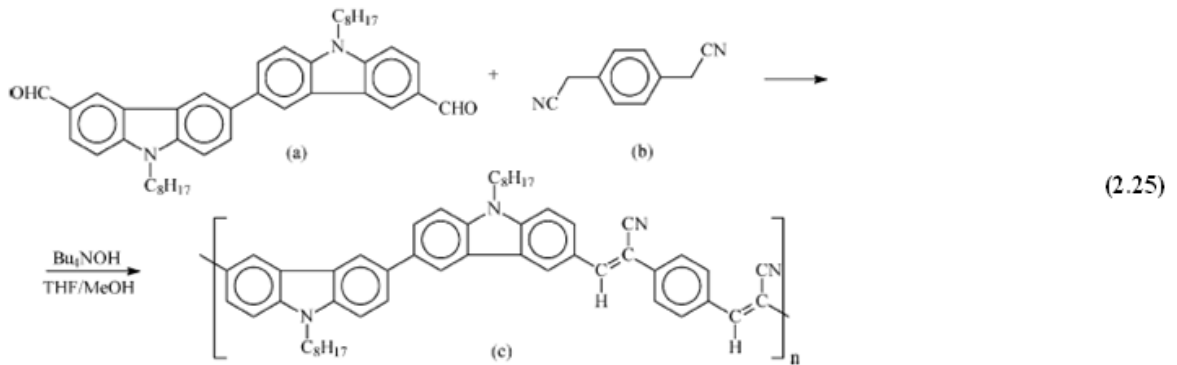
Ana zincirinde karbazol içeren π konjuge polimerler (2.23) Hörhold's laboratuvarlarında sentezlenmektedir (Hörhold ve ark., 1986; Hörhold ve ark., 1977). Poli(9-metilkarbazolen-3,6-diil-1,2-difenilvinilen) (2.23), krom (II) asetat ile 3,6-bis(α,α -diklorobenzil)-9-metilkarbazol ün dehalojenasyon polikondenzasyonu hazırlanmıştır. Bu polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı 10500 dür. Kararlı hal ısıl iletkenlik ölçümleri polimerin (2.23) fotoiletken olduğunu göstermektedir.



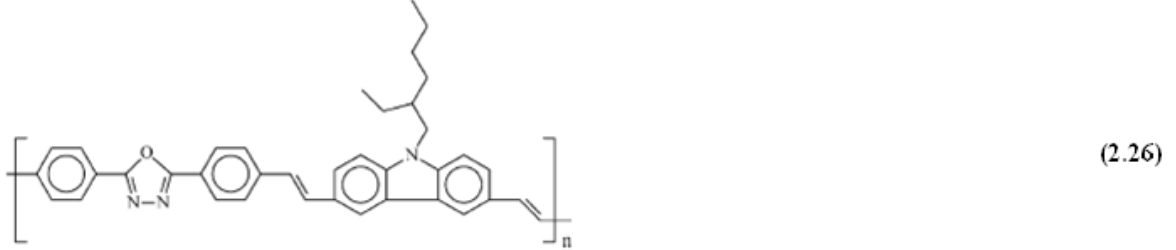
Poli(p-fenilenvinilen) (Burroughes ve ark., 1990) dayalı cihazlarda elektrolüminesans gözlendikten sonra pek çok farklı poli(p-fenilenvinilen) türevleri poli(fenilenvinilen-alt-N-hekzilkarbazolvinilen) (Jin ve ark., 2001), poli(N-etilhekzil-3,6-karbazolvinilen-alt-2,5-bis(trimetilsilil)-p-fenilenvinilen (2.24) ya da poli(N-etilhekzil-3,6-karbazolvinilen-alt-2-metoksi-5-(2-etilhekziloksi)-fenilenvinilen) (Ahn ve ark., 2000) gibi poli(p-fenilenvinilen) ile ilişkili komonomerleri içeren organik ışık yayan diot uygulamaları için sentezlenmiştir.



Siyano grubu gibi elektron alan kısımlar içeren benzer yapıdaki kopolimerler de elde edilmiştir (Boucard, 2001; Kim ve ark., 2001). Örneğin böyle bir kopolimer (2.25c) N,N'-dioktilbikarbazil-3,3'-dikarboksaldehit (2.25a) ve *m*-fenilendiasetonitril (2.25b) in Knoevenagel polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı 25000 olan kopolimer tetrahidrofuran içinde tamamen çözülebilmektedir.



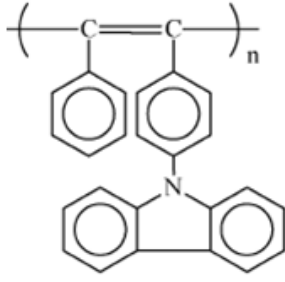
Bipolar polimerler (genellikle oksadiazol kısmı) elektrolüminesans uygulamaları için elde edilmiştir (Song ve ark., 1999; Shim ve ark., 2000). Witting kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen bipolar π konjuge polimerlere örnek olarak 2.26 verilebilir.



Karbazol grubu içeren birkaç π -konjuge polimer elde edilmiştir. Süstitüe poliasetilen, poli(N-2-propinilkarbazol) (2.27), $Ti(OBu)_4/Et_3Al$ başlatıcısıyla hazırlanmıştır (Kminek, 1989). Polimer (2.27) tetrahidrofur, nitrobenzen, kloroform ya da p-diklorobenzen gibi çözücülerde kısmen çözünür. $Ti(OBu)_4/Et_3Al$ başlatıcısının aksine, WCl_6 ve $MoCl_5$ ortamlı katalizörle 3-(N-karbazol)-1-propin polimerizasyonu hiçbir çözücüde çözünmeyen yüksek verimde sarı polimer verir (Nakano ve ark., 1995). Polimer (2.27) fotoiletkenlik gösterir (Kalvoda ve ark., 1990; Cimrova ve Nespurek, 1993).

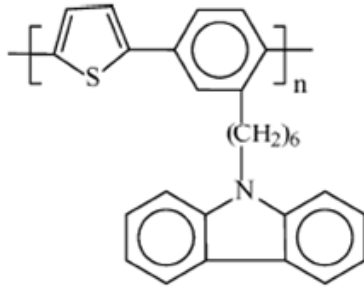


Fenil ve 9-fenilkarbazol süstitüenti içeren poliasetilen (2.28) $TaCl_5-Bu_4Sn$ katalizörü kullanılarak 1-(p-N-karbazolfenil)-2-fenilasetilenden hazırlanmıştır (Sun ve ark., 2000). Polimer (2.28) in sıcaklığa karşı oldukça kararlı olduğu bulunmuş, kütle kaybının başladığı ilk sıcaklık $470\text{ }^{\circ}C$ olarak gözlenmiştir. Toluene, tetrahidrofur, kloroform gibi genel organik çözücülerde çözünmektedir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 1.10^6 nın üzerindedir.



(2.28)

Karbazol içeren π -konjuge kopolimerler (2.29) 2-(6-karbazol-9-ilhekzil)fenil-1,4-bis(trifloromethan sülfonat) ve 2,5-bis(tribütilstanil)tiyofenin Stille eşleşme reaksiyonuyla palladyum katalizörlüğünde sentezlenmiştir (Bao ve ark., 1995). Bu polimer fotorefraktif polimerlerin en önemli 2 özelliği olan yük taşıyıcıları ve yük hareketliliğinin fotorejenerasyonu araştırma amacı olarak sentezlenmiştir.



(2.29)

Macit ve arkadaşları tarafından karbazol, elektropolimerizasyon yoluyla asetonitril/tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözücü-elektrot çifti kullanılarak polimerleştirilmiştir. Yapılan çalışmada polimer miktarının monomer konsantrasyonu, sıcaklık ve potansiyel ile arttığı sonucuna varılmıştır. Maksimum polimer miktarına 15 saat elektroliz ile ulaşılmıştır. Polikarbazol örneklerinin iletkenliği farklı koşullarda elde edilmiş ve 10^{-3} – 10^{-4} S/cm olarak bulunmuştur (Macit ve ark., 2004).

BÖLÜM 3**MATERYAL VE YÖNTEM****3. 1. Kullanılan Malzemeler**

Karbazol, 2-pirolkarboksaldehit, 1-bromodekan, 1-bromoetan, tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Hidrozinyum hidroksit (N₂H₅OH), asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O), asetik asit (CH₃COOH) ve reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan N,N-dimetilformamit (DMF), metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃), asetonitril (CH₃CN), toluen (C₆H₅CH₃), tetrahidrofuran (THF), glasiyel asetik asit (CH₃COOH), benzen (C₆H₆), diklorometan (CH₂Cl₂), etanol (EtOH), karbontetraklorür (CCl₄), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), aseton (CH₃COCH₃) Merck; Potasyum hidroksit (KOH), bakır(II)nitrathemipentahidrat (Cu (NO₃)₂ x 2,5 H₂O), 18-Crown-6 ve paladyum/aktif karbon (Pd/C) (10% w/w) Fluka firmalarından temin edilmiştir.

3. 2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri**3. 2. 1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)**

Perkin Elmer Spektrum-One model spektrofotometresi yapılan reaksiyonların takibi için kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere bağlı olarak molekülün yapısında meydana gelen değişiklikler (yeni bağ oluşumu ve bağların kaybolması) bu yöntemle kolaylıkla belirlenmiştir.

3. 2. 2. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektroskopisi

Bruker Avance DPX-400 model NMR cihazından alınan veriler sonucunda, çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler CHCl₃-d (dötero-kloroform) veya DMSO-d₆ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında 25 °C'de TMS (tetrametil silan) iç standart kullanılmasıyla alınmıştır.

3. 2. 3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Perkin Emler Diamond termal analiz sistemi kullanılarak yapılan ölçümlerde moleküllerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları belirlenmiştir. Yapılan ölçümler, azot atmosferinde, 20-1000 °C arasında, sıcaklığın dakikada 10 °C arttırılması ile yapılmıştır. TGA eğrisinden yararlanılarak moleküllerin maksimum kütle kayıplarının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği (W_{max}T), ilk olarak hangi sıcaklıkta bozunmaya başladıkları

(T_{on}), %20 kütle kaybının (T_{20}) ve %50 kütle kaybının (T_{50}) hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği gibi moleküllerin sıcaklığa karşı davranışları ile ilgili birçok veri tespit edilmiştir.

3. 2. 4. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC)

Sulu HPLC sistemi kullanılarak, polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve buna bağlı olarak molekül ağırlık dağılımı (PDI) değerleri belirlenmiştir. SEC analizleri için, 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 ve 100 Å serilerinde bağlanan 5 Styragel–HR GPC kolonu, yürütücü faz olarak 1 mL/dk akış hızında THF, 510 HPLC pompası, 670 nm ışık kaynağı ile bağlanmış 250 çift refraktometre/viskozimetre (Viscotek) ve 712 örnek işlemci kullanılmıştır. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı, kalibrasyon eğrileri ve Viscotek TriSEC GPC yazılımı kullanılarak tayin edilmiştir. Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3. 2. 5. Mor-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)

PG Instruments Ltd. T80+ UV-Vis spektrofotometresi, sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiği ve bu geçişlere bağlı olarak optik band boşluğunun (E_g) belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak ise metanol (MeOH), kloroform ($CHCl_3$) veya DMF kullanılmıştır.

3. 2. 6. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

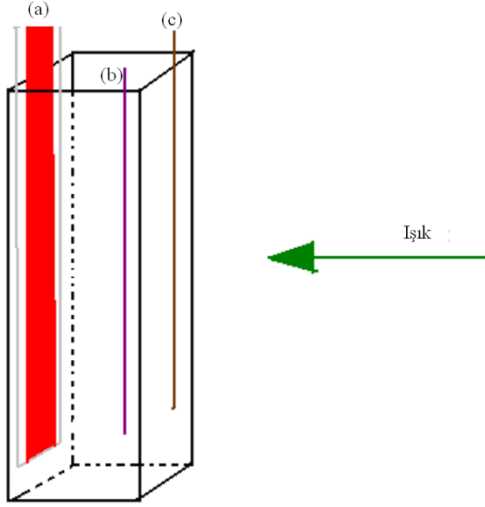
CH Instruments 660 B model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Bu analizler vasıtasıyla elde edilen veriler kullanılarak sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) ve buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camısı karbon elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak asetonitrilde çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) çözeltisi kullanılmıştır. Her ölçümden önce destek elektrolit argon ile doyurulmuştur. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/sn ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.

Elektrokimyasal polimerizasyon çalışmalarında çalışma elektrotu olarak Pt disk kullanılarak polimerizasyon şartları belirlenmiş ve Pt disk yerine, ITO kaplı şeffaf cam kullanılmasıyla anodik bölgede ard arda tarama sonucunda polimer film elde edilmiştir.

3. 2. 7. Potansiyostat-“Diyot Array” Dedektörlü UV-Vis Spektrofotometre Sistemi

Analytic Jena Speedcord S600, model “diyet-array” dedektörlü UV-Vis spektrofotometresinin çok hızlı (saniyede 10 ile 12 ölçüme kadar) ve gün ışığından etkilenmeden, açık ortamda ölçüm alabilme gibi bazı üstün özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı elektropolimerizasyon sonucunda elde edilen polimerik fi mlere uygulanan potansiyele bağlı olarak, nötral ve yükseltgenmiş formdaki absorpsiyon bandlarındaki değişimler anlık olarak gözlenebilmiştir (spektroelektrokimyasal çalışmalar).

Spektroelektrokimyasal hücre, UV-Vis absorpsiyon kuveti (kuvarts) içerisine çalışma elektrotu olarak üzerine elektropolimerizasyon yoluyla iletken polimer kaplanmış ITO/cam film, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Hücrede destek elektrolit olarak, asetonitrilde çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyostata bağlanan hücre UV-Vis spektrofotometresinin ışık yoluna yerleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal hücre (a) iletken polimer kaplı ITO/cam çalışma elektrotu (b) gümüş tel referans elektrot (c) platin tel yardımcı elektrot.

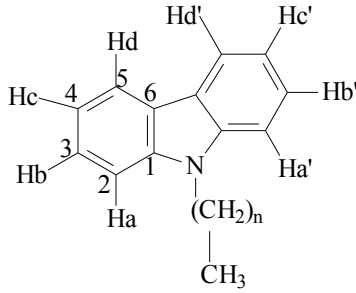
3. 3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yapılmış olan bu çalışmada, kuvvetli donör özellik gösteren pirol ve karbazol molekülleri içeren imin köprülü orjinal türevler sentezlenmiştir. 9-N-Alkilkarbazol (9-NAK), 3,6-dinitro-9-N-alkilkarbazol (3,6-DN-9-NAK) ve 3,6-diamino-9-N-alkilkarbazol (3,6-DA-9-NAK) sentezi ile ilgili literatürde birçok referans olmasına karşın, bu çalışmada elde edilen bileşiklerin sentezi için farklı reaktifler kullanılarak veya reaksiyon şartları değiştirilerek değişik bir sentez yöntemi uygulanmıştır (Beginn ve ark., 1994; Watanabe ve ark., 2001; Yang ve ark., 2000). Uygulanan deneysel yöntemler aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3. 3. 1. 9-N-Alkil Karbazol Bileşiklerinin Sentezi (9-NAK)

3 boyunlu bir balonda 20 mL toluen içerisinde karbazol (10 mmol), KOH (15 mmol) ve faz transfer katalizörü olarak 18-Crown-6 (10 mg) karıştırılarak 30 dakika kaynatıldı. 1-bromoalkanların (1-bromoetan, 1-bromodekan) (15 mmol) 10 mL toluen içerisindeki çözeltisi bu reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. 6 saat boyunca kaynatılan karışım oda sıcaklığına soğutuldu, 150 mL etanol eklenip, döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücünün tamamı uçuruldu. Ham ürün, metanolden kristallendirilerek vakumlu desikatörde kurutuldu. Verim: 9-N-etil-karb: 88%; 9-N-desil-karb: 54%.

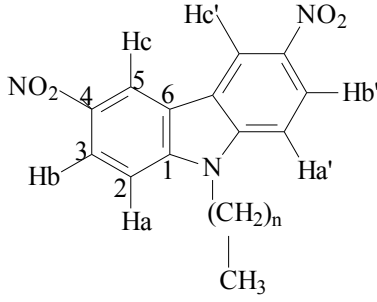
UV-Vis (λ_{\max}) (MeOH): 242, 267, 302 nm. FT-IR (cm^{-1}): (C–H aromatik) 3048; (C–H alifatik) 2911, 2845; (C=C fenil) 1593, 1484, 1451; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$): δ ppm, 8.16 (s, (d, 2H, Ar- H_{aa}); 7.65 (d, 2H, Ar- H_{dd}); 7.55 (t, 2H, Ar- H_{bb}); 7.28 (s, 2H, H_{cc}); 4.38 (t, 2H, -N- CH_2 -); 1.94-1.27 (C-H alifatik; N-desil-karb için), 0.92 (d, 3H, R- CH_3) [Ek 1.1]. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$): δ ppm, 141, (C1); 108, (C2); 126, (C3); 117, (C4); 119, (C5); 123, (C6); 44, (N- CH_2); 34-21, (N- CH_2 - $(\text{CH}_2)_n$); 14, (CH_2 - CH_3) [Ek 1.2]



3. 3. 2. 3,6-Dinitro-9H-N-Alkil Karbazolün Sentezi

2 boyunlu balonda oda sıcaklığında, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (20 mmol), 15 mL asetik asit ve 30 mL asetik anhidritten oluşan karışıma ilave edildi. 10 dakikalık karıştırma işleminden sonra N-alkil karbazol (18 mmol) karışıma yavaş yavaş katı halde ilave edildi. 5 dakika sonra reaksiyon karışımına 10 mL daha asetik asit ilave edilerek, 45 dakika daha karıştırma işlemine devam edildi. Reaksiyon sonunda karışım 500 mL buzlu suya dökülerek, ürün çöktürüldü. Süzülen ürün, 3 defa 300 mL suyla yıkandıktan sonra 60°C de vakumlu etüvde kurtuldu. Verim: 3,6-dinitro-N-etil-karb: 94%; 3,6-dinitro-N-desil-karb: 78%.

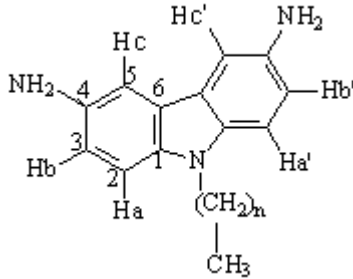
UV-Vis (λ_{\max}) (MeOH): 230, 265, 292 ve 365 nm. FT-IR (cm^{-1}): (C–H aromatik) 3090-3063; (C–H alifatik) 2920, 2850; ($-\text{NO}_2$), 1512, 1312; (C=C fenil) 1601, 1473, 436; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$): δ ppm, 9.18 (s, 2H, Ar- H_{cc}); 8.59 (d, 2H, Ar- H_{bb}); 7.61 (d, 2H, Ar- H_{aa}); 4.41 (t, 2H, -N- CH_2 -); 1.94-1.22 (C-H alifatik; N-desil-karb için), 0.92 (d, 3H, R- CH_3) [Ek 1.3]. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$): δ ppm, 147, (C1); 109, (C2); 127, (C3); 144, (C4); 116, (C5); 124, (C6); 43, (N- CH_2); 34-21, (N- CH_2 - $(\text{CH}_2)_n$); 14, ($-\text{CH}_2$ - CH_3) [Ek 1.4].



3. 3. 3. 3,6-Diamino-9H-N-Alkil Karbazolün Sentezi

3 boyunlu bir balona argon atmosferi altında oda sıcaklığında, 200 mL etanol içerisine 3,6-dinitro-N-alkilkarbazol ve Pd/C (%10, w/w), (0,01 g) ilave edildi. 10 dakika kaynatılan karışıma 10 mL hidrozinyum hidroksit (N₂H₅OH) damla damla ilave edildi. 24 saat boyunca kaynatılan karışım soğutulularak süzgeç kağıdından süzüldü. Etanol, döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılıp, ham ürün 2 defa toluenden kristallendirildi ve vakumlu etüvde 50°C de kurutuldu. Verim: 3,6-diamino-N-etil-karb: 68%; 3,6-diamino-N-desil-karb: 58%.

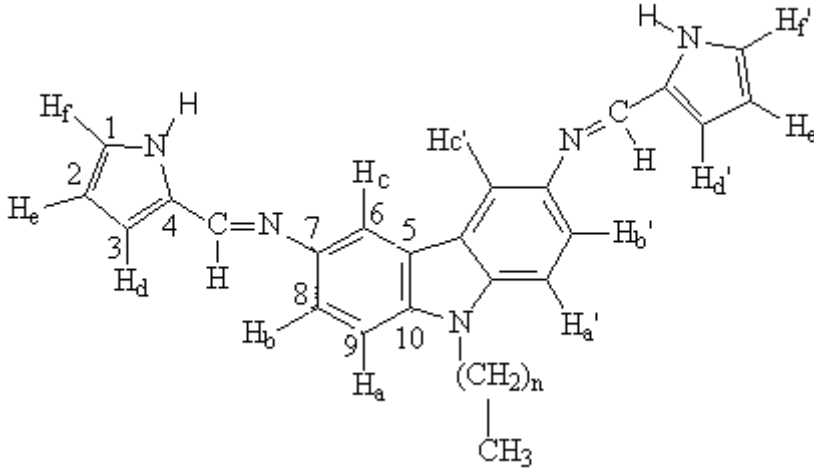
UV-Vis (λ_{max}) (MeOH): 232, 273, 288 ve 317 nm. FT-IR (cm⁻¹): (-NH₂) 3387,3291 (C-H aromatik) 3049,3018; (C-H alifatik) 2918, 2849; (C=C fenil) 1579, 1496, 1474; ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 7.41 (s, 2H, Ar-H_{cc'}) ; 6.89 (d, 2H, Ar-H_{bb'}) ; 7.18 (d, 2H, Ar-H_{aa'}) ; 4.38 (t, 2H, -N-CH₂-); 3.71 (yayvan, 2H, -NH₂); 1.96-1.21 (C-H alifatik; N-desil-karb için); 0.92 (d, 3H, R-CH₃) [Ek 1.5]. ¹³C-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 147, (C1); 109, (C2); 127, (C3); 144, (C4); 116, (C5); 124, (C6); 43, (N-CH₂); 34-21, (N-CH₂-(CH₂)_n); 14, (CH₂-CH₃) [Ek 1.6].



3.3.4. 9-Alkil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-Karbazol-3,6-Diaminin Sentezi

3 boyunlu bir balonda 20 mL metanol içerisinde, 2-pirolkarboksaldehit (20 mmol) ve 3,6-diamino-9H-N-alkil karbazol (10 mmol) ilave edilerek 3 saat boyunca kaynatıldı. Karışımın soğutulması ile çöken ürün süzgeç kağıdından süzüldü. Ham ürün n-heptandan kristallendirilerek, vakumlu desikatörde kurutuldu. Verim: PK-1: %76; PK-2: %72

UV-Vis (λ_{max}) (CHCl₃): 252, 284, 312 ve 352 nm. FT-IR (cm⁻¹): (N-H amin) 3432; (C-H aromatik) 3068, 3022; (C-H alifatik) 2916, 2850; (-CH=N-, imin) 1620; (C=C fenil) 1605, 1578, 1423. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.48, (s, 2H, -CH=N-); 6.72, (d, 2H, Ar-H_{aa}); 6.93, (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7.42 (d, 2H, Ar-H_{ff}); 6.33, (t, 2H, Ar-H_{bb}); 7.99, (d, 2H, H_{dd}); 7.42 (t, 2H, H_{ee}) 4.33 (t, 2H, -N-CH₂-), 1.96-1.30 (C-H alifatik; N-desil-karb için), 1.38 (t, 3H, R-CH₃; N-etil-karb için), 1.00 (t, 3H, R-CH₃; N-desil-karb için) [Ek 1.8]. ¹³C-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 148 (-CH=N-), 124, (C1); 110, (C2); 120, (C3); 131, (C4); 144, (C5); 116, (C6); 109, (C7); 140, (C8); 112, (C9); 123, (C10); 43, (N-CH₂); 34-21, (N-CH₂-CH₂)_n; 14, (CH₂-CH₃) [Ek 1.7; 1.9].



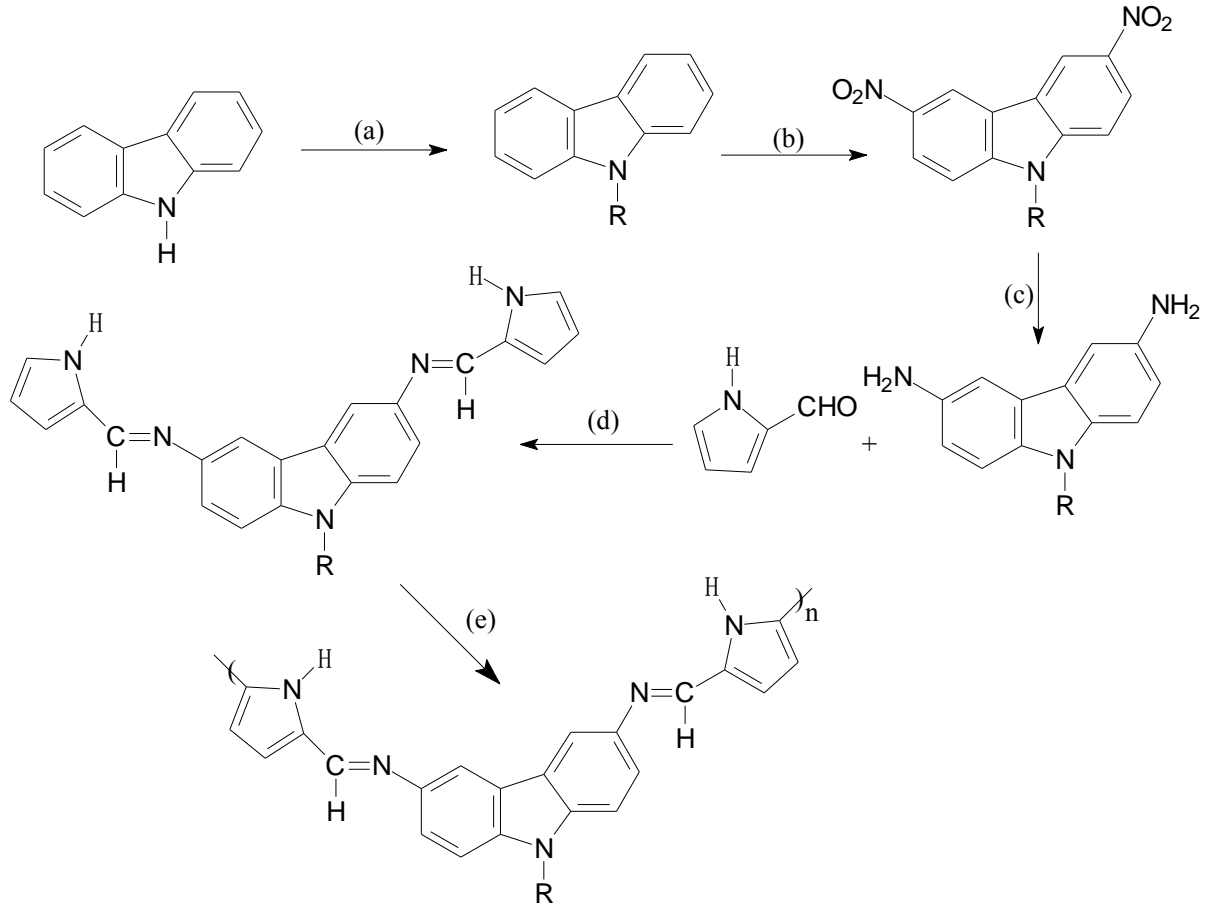
n = 1 (PK-1), 9 (PK-2).

3.3.5. 9-Desil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-Karbazol-3,6-Diaminin**Kimyasal Polimerizasyonu**

3 boyunlu bir balona argon atmosferi altında 50 mL kuru CHCl₃ ve susuz FeCl₃ (0,4 g, 2,5 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında hızlıca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına damla damla imin monomerinin (5 mmol) 20 mL kuru CHCl₃ daki çözeltisi ilave edildi. Bu karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda ortama sırasıyla 50 mL CHCl₃ ve 200 mL metanol ilave edilerek ürün çöktürüldü ve süzüldü. Ham

ürün 100 mL metanol içerisindeki %1' lik N_2H_5OH içerisinde ilave edilerek 12 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Süzülen ürün 3 kez 20 mL metanol ile yıkanarak $70^\circ C$ de vakumlu etüvde kurutuldu. Verim: Poli-PK-2: %55.

UV-Vis (λ_{max}) ($CHCl_3$): 243, 288 ve 356 nm. FT-IR (cm^{-1}): (C-H aromatik) 3058; (C-H alifatik) 2916, 2845; (-CH=N-, imin), 1608; (N-H gerilme) 3357; (C=C fenil) 1577, 1527, 1484. 1H -NMR ($CHCl_3$ -d): δ ppm, 8,55 (s, 2H, -CH=N-); 7,90-6.70 (m, 10H, C-H aromatik), 4.19 (br, 2H, -N-CH₂-), 1,86-1,10 (C-H alifatik; N-desil-karb için), 0.90 (d, 3H, R-CH₃). ^{13}C -NMR ($CHCl_3$ -d): δ ppm, 154, (-CH=N-); 144-112, (C, aromatik); 45, (N-CH₂); 36-19, (N-CH₂-(CH₂)_n); 14, (CH₂-CH₃) [Ek 1.10].



(a) R-Br, 18-Crown-6, KOH, toluen, $110^\circ C$, 10 s reflüks, (b) $Cu(NO_3)_2 \times 2,5 H_2O$, asetik asit-asetik anhidrid, 1 s, r.t. (c) Pd/C, N_2H_4OH , EtOH, 24 s reflüks (d) MeOH, 3 s reflüks, (e) $FeCl_3$, $CHCl_3$, 48 s r.t.

Şekil 3.2. PK polimerlerinin sentezinde uygulanan sentetik yol.

3.3.6. 9-Etil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetlen]-9H-Karbazol-3,6-Diaminin**Elektrokimyasal Polimerizasyonu**

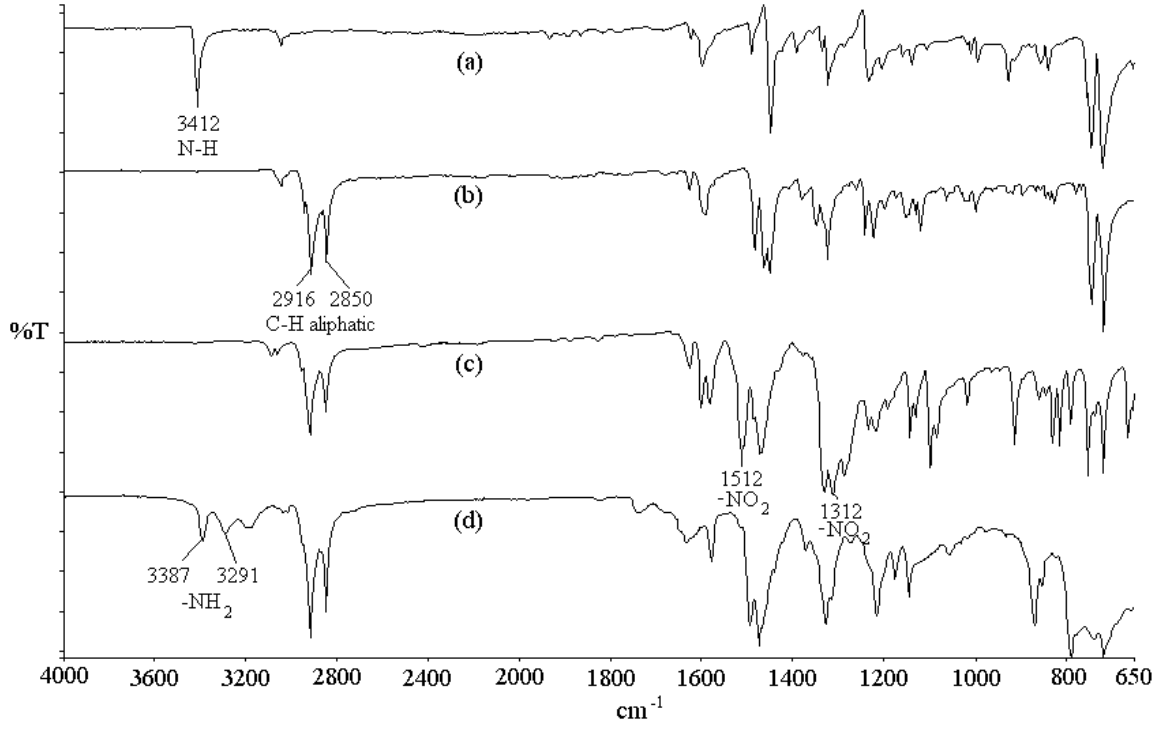
Yapılan denemede, PK-1 monomeri (2×10^{-3} M) ve pirol (2×10^{-3} M), $\text{NaClO}_4/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) destek elektrolit çözeltisinde çözüldükten sonra, 100 mV/s tarama hızında, -0,5 V - +1,5 V potansiyel aralığında ard arda taranarak, Pt ve ITO/cam elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır (Şekil 3.3).



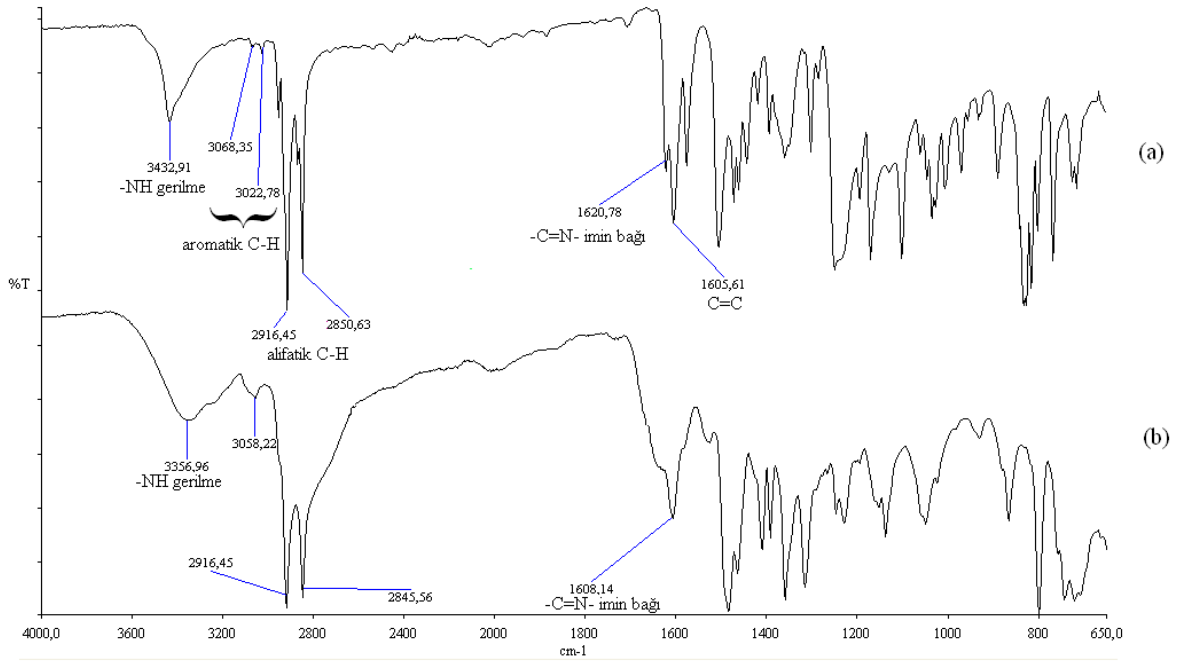
Şekil 3.3. 9-etil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetlen]-9H-karbazol-3,6-diaminin pirol ile elektropolimerizasyonu.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. PK Polimerlerinin ve Çıkış Bileşiklerinin Yapısal Karakterizasyonu**

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonunda oluşan ve/veya kaybolan bağları gözleyebildiğimiz FT-IR tekniği reaksiyon takibi için ideal bir yöntemdir. 9-NAK türevlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında (şekil 4.1a), alifatik C-H gerilme titreşimleri 2916 ve 2850 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. N-H grubunun alkil grupları ile sübstitüe edilmesi sonucunda bu gruba ait karakteristik 3412 cm^{-1} deki N-H bandı kaybolmuştur. Bundan sonraki aşamada 3,6-DN-9-NAK türevlerine ait FT-IR spektrumlarına bakıldığında halkaya $-\text{NO}_2$ grubunun katılmasıyla bu gruba ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 1512 ve 1312 cm^{-1} de açıkça gözlenmektedir. Dinitrokarbazol türevlerinin indirgenmesiyle oluşan diaminokarbazol türevlerine bağlı olarak meydana gelen $-\text{NH}_2$ grubuna ait karakteristik titreşimler 3387 ve 3291 cm^{-1} de açıkça gözlenmektedir. Sentezlenen diaminokarbazol türevlerinin 2-pirolkarboksaldehit ile reaksiyonundan meydana gelen bileşiklerdeki imin ($-\text{C}=\text{N}-$) bağının gerilme titreşimleri 1620 cm^{-1} de gözlenmektedir ve $-\text{NH}_2$ bağına ait karakteristik titreşimler kaybolmuş ve bağlanan pirol grubuna ait karakteristik $-\text{NH}$ gerilme titreşimi 3433 cm^{-1} de gözlenmiştir (şekil 4.1b). Elde edilen imin köprülü pirol-karbazol monomerinin FeCl_3 ile kimyasal polimerizasyon ürününün FT-IR spektrumunda (şekil 4.1b), polimerizasyona bağlı olarak tüm pikler yayvanlaşmış ve bir miktar da kaymıştır. Örneğin $-\text{NH}$ bağına ait gerilme titreşimi 3433 cm^{-1} den, 3357 cm^{-1} ye kaymış; imin bağına ait titreşim ise 1620 cm^{-1} den 1608 cm^{-1} e kaymıştır. Bu da yapının polimerleştiğine dair bir kanıt olarak söylenebilir.

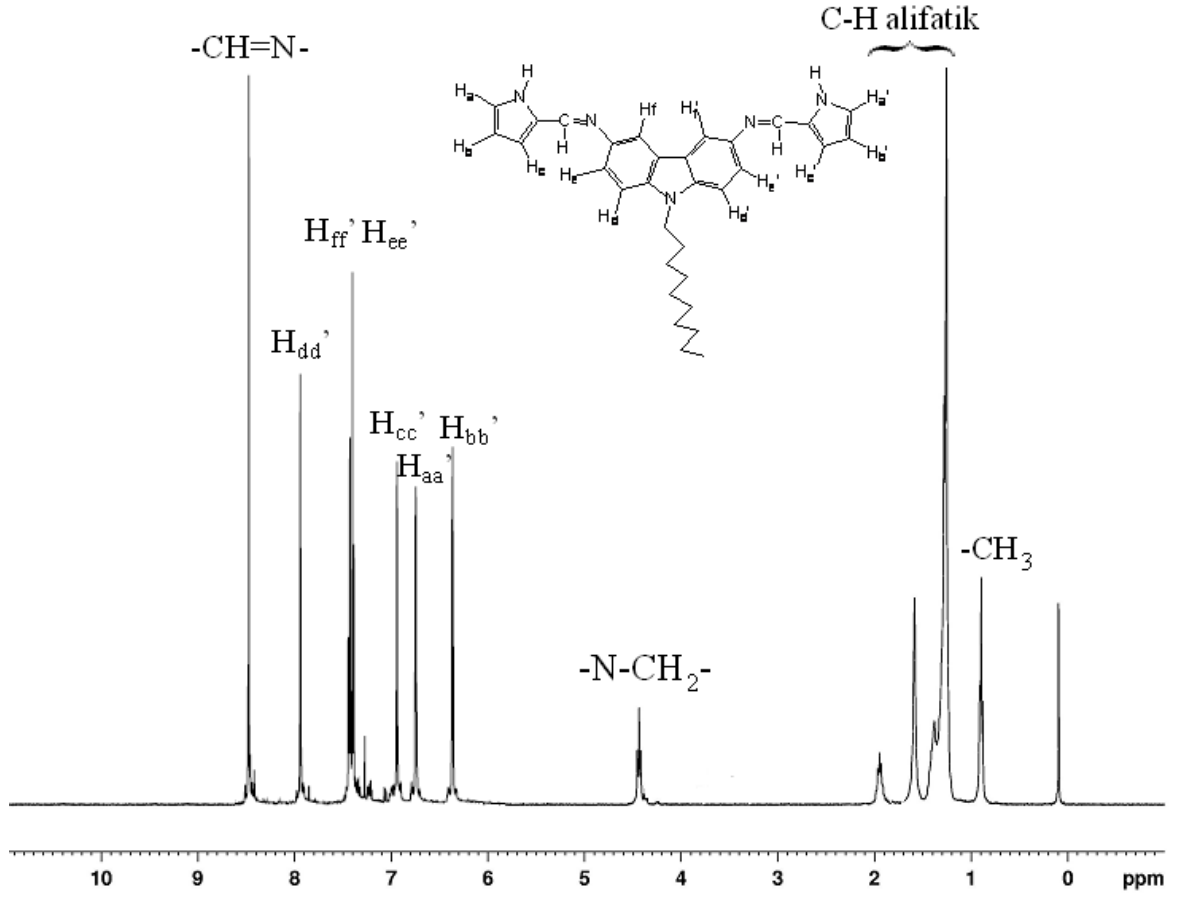


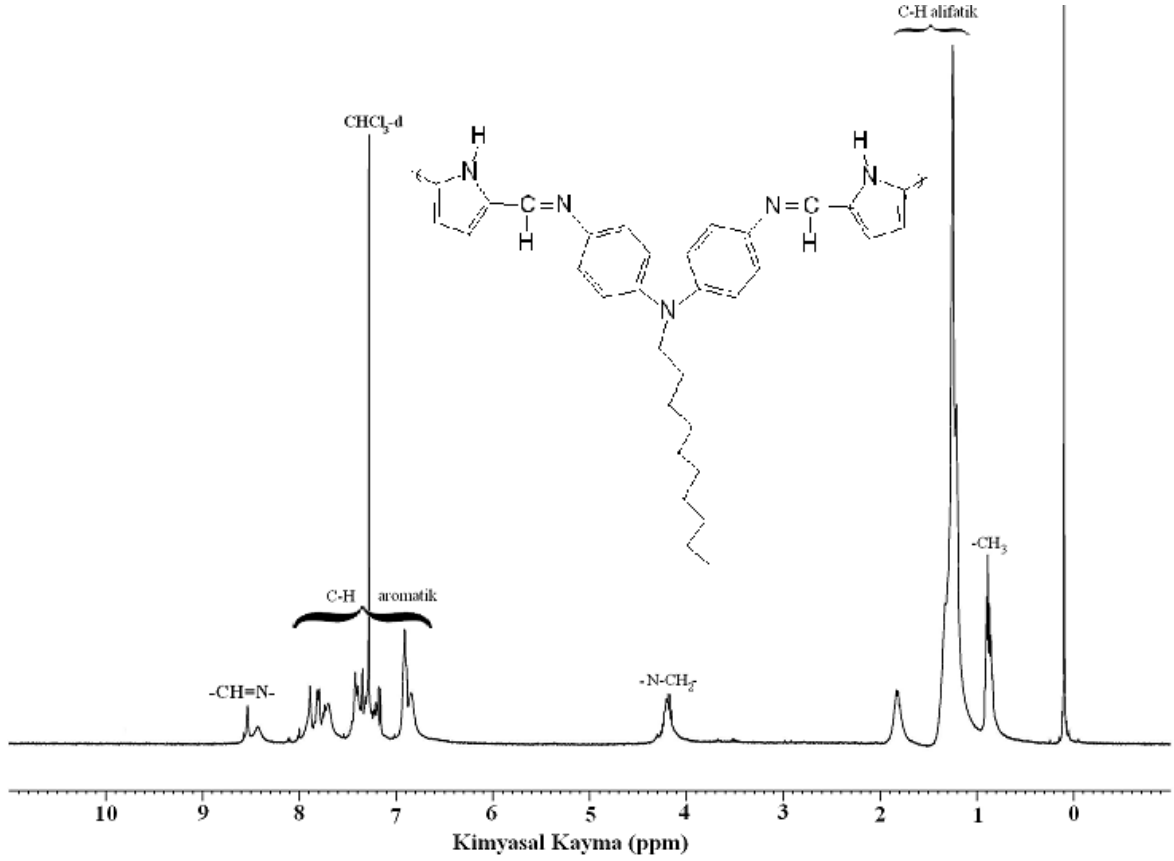
Şekil 4.1a. (a) Karbazol (b) 9-NAK (c) 3,6-DN-9-NAK (d) 3,6-DA-9-NAK bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.



Şekil 4.1b. (a) PK-2 ve (b) Poli-PK-2'ye ait FT-IR spektrumları.

Reaksiyonların takibi için FT-IR tekniği yeterli olsa da sentezlenen tüm moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verilerinden faydalanılmıştır. Çıkış bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları EK-1’de tablo şeklinde verilmiştir. Sonuç ürünlerinden PK-1 ve PK-2’nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında sadece farklı alkil gruplarına sahip olduğundan tüm aromatik bölgede benzer titreşimler gözlenmiştir. Her iki yapı için benzer pikler gözlenmiştir. Her iki yapının sentezinde son basamak reaksiyonunda oluşan imin ($-\text{CH}=\text{N}-$) bağına ait 8,48 ppm’de gözlenen karakteristik tekli sinyal monomerin başarıyla sentezlendiğine dair en büyük kanıttır. Her iki PK monomerlerindeki aromatik protonlara ait sinyaller 7,99-6,33 ppm arasında gözlenmiştir. Azotun elektronegatif atom olmasından dolayı, bağlı olan $-\text{CH}_2$ grubuna ait sinyal diğer alifatik protonlara ait sinyallerden daha aşağı alanda (yüksek ppm değerinde) triplet olarak gözlenmiştir (4,33 ppm). Alifatik uç grup olan $-\text{CH}_3$ grubuna ait sinyal ise PK-1 molekülünde 1,44 ppm de gözlenirken PK-2 molekülünde $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar elektronegatif atom etkisinden uzak olduğu için 0,93 ppm de gözlenmiştir (şekil 4.2a). Polimerizasyon (Poli-PK-2) sonunda tüm protonlara ait sinyaller genişlemiş ve bir miktar da kaymıştır (Şekil 4.2b). Bulunan sonuçlar $^{13}\text{C-NMR}$ verileriyle beraber değerlendirildiğinde, tüm monomer ve polimerlerin başarıyla sentezlendiği kanıtlanmaktadır.

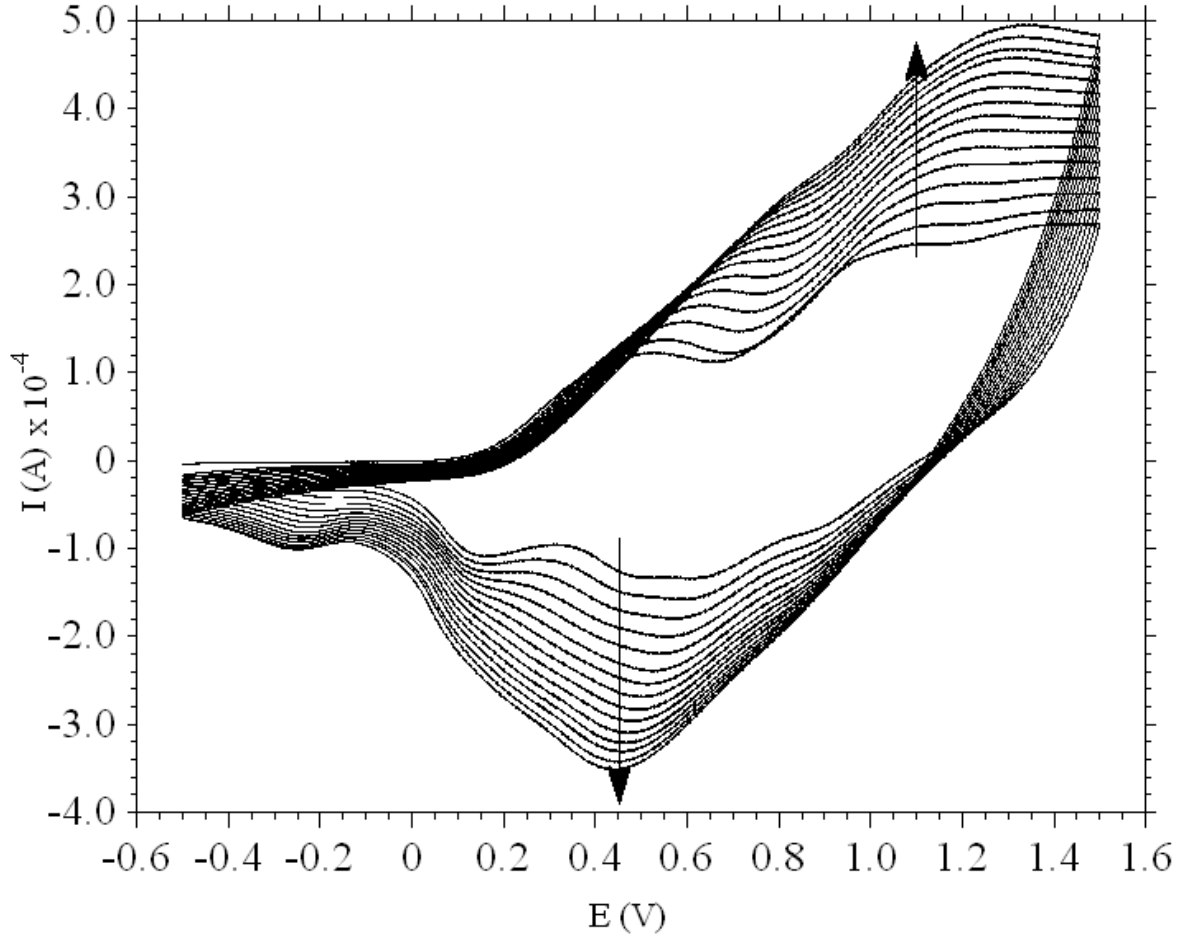
Şekil 4.2a. PK-2'ye ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.



Şekil 4.2b. Poli-PK-2 'ye ait ^1H -NMR Spektrumu.

Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PK-2 polimerinin molekül ağırlığı tayini büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. SEC analizinden elde edilen kromotogramdan faydalanarak elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bu polimerin dar bir molekül ağırlığına sahip tek fraksiyondan meydana geldiği, sayıca ortalama molekül ağırlığının 37149 g/mol, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 46274 g/mol ve buna bağlı olarak heterojenlik indeksi değeri de 1,24 gibi dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu ve yaklaşık 75-80 tekrarlanan birimden meydana geldiği saptanmıştır.

Elektrokimyasal polimerizasyonla sentezlenen Poli-PK-1 bileşiği Pt elektrot yüzeyine -0,5 V - +1,5 V potansiyel aralığında ard arda taranarak elektrokimyasal olarak kaplanmıştır (şekil 4.3).



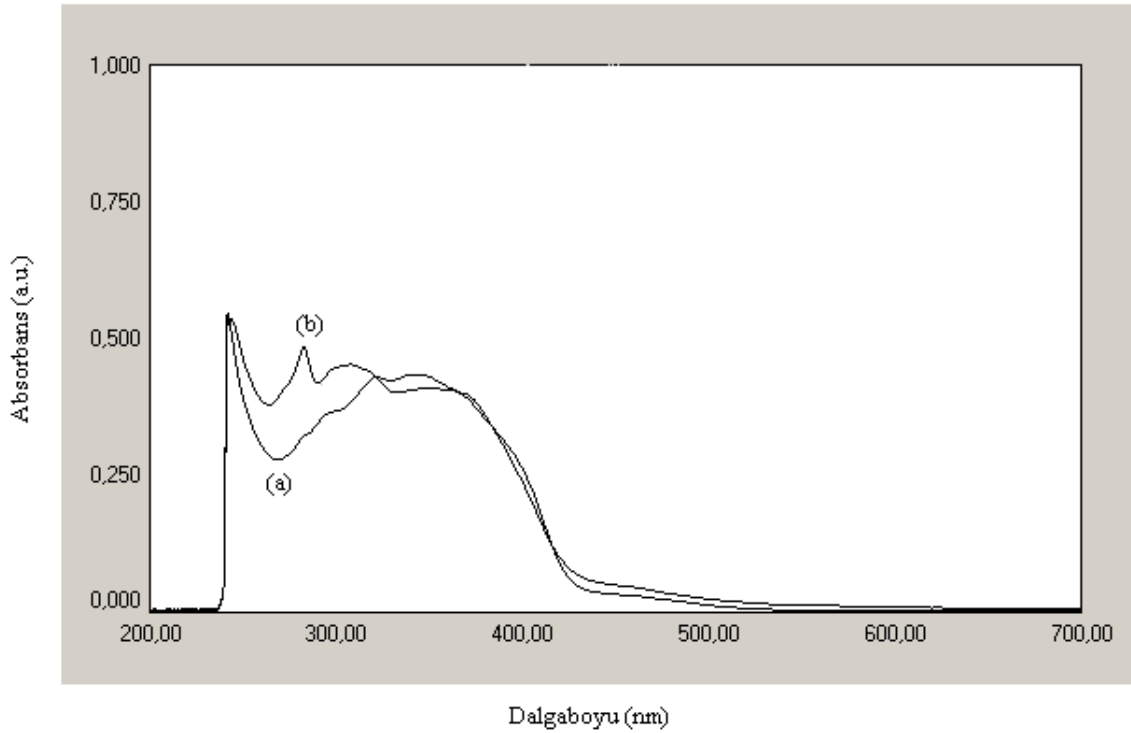
Şekil 4.3. PK-1 polimerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.

Polimer zincirinin uzaması sonucunda, ana zincirde oluşan di-pirol gruplarına ait tersinir piklerin her ikisinin şiddeti de anodik taramanın tekrarlanması ile artmıştır. Polimerizasyon sonucunda konjugasyonun uzamasından dolayı bu pikler yayvanlaşmış ve bir miktar da düşük potansiyele kaymıştır. Aynı şartlarda çalışma elektrodu olarak ITO kullanılmasıyla polimer, şeffaf ITO yüzeyine kaplanarak, polimer film oluşturulmuştur.

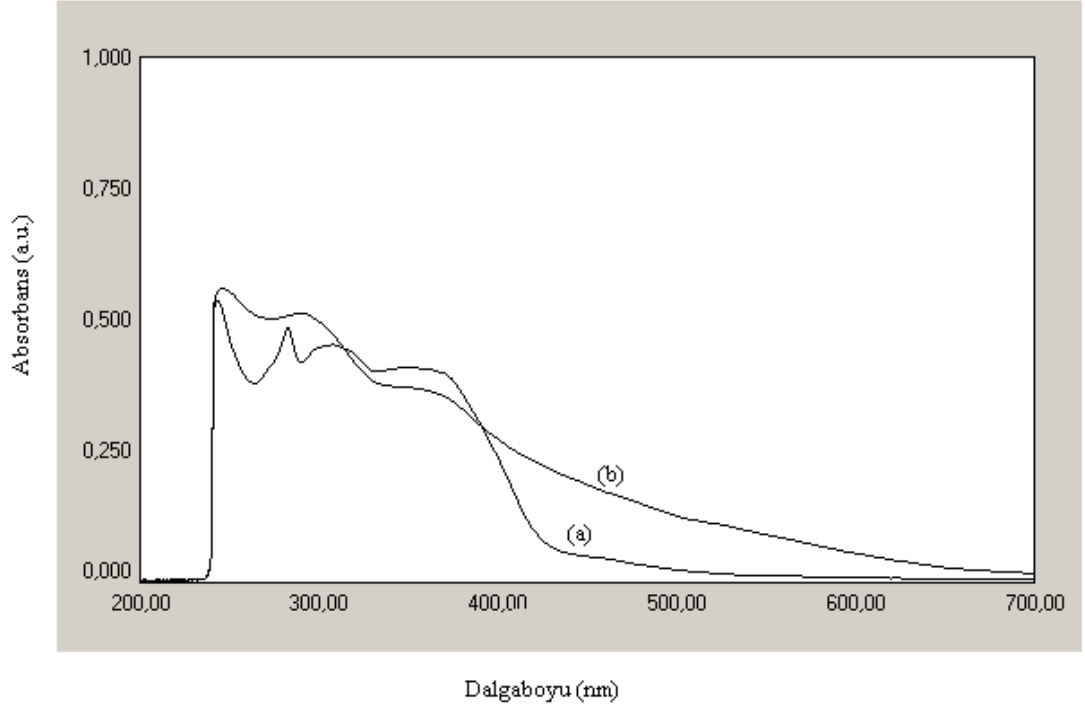
4.2. Sentezlenen Polimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri

Bileşiklerin UV-Vis spektrumları için ölçümler, sıvı CHCl_3 içindeki çözeltilerinde alınmıştır (şekil 4.4). PK monomer ve polimerlerine ait elektronik absorpsiyon ve optik bant boşluğu değerleri çizelge 4.1 de gösterilmiştir. PK monomer ve polimerlerinin elde edilen spektrumlarında, pirol, karbazol ve imin gruplarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait çoklu absorpsiyon pikleri görülmüştür. Şekil 4.4 A daki maksimum absorpsiyon pik

değerlerine bakıldığında, PK-1 ve PK-2 ye ait pikler fotoaktif grupların aynı olmasından dolayı sadece 1-2 nm lik farklılıklarla gözlenmiştir. Şekil 4.4 B de görüldüğü gibi polimer (Poli-PK-2) bandı monomer (PK-2) bandına göre 20 nm' lik bir kırmızı bölgeye kayma göstermiştir. Bu kayma aynı zamanda polimere ait absorpsiyon bandının karakteristik bir şekilde yayvanlaşmasından dolayı bant boşluğu değerine daha büyük oranda yansımıştır. PK-2' ye ait maksimum absorpsiyon piki 352 nm'de gözlenmiş ve optik bant boşluğu değeri (E_g) 2,83 eV olarak bulunmuştur. PK-2 nin oksidatif polimerizasyon ürünü olan Poli-PK-2 ye bakıldığında maksimum absorpsiyon bandı 372 nm'de gözlenirken bant boşluğu değeri 2,55 eV olarak hesaplanmıştır. PK-2 ve Poli-PK-2 nin elektrokimyasal ve optik bant boşluğu değerleri kıyaslandığında birbiri ile uyuşmadıkları görülmektedir (çizelge 4.1). Bu da sentezlenen moleküllerin donör-akseptör etkileşiminden dolayı elektroaktif ve fotoaktif merkezlerin birbirinden bağımsız davrandığını göstermektedir.

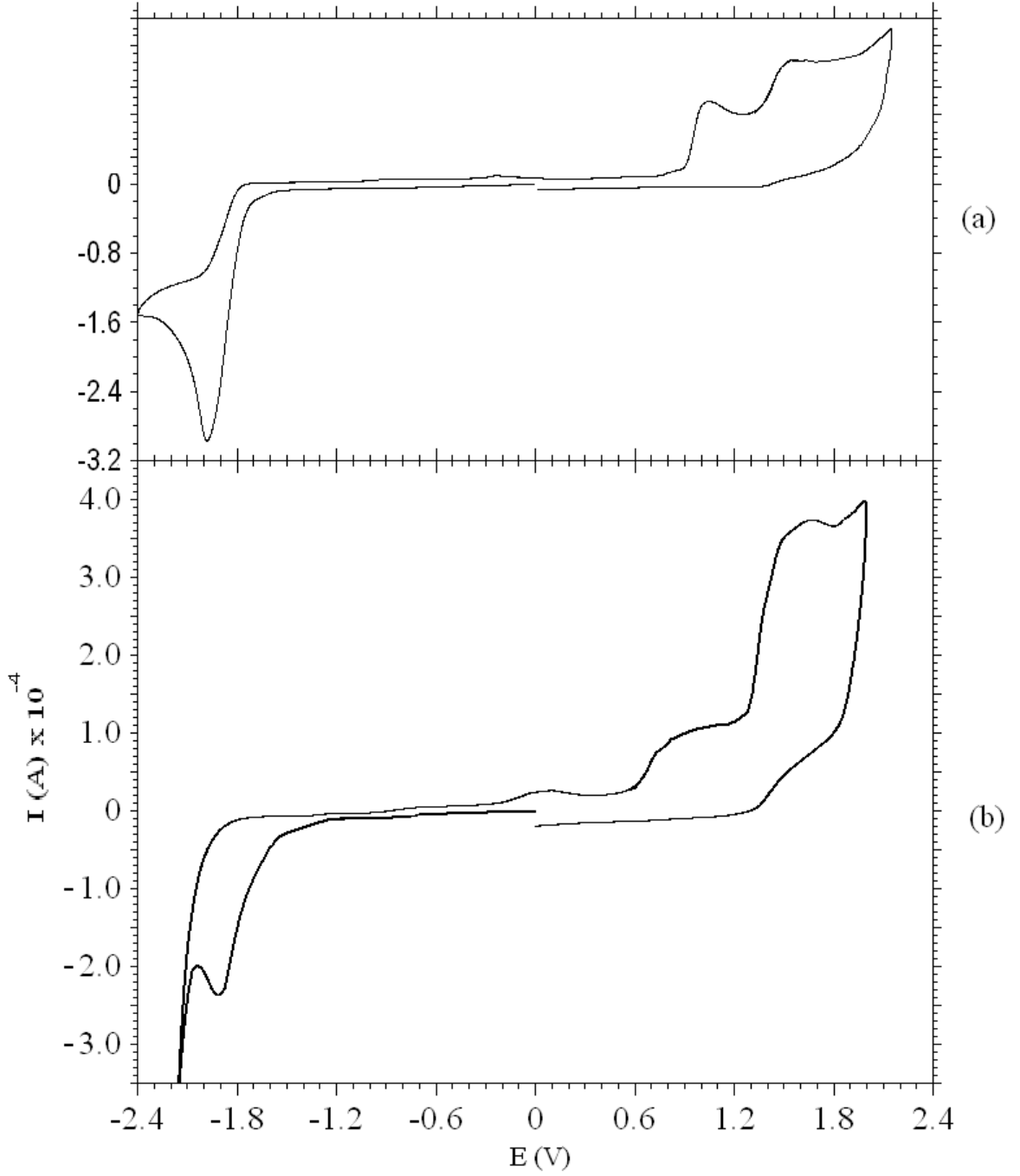


Şekil 4.4 A. PK-1 (a) ve PK-2 (b) UV-Vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.4 B. PK-2 ve poli-PK-2 UV-Vis absorpsiyon spektrumu [(a) PK-2'nin CHCl_3 'deki çözeltisi (b) poli-PK-2'nin CHCl_3 'deki çözeltisi]

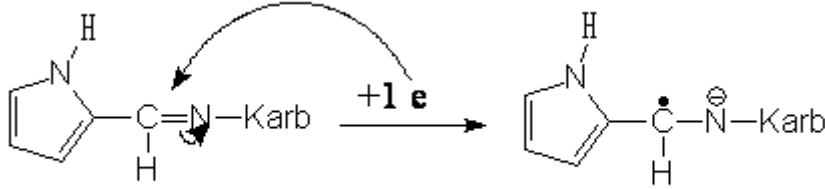
PK monomer ve polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri tekniği ile incelenmiş ve şekil 4.5'de PK-2 ve poli-PK-2'ye ait CV voltamogramı gösterilmiştir. CV ölçümleri oda sıcaklığında CH_3CN çözeltisi içinde alınmış ve destek elektrolit olarak 0,1 M TBAPF_6 kullanılmıştır.



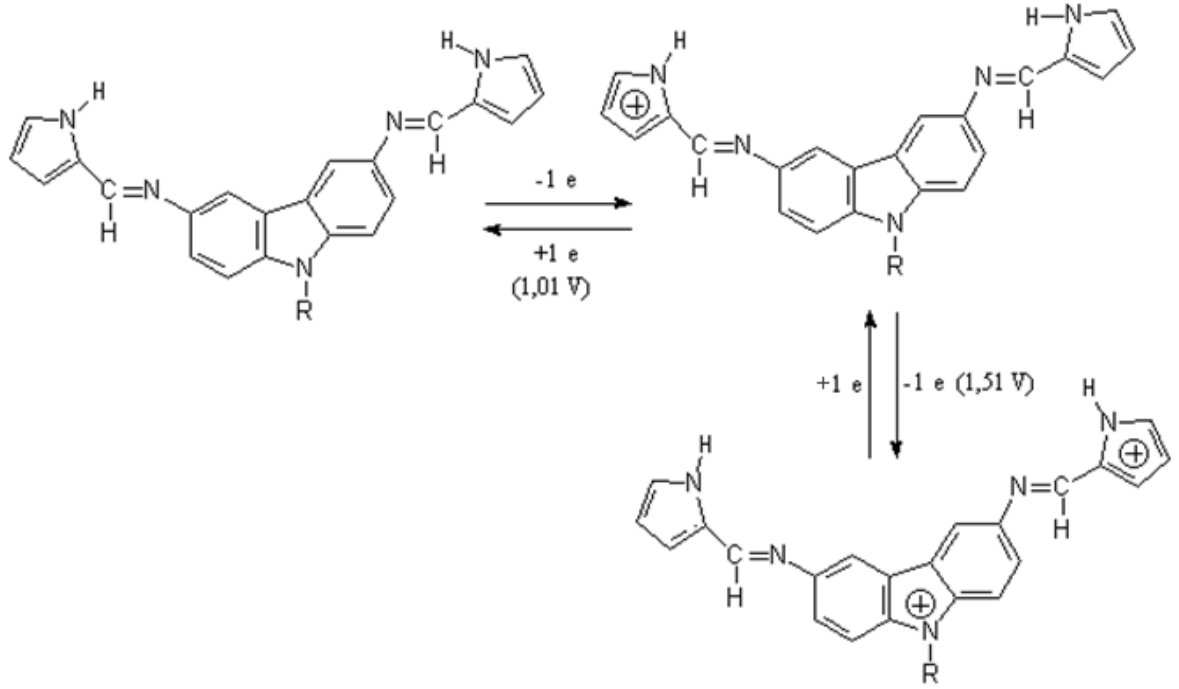
Şekil 4.5. PK-2 (a) ve poli-PK-2'nin (b) döngüsel voltamogramı, (tarama hızı 100 mV/s, Ag-AgCl referans elektrot).

Katodik tarama bölgesinde, PK-2 ve poli-PK-2 bileşikleri, imin bağının (-CH=N-) indirgenmesinden kaynaklanan bir adet tersinmez indirgenme piki göstermişlerdir. Bileşiğin indirgenme potansiyeli değerleri molekül içi ve moleküller arası elektron transferine bağlı olduğu için, polimerizasyon sonunda imine ait indirgenme piki

yayvanlaşmış ve daha yüksek potansiyele kaymıştır. Bu sebepten dolayı PK-2 monomerine ait indirgenme piki -1,98 V da gözlenirken poli-PK-2 bileşiğine ait pik -1,84 V da gözlenmiştir. Bileşiklerinin elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucunda meydana gelen reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.



Anodik tarama bölgesinde tüm PK bileşikleri iki yarı tersinir yükseltgenme piki vermiştir. PK-2 bileşiğindeki pirol grubuna ait yükseltgenme piki +1,01 V' da ve karbazol grubuna ait yükseltgenme piki +1,51 V' da göstermiştir. Aynı zamanda PK-1 bileşiği de benzer yükseltgenme pikleri vermişlerdir. PK-2 nin FeCl₃ ile oksidatif polimerizasyon ürünü olan poli-PK-2 nin ana zincirindeki pirol gruplarının bipirol gruplarına dönüşmesi sonucunda meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden dolayı 1,01 V daki yükseltgenme piki yayvanlaşarak 0,81 V'a düşmüştür, buna karşılık karbazol grubunun oksidasyon potansiyeli çok fazla değişime uğramamıştır. Elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu mekanizması aşağıda gösterilmektedir.



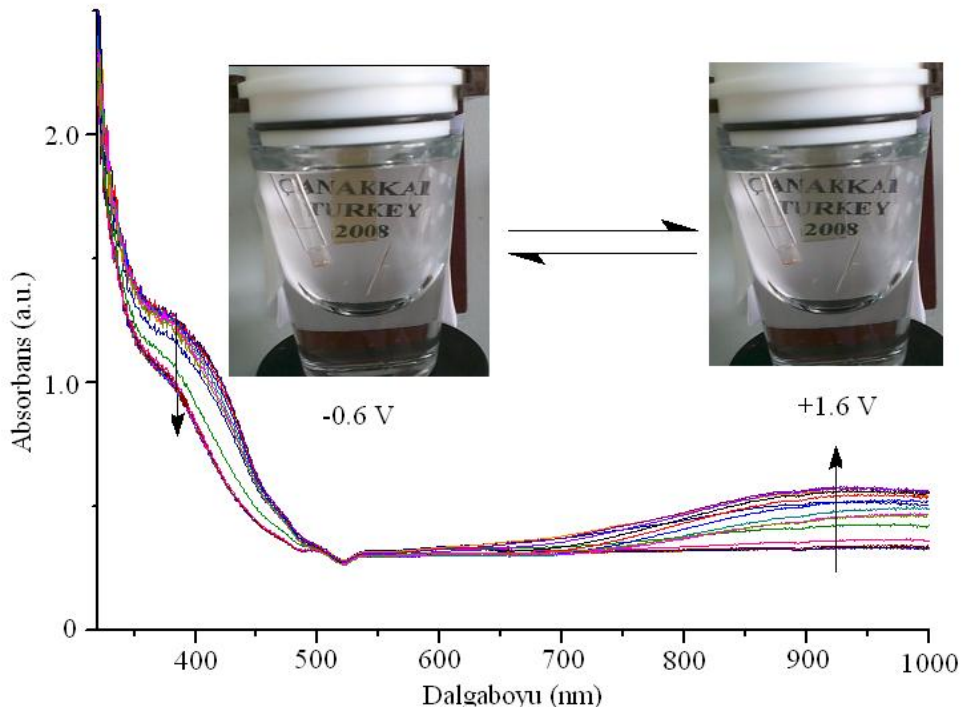
Elektrokimyasal ve optik ölçümler sonucunda çizelge 4.1’deki değerler elde edilmiş ve elde edilen iletken polimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin ve band boşluğu değerlerinin fotelektronik sistemlerde boşluk aktarım malzemesi (HTM) olarak kullanılabilmesi için uygun olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.1. PK-2 monomer ve polimerlerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve optik band (E_g) boşluğu değerleri

Bileşik	İndirgenen grup ve pik potansiyeli (V)		Yükseltgenen grup ve pik potansiyeli (V)		H	L	(E'_g) Elektrokimyasal band boşluğu (eV)	(E_g) Optik band boşluğu (eV)
	-HC=N-(imin)	Pirol (Halka)	Karbazol (Halka)	O	M	M		
PK-2	-1.98	+1.01	+1.51	-5.28	-2.67	2.61	2.83	
Poli-PK-2	-1.84	+0.81	+1.50	-4.98	-2.81	2.17	2.55	

4.3. Sentezlenen Polimerlerin Spektroelektrokimyasal Davranışları, Elektrokromik Özellikleri

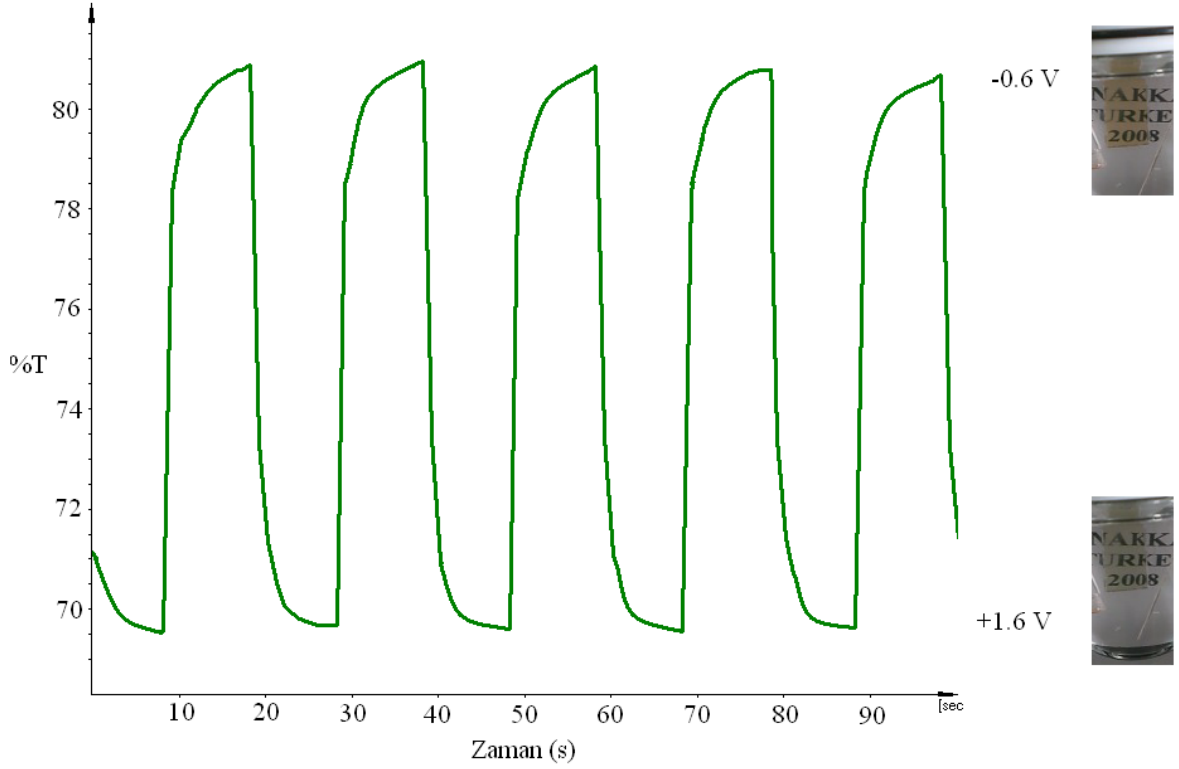
İletken polimerler elektropolimerizasyon sonucunda şeffaf ITO/cam yüzeyine ince film oluşturarak kaplanabilirler ve bu filmlere dışarıdan voltaj uygulandığında polimerin optik özelliklerinde meydana gelen değişime bağlı olarak (spektroelektrokimyasal ölçümler) filmin renginde değişimler meydana gelir. Bu olaya elektrokromizm denir. PK-1 polimer filme $-0,6$ V ila $+1,6$ V aralığında uygulanan potansiyel ile polimerin yükseltgenmesi ve buna bağlı olarak yapısında meydana gelen radikal katyonlar (polaron) sonucunda UV-Vis absorpsiyon spektrumunda 380 nm bandı azalmış ve 950 nm de yayvan bir band oluşarak şiddeti de uygulanan voltaja bağlı olarak artmıştır. Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi uygulanan voltaja bağlı olarak filmin rengi turuncudan maviye dönmüştür.



Şekil 4.6. Poli-PK-1 filme ait spektroelektrokimyasal ölçümler.

Polimer filmin elektrokromik değişim sırasında kararlılığını ve performansını belirlemek amacıyla filme 10 ar sn boyunca sırasıyla $-0,6$ V ve $+1,6$ V uygulanmış ve bu potansiyel değişimleri sırasında 950 nm deki absorpsiyon şiddetlerinin değişimi anlık olarak kaydedilmiştir (şekil 4.7). Bu yöntem (iki basamaklı kronoamperometri) ile polimer

filmin uygulanan potansiyel ile renk değişim zamanı 4,3 sn (turuncudan maviye) iken indirgenme renk değişim zamanı (maviden turuncuya) 5 sn nin üzerinde hesaplanmıştır. İki potansiyel arasındaki % geçirgenlik değişimi ise %10,5 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen polimerlerin elektrokromik malzemelerde kullanılabileceği saptanmıştır.

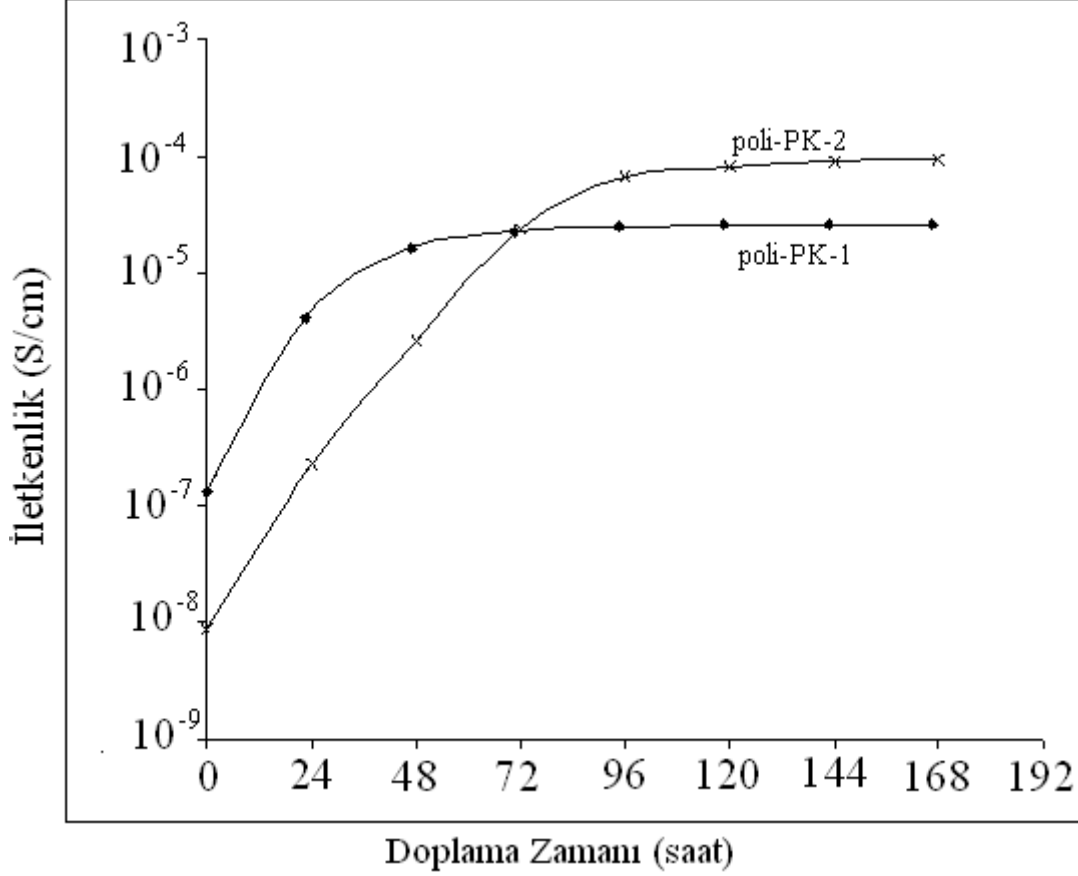


Şekil 4.7. ITO/Cam yüzeyindeki Poli-PK-1 filme ait kronoamperometrik çalışma.

4.4. Sentezlenen Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri

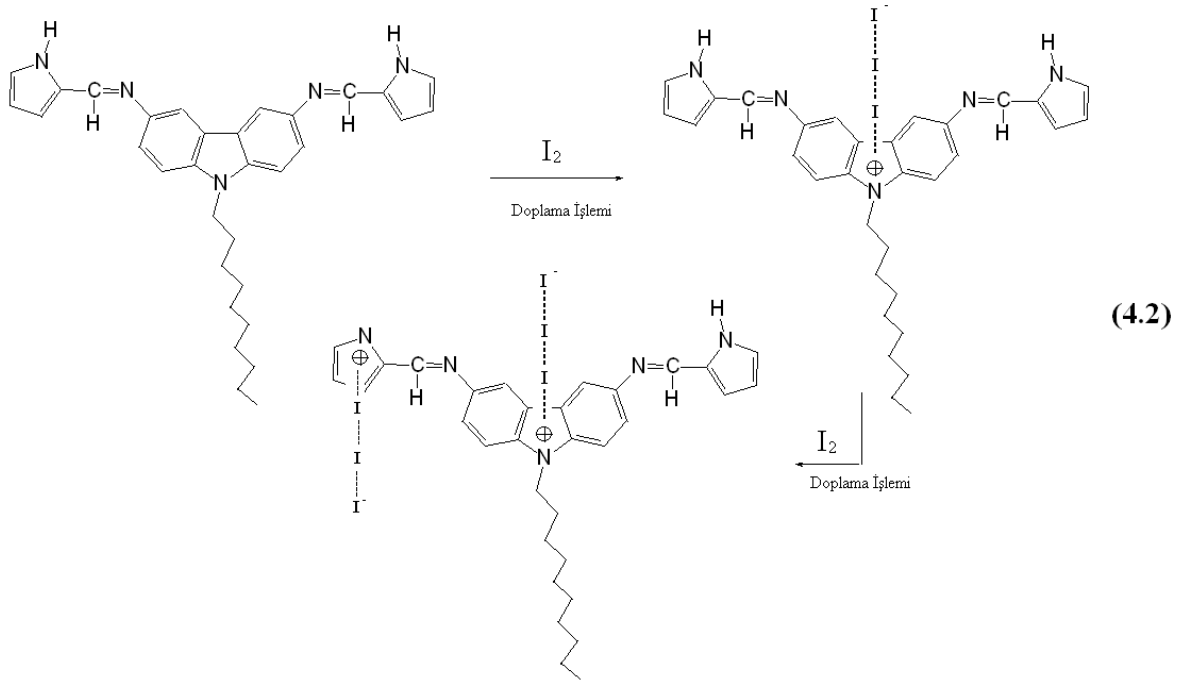
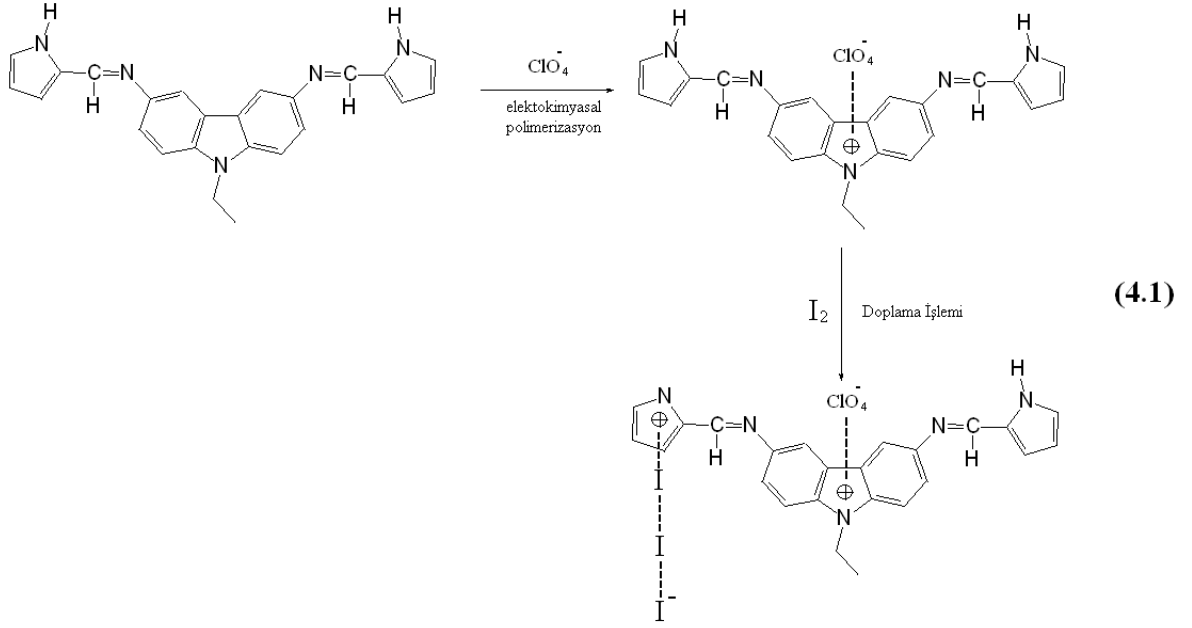
Elektrokimyasal yolla direkt olarak ITO/cam yüzeyine sentezlenmiş Poli-PK-1 bileşiği ile kimyasal yöntemle sentezlenmiş ve ITO/cam yüzeyine 'döndürme ile kaplama' yöntemiyle kaplanmış Poli-PK-2 bileşiğinin iletkenlik ölçümleri elektrometre vasıtasıyla 4 nokta prob tekniği kullanılarak yapılmıştır. Her iki film iyot buharına maruz bırakılarak günlük olarak iletkenlik değişimleri takip edilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında pirolün komonomer olarak kullanılması ve bu işlem sırasında ortamdaki perklorat (ClO_4^-) iyonlarının kısmen de olsa dopant olarak polimer yüzeyine tutunması sonucunda Poli-PK-1'in başlangıç iletkenlik değeri, Poli-PK-2'den yaklaşık olarak 10 kat daha yüksek bulunmuştur. Etil grubunun desil grubuna göre sterik etkisinin daha düşük olmasından dolayı Poli-PK-1 bileşiği yaklaşık 2 gün sonunda maksimum iletkenlik değerine

ulaşmasına rağmen Poli-PK-2 için bu işlem 4 gün sürmüştür. Poli-PK-1 bileşiğininiletkenlik değeri sonuçta 10^{-7} S/cm den 10^{-5} S/cm'ye, Poli-PK-2 için ise 10^{-8} S/cm den 10^{-4} S/cm'ye kadar değiştiği görülmüştür. Poli-PK-1 ve Poli-PK-2 bileşiklerinin iletkenliklerinin zamana bağlı olarak artışı şekil 4.8 de verilmiştir.



Şekil 4.8. Poli PK-1 ve Poli PK-2 için iletkenliğin zamana karşı çizilen grafiği.

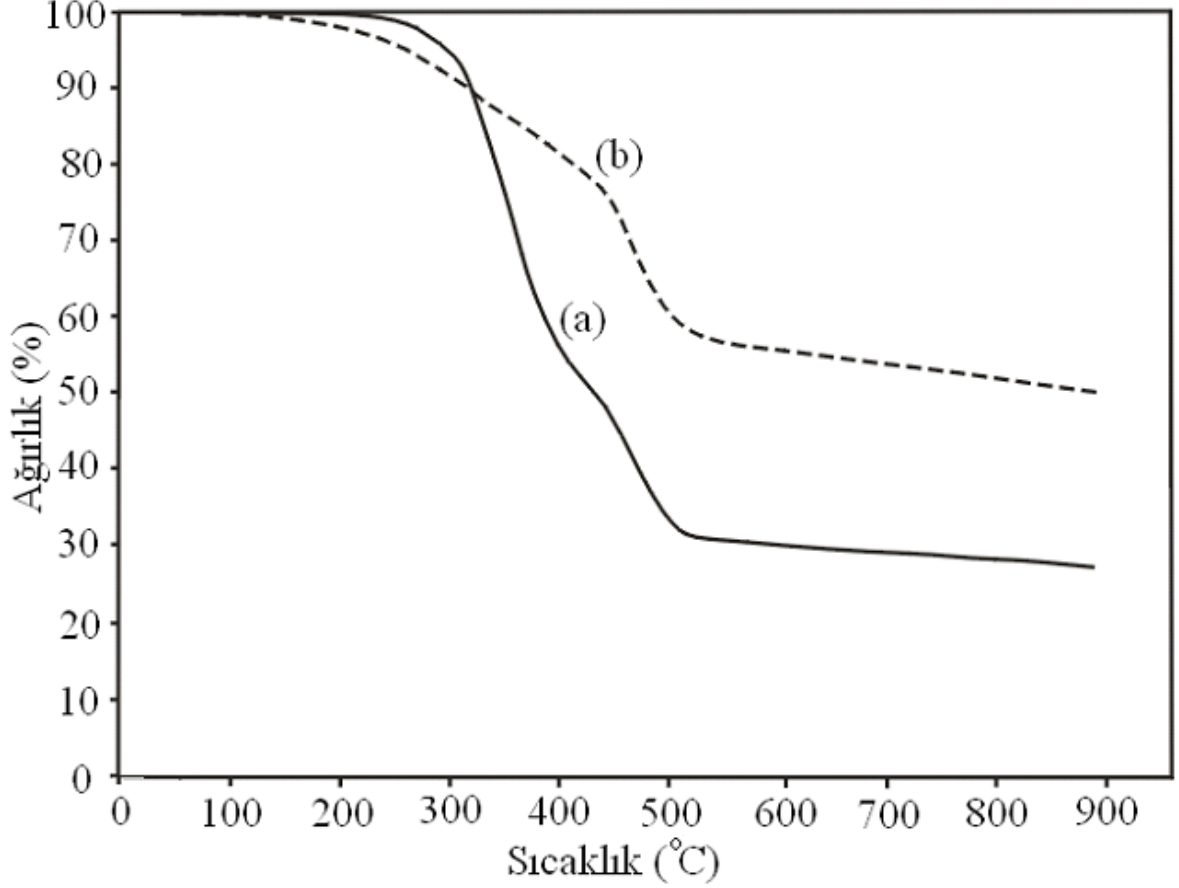
PK-1 (4.1) ve PK-2 (4.2) 'nin iletkenlik mekanizmaları aşağıda görülmektedir.



4.5. Sentezlenen Polimerlerin Termal Bozunma Verileri

Sentezlenen PK-2 monomer ve polimerinin TGA kromotogramları şekil 4.9’da verilmiştir. TGA’dan elde edilen veriler sonucunda ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_{on}), maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}), %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. Buna göre Poli-PK-2 230 °C’ye

kadar kararlı olup 900 °C’de %51,7 lik bir kalıntı bırakmıştır ve oldukça kararlı olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.9. PK-2 monomer (a) ve Poli-PK-2 polimerine (b) ait TGA termogramları.

Çizelge 4.2. PK monomer ve polimerlerine ait termal bozunma verileri

Bileşik	TGA				
	^a T _{on}	^b T _{max.}	^c 20%	^d 50%	% 900°C'deki kalıntı miktarı
PK-2	272	290 - 455	344	431	26,7
Poli-PK-2	230	340 - 472	422	> 900	51,7

a: ilk bozunma sıcaklığı, b: maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri, c: %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, d: %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Ana zincirinde pirol ve karbazol grupları içeren imin monomerleri 4 basamakta sentezlenmiş ve hem kimyasal hemde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir. Sentezlenen tüm moleküllerin reaksiyon takibi FT-IR tekniğiyle adım adım kontrol edilmiştir. FT-IR verilerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında, polimerizasyon sırasında piklerin beklenildiği gibi yayvanlaştığı görülmüştür. Bu, yapının polimerleştiğine dair bir kanıt olarak söylenebilir.

Yapı tayininde diğer bir yol olan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR verilerinden de yararlanılmıştır. ¹H-NMR spektrumunda öncelikle PK-1 ve PK-2 monomerlerinin yapı tayini yapılmış ve imin (-CH=N-) bağına ait 8,48 ppm'de gözlenen karakteristik tekli sinyal, monomerin başarıyla sentezlendiğine dair en büyük kanıt olmuştur. Alifatik uç grup olan -CH₃ grubuna ait sinyal PK-1 molekülünde 1,44 ppm de gözlenirken, PK-2 molekülünde -CH₃ grubuna ait protonlar elektronegatif atom etkisinden uzak olduğu için 0,93 ppm de gözlenmiştir. Polimerde ise sonunda tüm protonlara ait sinyaller genişlemiş ve bir miktar da kaymıştır.

Büyükölçekçe ayırma kromatografisi (SEC) molekülleri tanecik boyutuna göre ayırıştıran bir kromatografik yöntemdir. SEC ile polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri hesaplanmıştır. Polimerin dar bir molekül ağırlığına sahip ve heterojenlik indeksinin 1,24 olduğu bulunmuştur.

Pirol-imin bileşiklerinin düşük bir yükseltgenme potansiyeline (Ag/Ag⁺ elektroda karşı ≈ 0,8 eV) sahip olup, elektrokimyasal yöntemle herhangi bir ko-monomer gereksinimi olmadan kolayca polimerleştiği bilinmektedir. PK-1'in elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi için yapılan denemede bu şekilde polimerleşme başarılı olmasına rağmen elde edilen polimerik film herhangi bir elektrokromik etki göstermemiştir. Bu sebepten dolayı pirol elektropolimerizasyonda komonomer olarak kullanılmış ve bu şekilde elektrokromik polimerik film elde edilmiştir.

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile monomer ve polimerin maksimum absorpsiyon ve optik bant boşluğu değerleri belirlenmiştir. PK-2 ve Poli-PK-2 nin elektrokimyasal ve optik bant boşluğu değerleri kıyaslandığında birbiri ile uyuşmadıkları görülmektedir (çizelge 4.1). Bu da sentezlenen moleküllerin donör-akseptör etkileşiminden

dolayı elektroaktif ve fotoaktif merkezlerin birbirinden bağımsız davrandığını göstermektedir.

Sentezlenen monomer ve polimerlerin, temel hal enerji seviyeleri (HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (LUMO) buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değeri döngüsel voltametri (CV) tekniği ile belirlenmiştir. Bileşiklerde imin indirgenen; pirol ve karbazol yükseltgenen kısımdır. Elde edilen iletken polimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin ve band boşluğu değerlerinin fotoelektronik sistemlerde boşluk aktarım malzemesi (HTM) olarak kullanılabilmesi için uygun olduğu saptanmıştır.

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri dört nokta prob tekniği ile ölçülmüştür. İyot ile doplama yapılarak iletkenlikler arttırmaya çalışılmıştır. Doplama işleminde, iyotun, polimer zinciri üzerindeki pirol ve karbazoldeki azot atomuna koordine olması sonucunda, polimer zinciri üzerinde polaron ve bipolaron yapılar meydana getirerek, polimerin temel hal enerji seviyesini (HOMO) yükseltmekte, dolayısıyla polimerin bant boşluğu değerini düşürerek polimeri daha fazla iletken hale getirmektedir.

Sentezlenen monomer ve polimerlerin TGA ölçümlerinden faydalanılarak ısıya karşı dayanımları ve kütle kayıpları belirlenmiştir. Kütle değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak tespit edilmiştir. Beklenildiği gibi polimerik ürünlerin monomerik ürünlere göre daha kararlı oldukları saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdelkader M., Padias A. B. ve Hall H.K., 1987. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Jr. Macromolecules*, 20: 944.
- Aboukassim A., Faid K. ve Siove A., 1993. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Makromol. Chem.*, 194: 29.
- Adams R., Bullock R. E. ve Wilson W. C., 1923. Donor-Acceptor Conjugated Polymers: Theoretical Analysis, Synthesis, Characterization and Device Application. *J. Am. Chem. SOC.*, 45: 521-527.
- Ahn T., Song S-Y. ve Shim H-K., 2000. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Macromolecules*, 33 (18): 6764-6771.
- Ahn T. ve Shim H-K., 2001. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Synth. Met.*, 121: 1663.
- Akhmedov K.M., Karimov K.S., Scherbakova I.M., Porschnev Y.N. ve Cherkashin M.I., 1990. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Russ. Chem. Rev.*, 59: 425.
- Atmaca L., Kayihan I. ve Yagci Y., 2000. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Polymer*, 41: 6035-6041.
- Bao Z., Chan W. ve Yu L., 1995. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 12426-12435.
- Barbaszewski T., Dr Wiega M., Lipinska E. ve Starzyk F., 1986. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Phys. Stat. Sol.* 94: 419.
- Barret C., Choudhury B., Natansohn A. ve Rocon P., 1998. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Macromolecules*, 31: 4845-4851.
- Baudouin J. L., Tanguy J., Slama M. ve Hoalet M., 1989. Impedance Measurements on Different Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, 28: 145-150.
- Beginn C., Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Simmerer J. ve Haarer D., 1994. Synthesis of poly(9-Hexyl-3,6-Carbazolyleneethynylene) and Its Model Compounds. *Macromol. Chem. Phys.*, 195: 2353-2370.
- Blasse G. ve Grabmaier B.C., 1994. *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 580 p.
- Biswas M. ve Chakravarty D., 1973. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 11: 7.

- Biswas M. J., 1976. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Macromol. Sci. Part. C: Rev. Macromol. Chem.*, 14: 1.
- Biswas M. ve Das S. K., 1982. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 20: 333.
- Biswas M. ve Roy A., 1993. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Polymer*, 34: 2903-2906.
- Block H., Cowd M. A. ve Walker S. M., 1977. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Polymer*, 18: 781.
- Boucard V., 2001. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Macromolecules*, 34: 4308-4313.
- Bredas J. L. ve Heeger A. J., 1990. Theoretical Investigation of Gas-Phase Torsion Potentials Along Conjugated Polymer Backbones-Polyacetylene, Polydiacetylene, and Polythiophene. *Macromolecules*, 23: 1150-56.
- Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., MacKay K., Friend R. H., Burn P. L. ve Holmes A. B., 1990. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Nature*, 347: 539.
- Chan H.S. O. ve Ng S. C., 1998. Synthesis, Characterization and Applications of Thiophene-Based Functional Polymers. *Prog. Polym Sci.*, 23: 1167-1231.
- Chance R. R., Bredas J. L., Thernans B., Fripiat J. G. ve Andre J. M., 1984. The Role of Mobile Organic Radicals and Ions (Solitons, Polarons and Bipolarons) in the Transport-Properties of Doped Conjugated Polymers. *Synthetic Metals*, 9: 265-274.
- Chen H. Z., Wang M., Feng L. X. ve Yang S. L., 1993. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 31: 165. b) Chen HZ., Wang M., Feng L. X. ve Yang S. L., 1993. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Photochem. Photobiol., Part A: Chem.*, 70: 179-182.
- Chen H. Z., Wang M. ve Yang S. L., 1995. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Photochem. Photobiol., Part A: Chem.* 88: 183-186.
- Chen Y., Huang Z. E. ve Cai R. F., 1996. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 34 (4): 631-640. b) Chen Y., Cai R. F., Huang Z. E., Bai X., Yu B. C., Jin W., Pan D. C. ve

- Wang S., 1996. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Polym. Bull.*, 36 (2): 203. c) Chen Y., Huang Z. E., Cai R., Fan D., Hou X., Yan X., Chen S., Jin W., Pan D. ve Wang S., 1996. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (12): 2185-2190.
- Cho Y-S. ve Lee J-S., 2001. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Makromol. Rapid. Commun.*, 22 (8): 638.
- Cho Y-S., Kim S-W., Ihn C-S. ve Lee J-S., 2001. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Polymer*, 42: 7611-7616.
- Chundury D. ve Szmant H. H., 1983. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Polym. Prepr Div Polym Chem Am Chem Soc*, 24 (2): 50.
- Cimrova V. ve Nespurek S., 1993. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 228: 201.
- Compton R. G., Davies F. J. ve Grant S. C., 1986. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Appl. Electrochem.* 16: 239-249.
- Cowan D.O. ve Drisko R.L.E., 1970. Photochemical Reactions. IV. Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 92: 6286-6291.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoenig R. K. ve Huemmer T. F. J., 1967. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Macromol. Sei.*, 1161-1249.
- D'Alelio G. F., Strazik W. F., Feigl D. M. ve Schoenig, R. K. J., 1968. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Macromol. Sei. Chem.*, 1457-1492.
- D'Alelio G. F., 1969. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Encyl. Polym. Sci. Technol.*, 10: 659-670.
- Davidge H., 1959. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Appl Chem.*, 9: 241. b) Davidge H., 1959. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Appl Chem.*, 9: 553.

- Ellinger L. P., 1963. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. Chem. Ind. (London), 1982.
- Ellinger L. P., 1965. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 9: 3939.
- Gaintseva L. L., Kurov G. N., Baryshok V. P., Lazareva N. F., Rybalko G. I., Gaidelis V., Girdziusas A. ve Romanenko L. S., 1991. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Vysokomol Soedin, Part A.*, 33: 1718.
- Gandini A. ve Plesch P., 1966. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Chem. Soc., Part B*, 7.
- Gotoh T., Padias A. B. ve Hall Jr H. K., 1986. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 4920-4931.
- Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Pielichowski J. ve Pielichowski K., 2003. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Prog.Polym.Sci.*, 28(9): 1297-1353.
- Grigalvicius S., Grazulevicius J. V., Gaidelis V. ve Jankauskas V., 2002. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polymer*, 43: 2603-2608.
- Guimarda N. K., Gomez N ve Schmidt C. E., 2007. Conducting Polymers in Biomedical Engineering. *Progress in Polymer Science*, 32 (8-9): 876-921.
- Heller J., Lyman D. J. ve Hewett W. A., 1964. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Makromol. Chem.*, 73: 48.
- Higashimura T., Matsuda T. ve Okamura S., 1970. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A1.*, 8: 483-493.
- Higashimura T., Teranishi H. ve Sawamoto M., 1980. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polym. J.*, 12: 393-398.
- Higashimura T., Deng Y. X. ve Sawamoto M., 1983. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polym. J.*, 15: 385.
- Hoegl H., 1965. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Phys. Chem.*, 69: 755-766.
- Ho M. S., Barret C., Paterson J., Esteghamatian M., Natansohn A. ve Rochon P., 1996. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 29: 4513.

- Hörhold H-H., Gottshaldt J. ve Opfermann J., 1977. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Prakt. Chem.*, 39: 611.
- Hörhold H-H., Roethe H. ve Opfermann J., 1986. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Acta. Polym.* 37: 369.
- Hu C.J., Oshima R., Sato S. ve Seno M., 1988. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 26: 441-446.
- Huang C., Huang W., Guo J., Zheng C. ve Kang E. T., 2000. A Novel Rigid-Rod Alternating Poly(*p*-phenylenevinylene) Derivative with Oligo(ethylene oxide) Side Chains. Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), National University of Singapore, 3 Research Link, Singapore, Singapore 117602. Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore, 10 Kent Ridge.
- Imai Y., Maldar N. N. ve Kakimoto M., 1984. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22: 371.
- Inganas O., Salaneck W. R., Osterholm J.-E. ve Laasko J., 1988. Thermochromic and Solvatochromic Effects in Poly(3-Hexylthiophene). *Synth. Met.*, 22: 395-406.
- Iraqi A. ve Wataru I., 2001. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Synth. Met.*, 119: 159.
- Janssen R. A. J., Van Hare J. A. E. H., Havinga E. E., Van Donegen J. L., Cornil J. ve Bredas J. L., 1998. Redox States of Long Oligothiophenes: Two Polarons on A Single Chain. *Chem. Eur. J.*, 4: 1509-1522.
- Jin S-H., Jung J-E., Park D-K., Jeon B-C., Kwon S-K., Kim Y-H., Moon D-K., Kim S-H. ve Gal Y-S., 2001. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Eur. Polym. J.*, 37: 921-925.
- Johnson G. E., 1974. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Phys. Chem.*, 78: 1512-1521.
- Jones G. D., 1963. *The Chemistry of Cationic Polymerization*. In: Plesh P, editor. Oxford: Pergamon Press. 542 p.
- Kalvoda L., Kminek I., Cimrova V., Nespurek S., Schnabel W. ve Sedlacek J., 1990. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Colloid. Polym. Sci.*, 268: 1024-1027.
- Kanatzidis M. G., 1990. Conductive Polymers. *Chem. Eng. News*, 68: 36-37.

- Kanbara T., Yokokawa Y. ve Hasegawa K., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38: 28-34.
- Kawamura T. ve Matsuzaki K., 1981. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Makromol. Chem.*, 182: 3003.
- Keyanpour-Rad M., Ledwith A., Hallam A., North AM., Breton M., Hoyle C. ve Guillet JE., 1978. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 11: 1114-1118.
- Kim T-W., Lee H-S., Lee J-H., Park J-W. ve Kang D-Y., 2001. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Synth. Met.*, 121: 1427-1428.
- Kippelen B., Tamura K., Peyghambarian N., Padias A. B. ve Hall Jr H. K., 1993. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Phys. Rev., Part B.*, 48: 10710-10717.
- Klimisch HJ. ve Kieczka H., 1983. Ullmanns Encyclopedie der Technischen Chemie (4th ed.). Weinheim: Verlag Chemie. 597 p.
- Kminek I., Cimrova V. ve Nespurek S., 1989. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Vohlidal J. Makromol. Chem.*, 10: 1025-1035.
- Kolarz B., Wojaczynska M. ve Pielichowski J., 1991. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Angew. Makromol. Chem.*, 192: 27.
- Kossmehl G. ve Schopf G., 1997. Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers. *Adv. Polym. Sci.*, 129: 3-145.
- Kunitskaya L. R., Starenkaya V. N. ve Getmanchuk Y. P., 1993. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Ukr. Khim. Zh.* 59: 997.
- Labes M. M., Scott H. ve Miller G. A., 1963. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Tetrahedron Lett.*, 1073.
- Ledwith A. ve Sherrington D. C., 1972. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromol. Synth.*, 4: 183.
- Ledwith A., Rawley N. J. ve Walker S. M., 1981. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polymer*, 22: 435.
- Lee Y. H., Lee J. Y. ve Lee D. S., 2000. A Novel Conducting Soluble Polypyrrole Composite with A Polymeric Co-Dopant. *Synth. Met.*, 114 (3): 347-353. b) Lee C. J., Kim D. H., Oh J. M., Park K. H., Kim N., Ji B. C. ve Lyoo W. S., 2000.

- Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 76: 1558-1563.
- Li T., Padias A. B. ve Hall Jr. H. K., 1992. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 25: 1387.
- Limburg W. W. ve Williams D. J., 1973. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 6: 787-788.
- Lyo W. S., Oh J. M., Kim D. H., Kim J. H., Yoon W. S., Ji B. C., Ghim H. D. ve Lee C. J., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polym. Int.*, 49: 1324.
- Lyo WS., 2001. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 39: 539.
- MacDiarmid A.G. ve Heeger A.J., 1979. Organic Metals and Semiconductors - the Chemistry of Polyacetylene, (CH)_x, and Its Derivatives. *Synthetic Metals*, 1: 101-118.
- MacDiarmid A.G., 2001. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2581-2590.
- Macit H., Saçak M. ve Sen S., 2004. Electrochemical Synthesis and Characterization of Polycarbazole. *Wiley InterScience*, 96: 894-898.
- Malinauskas A., 2001. Chemical Deposition of Conducting Polymer. *Polymer*, 42: 3957-3972.
- Marvel C. S. ve Hill H. W. J., 1950. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Am. Chem. SOC.*, 72: 4819-4820.
- Marvel C. S. ve Tarkoy N. J., 1957. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Am. Chem. SOC.*, 79: 6000-6002.
- Marvel C. S. ve Bonsignore, P. V. J., 1959. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Am. Chem. SOC.*, 81: 2668-2670.
- Maryama S., Tao X., Hokari H., Noh T., Zhang Y., Wada T., Sasabe H., Suzuki H., Watanabe T. ve Miyata S., 1999. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Mater. Chem.*, 9: 893.

- Matsuda T., Higashimura T. ve Okamura S., 1968. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Macromol. Sci., Part A: Macromol. Chem.*, 2: 43-52.
- McCullough R. D., 1998. Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10: 93-116.
- Meerholz K., Volodin L. B., Kippelen B. ve Peyghambarian N., 1994. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Nature*, 71: 497.
- Minns R. A. ve Gaudiana R. A., 1992. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure. Appl. Chem.* 29: 19.
- Morin J-F. ve Leclerc M., 2001. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 34: 4680-4682.
- Morin J-F., Beaupre S. ve Leclerc M., 2002. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Appl. Phys. Lett.* 80: 341-343.
- Morin J-F. ve Leclerc M., 2002. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 35: 8413-8417.
- Motheo A. J., Santos J. R., Venancio E. C. ve Mattoso L. H. C., 1998. Influence of Different Types of Acidic Dopant on the Electrodeposition and Properties of Polyaniline Films. *Polymer*, 39 (26): 6977-6982.
- Moud J. M., Vlahov A., Goldie D. M., Hepburn A. R. ve Marshall J. M., 1993. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Synth. Met.*, 55-57: 890.
- Myers R. A. ve Christman E. M., 1968. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci.*, 6: 945-950.
- Nakano M., Masuda T. ve Highashimura T., 1995. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polym. Bull.*, 34: 191.
- Nalwa H.S., 1997. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 815 p.
- Natansohn A., Yang H. ve Jin A., 1992. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 30: 1953-1959.
- Natansohn A., Yang H., Murto D. K. ve Popovic Z. D., 1993. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Chem. Mater.* 5: 1370.
- Obloj-Muzaj M., Kurowska H., Dudziak H., Moliak A., 1996. *Polymeric Materials Encyclopedia*. In: Salamone JC, editor., 9. Boca Raton: CRC Press. 7107 p.

- Oh K.W., Park H.J. ve Kim, S.H., 2003. Stetchable Conductive Fabric for Electrotherapy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 88 (5): 1225-1229.
- Panero S., Passerini S. ve Scrosati, B., 1993. Conducting Polymers – New Electrochromic Materials for Advanced Optical Devices. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 230: 337-349.
- Patel A. A. ve Patel S. R., 1983. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Eur. Polym. J.*, 19: 561.
- Pearson J. M. ve Stolka M., 1981. Poly(N-vinylcarbazole). Polymer Monographs. (Vol. 61). New York: Gordon and Breach.
- Pielichowski J., 1972. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Therm. Anal.*, 4: 339-341.
- Pielichowski J., Chrzaszcz R., Trebacz E. ve Wolff A., 1985. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Thermochim. Acta.*, 94: 367-378.
- Pielichowski J., Kolarz B. ve Trebacz E., 1988. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Therm. Anal.*, 33: 1129.
- Ranby B., 1993. *Backround Polymer Science Before 1977*, Oxford University Pres, 298 p.
- Reppe W., 1957. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Liebigs. Ann. Chem.*, 601: 81.
- Reynolds J. R. ve Skotheim R.L., 1998. *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker: New York, 1680 p.
- Reynolds J. R., Mortimer R. J. ve Dyer A. L., 2006. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays*, 27: 2-18.
- Rodriguez J., Grande H. J. ve Otero T. F., 1997. Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers, *John Wiley & Sons.*, 415 p.
- Rogers C. U. ve Corson B. B., 1947. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 68: 2910-2911.
- Rohatgi M., 1978. *Fundamentals of Photochemsitry*, Willey, New York, 362 p.
- Roncali J., 1992. Conjugated Poly (Thiophenes) - Synthesis, Functionalization and Applications. *Chem. Rev.*, 92: 711-738.
- Rughooputh S.D.D.V., Hotta S., Heeger A.J. ve Wudle F., 1987. Chromism of Soluble Polythienylenes. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 25: 1071-78.

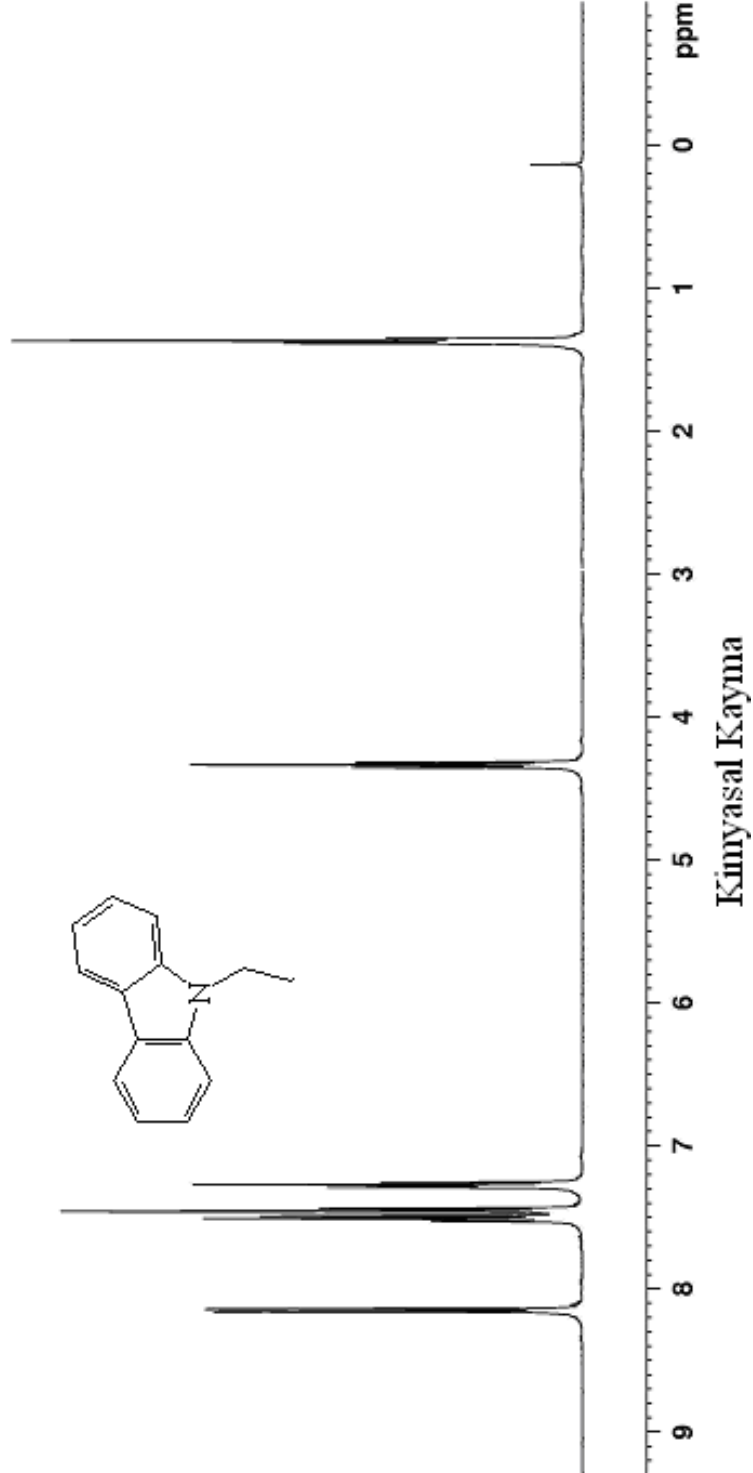
- Saçak M., 2002. Polimer Kimyası içinde İletken Polimerler. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti. 387-408.
- Saegusa Y., Takashima T. ve Nakamura S., 1992. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 30: 1375-1375. b) Saegusa Y., Takashima T. ve Nakamura S., 1992. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 30: 1369-1373.
- Sakkopoulos S., Vitoratos E. ve Dalas E., 1998. Conductivity Degradation due to Thermal Aging in Conducting Polyaniline and Polypyrrole. *Synth. Met.*, 92 (1): 63-67.
- Sawamoto M., Fujimori J. ve Higashimura T., 1987. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 20: 916-920.
- Sezer E., Ustamehmetoglu B., Sarac A.S., 2004. An Electrochemical Study of Soluble Copolymer of Ethyl Carbazole with N-Methyl Pyrrole and 3- Methyl Thiophene. *Int. J. Polym. Mater.*, 53: 105-118.
- Shacklette L. W., Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R.R. ve Elsenbaumer R. L., 1982. Structural Basis for Semiconducting and Metallic Polymer Dopant Systems. *Chem. Rev.*, 82: 209-222.
- Shen Y. ve Wan M.X., 1998. In Situ Doping Polymerization of Pyrrole with Sulfonic Acid as A Dopant. *Synth. Met.*, 96 (2): 127-132.
- Shim H-K., Song S-Y. ve Ahn T., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Synth. Met.* 111–112: 409.
- Simonet J. ve Raultberthelot J., 1991. Electrochemistry-A Technique to Form to Modify and to Characterize Organic Conducting Polymers. *Progress Solid State Chemistry*, 21 (1): 1-48.
- Siove A., Ades D., Chevrot C. ve Froyer G., 1989. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Makromol. Chem.*, 190: 1361-1361.
- Siove A. ve Belorgery G., 1993. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Polym. Bull.*, 31: 105.
- Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L. ve Reynolds J.R., 1997. *Handbook of Conducting Polymers* (2nd Ed). Marcel Dekker, Inc., New York. 467 p.

- Solomon O. F., Ciuta I. Z. ve Cobiann N., 1964. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.*, 2: 311.
- Song S-Y., Jang M. S., Shim H-K., Hwang D-H. ve Zyung T., 1999. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 32: 1482-1487.
- Steinkopf W. ve Eger W., 1938. *Liebigs Ann. Chem.* 533: 270-279.
- Steinkopf W., Leitaman R., Muller A. H. ve Wilhelm H., 1939. *Liebigs Ann. Chem.* 541: 260-282.
- Stephan O., Collomb V., Claude J.V. ve Armand M., 2000. Blue-Green Light-Emitting Diodes and Electrochemical Cells Based on A Copolymer Derived From Fluorene. Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier Grenoble 1 and CNRS (UMR C5588), 140 rue de la physique, B.P. 87, 38402 Saint Martin d'Heres Cedex, France. Departement de chimie, Université de Montreal, Faculte des arts et des sciences, C.P. 6128, succursale centre ville, Montreal, Quebec, Canada H3C 3J7.
- Stolka M. ve Pai D. M., 1978. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Adv. Polym. Sci.*, 29: 1-45.
- Strohriegl P., 1990. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983: 261-267.
- Suh S. C. ve Shim S. C., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Synth. Met.*, 114: 91.
- Sun R. G., Wang Y. Z., Wang D. K., Zheng Q. B. ve Epstein A. J., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Synth. Met.*, 111-112: 403-408.
- Tamura K., Hall Jr H. K. ve Peyghambarian N., 1992. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Appl. Phys. Lett.* 60: 1803-1805.
- Takeoka S., Ohno H. ve Tsuchida E., 1993. Recent Advancement of Ion-Conductive Polymers. *Polym. Adv. Tech.*, 4: 53-73.
- Tazuke S., Tjoa T. B. ve Okamura S., 1967. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A1.*, 5: 1911-1925.
- Tazuke S., Asai M. ve Okamura S., 1968. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A1.*, 6: 1809-1824.

- Teasdale P. R., Wallace G. G., Spinks G. M. ve Kane-Maguire L. A. P., 2003. *Conductive Electroactive Polymers*. CRC Press, New York, 248 p.
- The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*. (n.d.). from http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf
- Thomas R. N., 1994. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32: 2727-2737.
- Tolbert L.M. ve Ogle M.E., 1990. How Far Can a Carbanion Delocalize? C-13 NMR Studies on Soliton Model Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 112(26): 9519-27.
- Trautwein A.W. ve Jung G., 1988. Solid-Phase Synthesis of Pyrrole From Enaminones and Nitroalkenes. *Tetrahedron Letters*, 39(45): 8263-8266.
- Tsui K., Takahura K., Niski M., Hayashi K. ve Okamura S., 1966. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Polym. Sci. Part A1*, 4: 2028.
- Wagner P., Aubert P. H., Lutsen L. ve Vanderzande D., 2002. Conjugated Polymers Based on New Thienylene - PPV Derivatives for Solar Cell Applications. *Electrochem. Commun.*, 4: 912-916.
- Wang G., Qian S., Xu J., Wang W., Liu X., Lu X. ve Li F., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Physica, Part B*, 279: 116-119.
- Watanabe S., Yamamoto T., Murata M. ve Masuda Y., 2001. Synthesis and Characterization of Aromatic Polyimide Containing 3,6-Diamino-9-Alkylcarbazole and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides. *High Perform. Polym.*; 13, 281-286.
- Watkins A.R., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by the Interaction Between Electronically Excited Molecules and Inorganic Ions. *J. Phys. Chem.*, 78: 1885-1890.
- Welinghoff S. T., Kedrowski T. J., Dick S. A., Jenekhe S. A. ve Ishida H., 1984. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 106: 289.
- Williams D. J., Limburg W. W., Pearson J. M., Goedde A. O. ve Yanus J. F., 1975. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Chem. Phys.*, 62: 1501-1506.
- Wise D. L., Winek G. E., Torantolo D. J., Cooper T. M. ve Gresser J. D., 1998. Electrical and Optical Systems. *Marcel Dekker, Inc.*, 17 p.

- Yang C. J. ve Jenekhe S. A., 1991. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Chem. Mater.* 3: 878-887.
- Yang Li, Heatley F., Bleasa T. ve Thompson R.I.G., 1996. A Study of the Mechanism of the Oxidative Thermal Degradation of Poly(ethylene oxide) and Poly(propylene oxide) Using ¹H- and ¹³C-NMR. Department of Chemistry, University of Manchester, Manchester M13 9PL, U.K., ICI Chemicals and Polymers Ltd, P.O. Box 90, Wilton, Cleveland TS6 8JE, U.K.
- Yang C.-P., Chen R.-S. ve Chang C.-C., 2000. Synthesis and Properties of Poly(Amide-Imide)s Containing a N-Methylcarbazole Group. *Colloid Polym Sci.*, 278: 1043-1051.
- Yıldız A., Arca M., Arca E. ve Güven O., 1986. Polipirolün Elektrokimyasal Davranışına ve İletkenliğine Gamma Işınlarnın Etkisi. III. Kimya ve Kimya Müh. Simp. Ankara.
- Yoshino K., Park D.H., Park B.K., Onoda M. ve Sugimoto, R., 1988. Large Change of Electrical-Conductivity and Absorption-Spectrum of Poly(3-Alkylthiophene) at the Solid-Liquid Phase-Transition. *Jap. Journ. Appl. Phys. Part 2-Letters*, 27(9): 1612-15.
- Zahradnik, R., 1971. *Nonbenzenoid Aromatic Compounds*. Academic Press. New York.
- Zhang Z-B., Fujki M., Tang H-Z., Motonaga M. ve Torimitsu K., 2002. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 35: 1988.
- Zhu Z. ve Moore J. S., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 33(3): 801-807. b) Zhu Z. ve Moore JS., 2000. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *J. Org. Chem.*, 65: 116-123.
- Zotti G., Schiavon G., Zecchin S., Morin J-F. ve Leclerc M., 2002. Carbazole Containing Polymers; Synthesis Properties and Applications. *Macromolecules*, 35: 2122-2128.

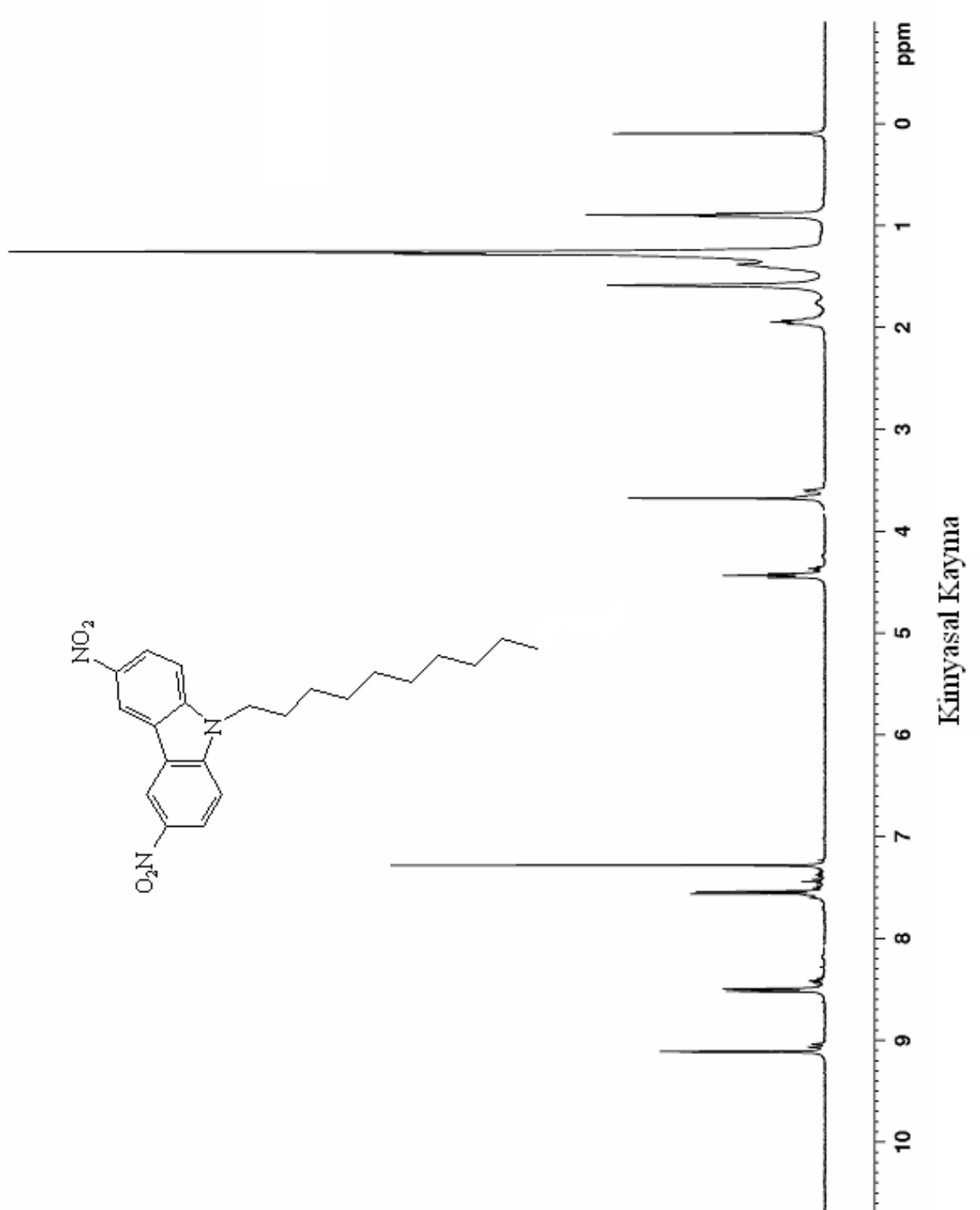
EKLER: Sentezlenen çıkış bileşiklerine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları



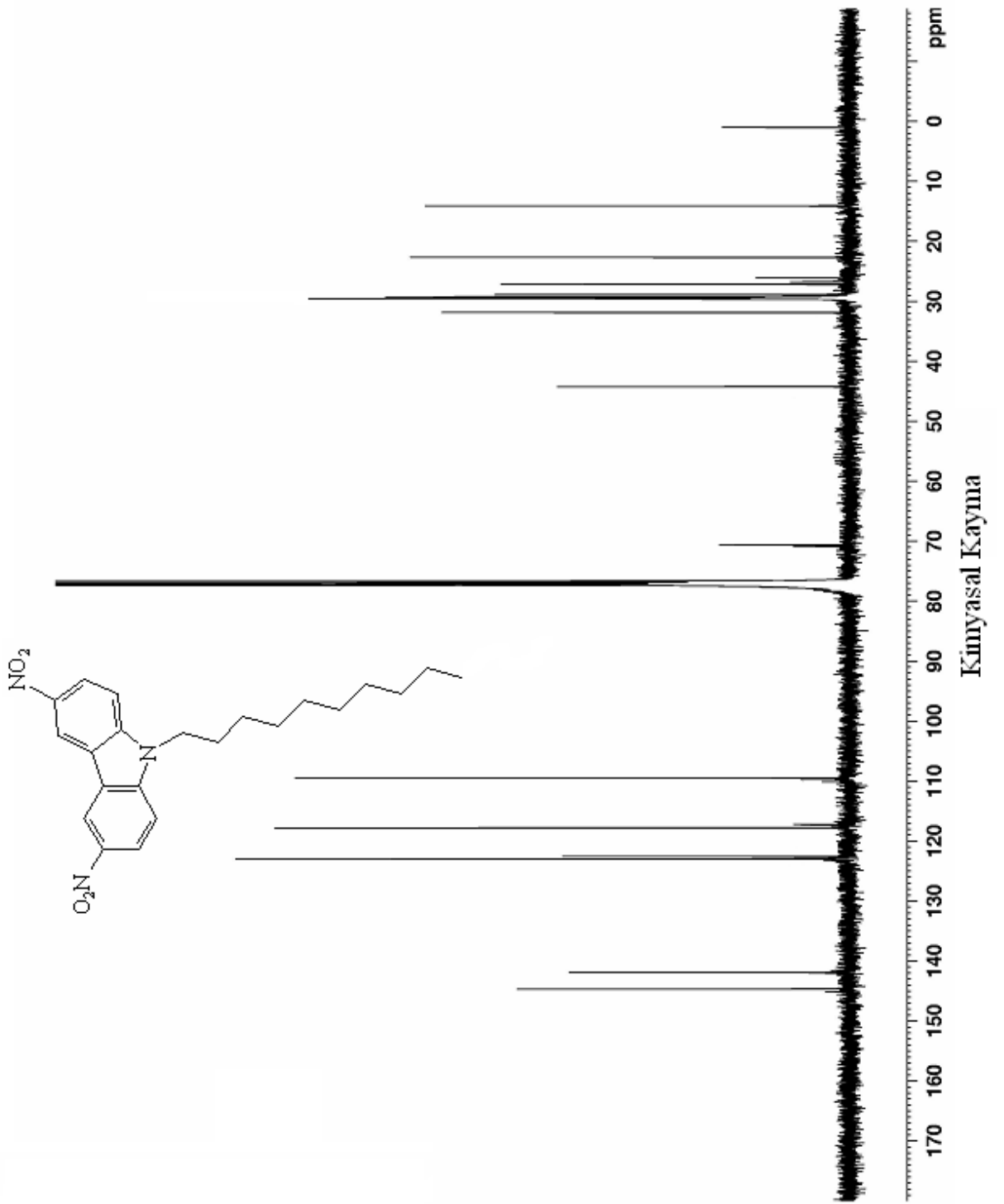
Ek 1.1. 9-NAK'ün ^1H -NMR Spektrumu



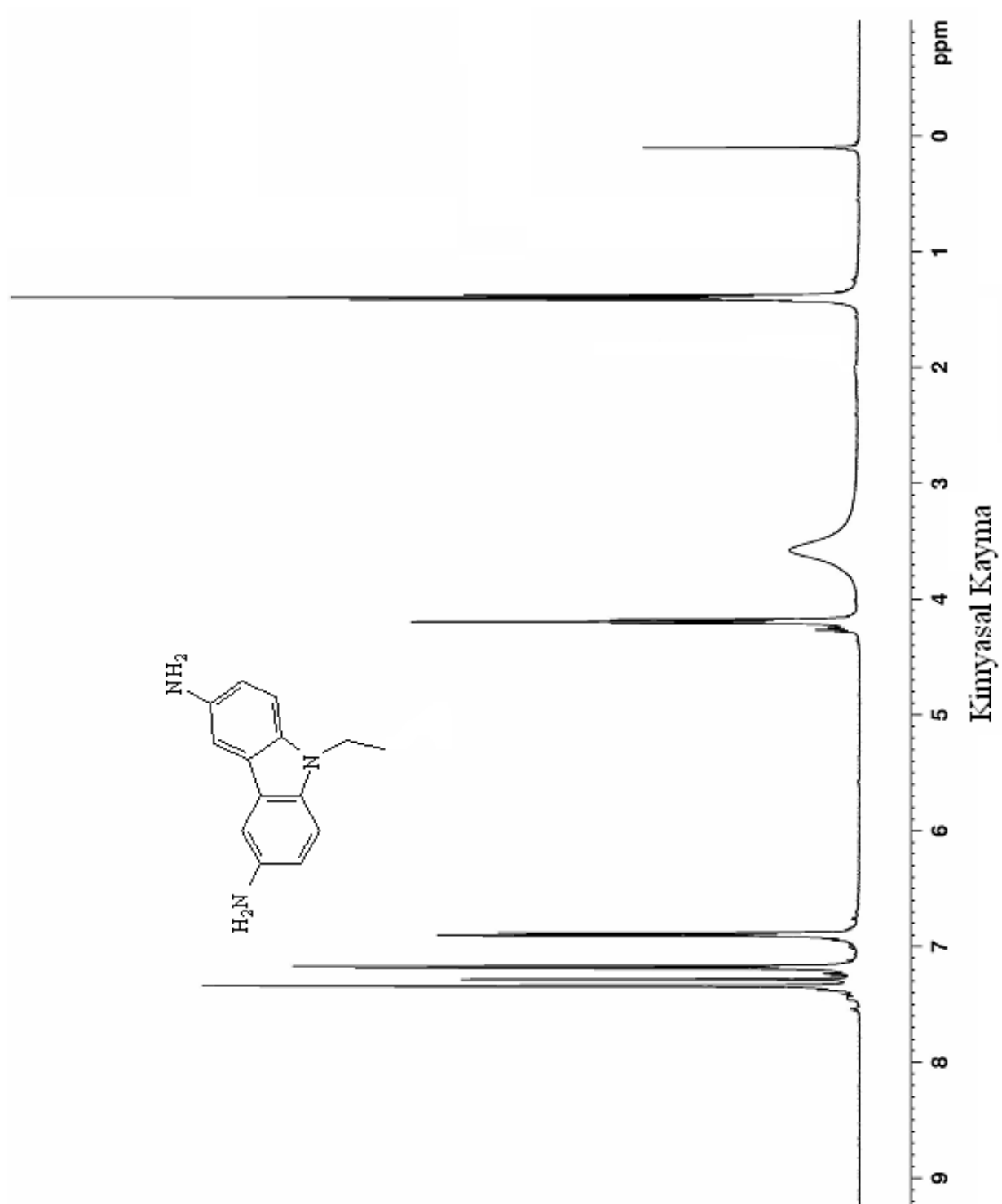
Ek 1.2. 9-NAK'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



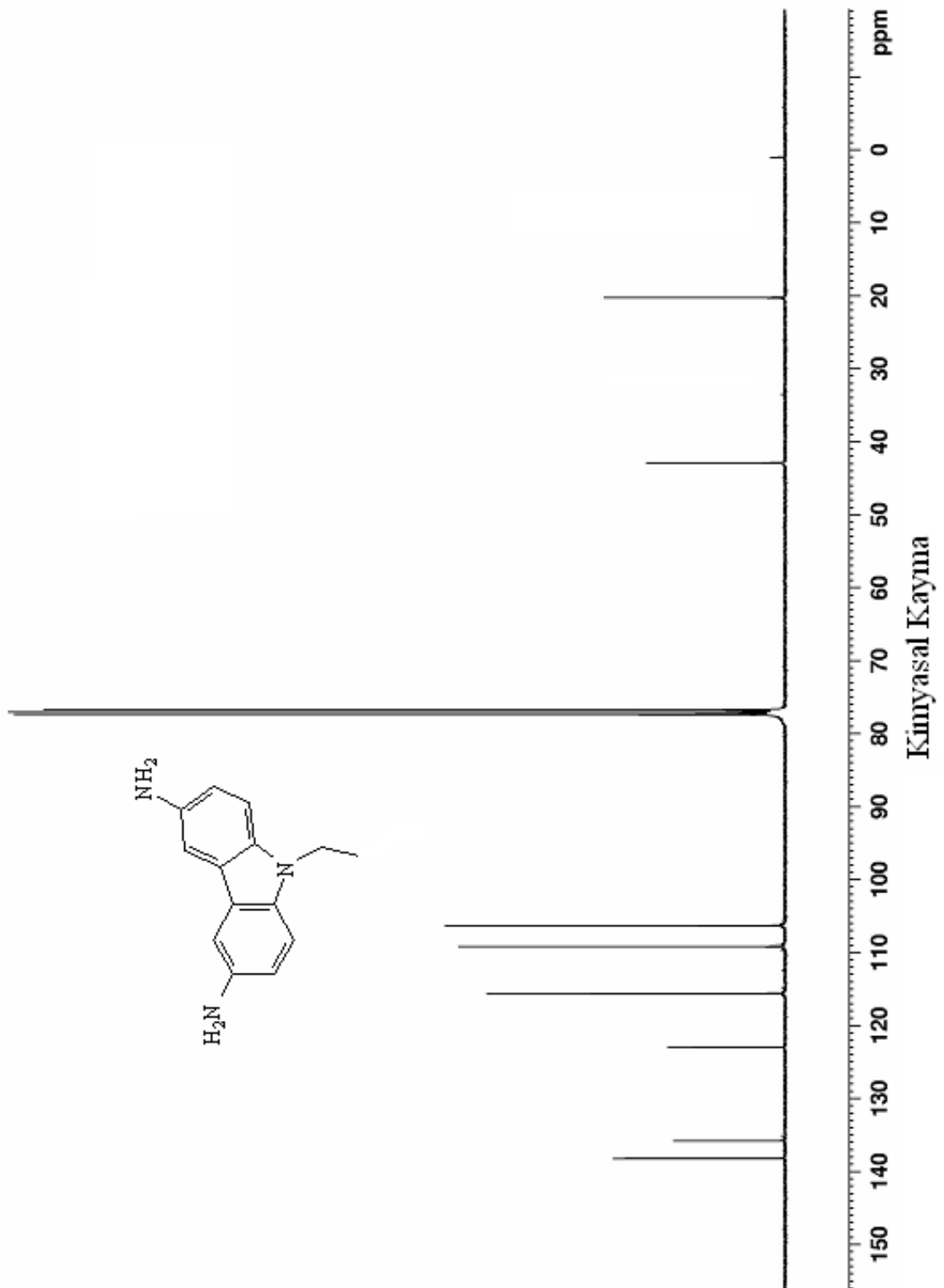
Ek 1.3. 3,6-dinitro-9-NAK'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



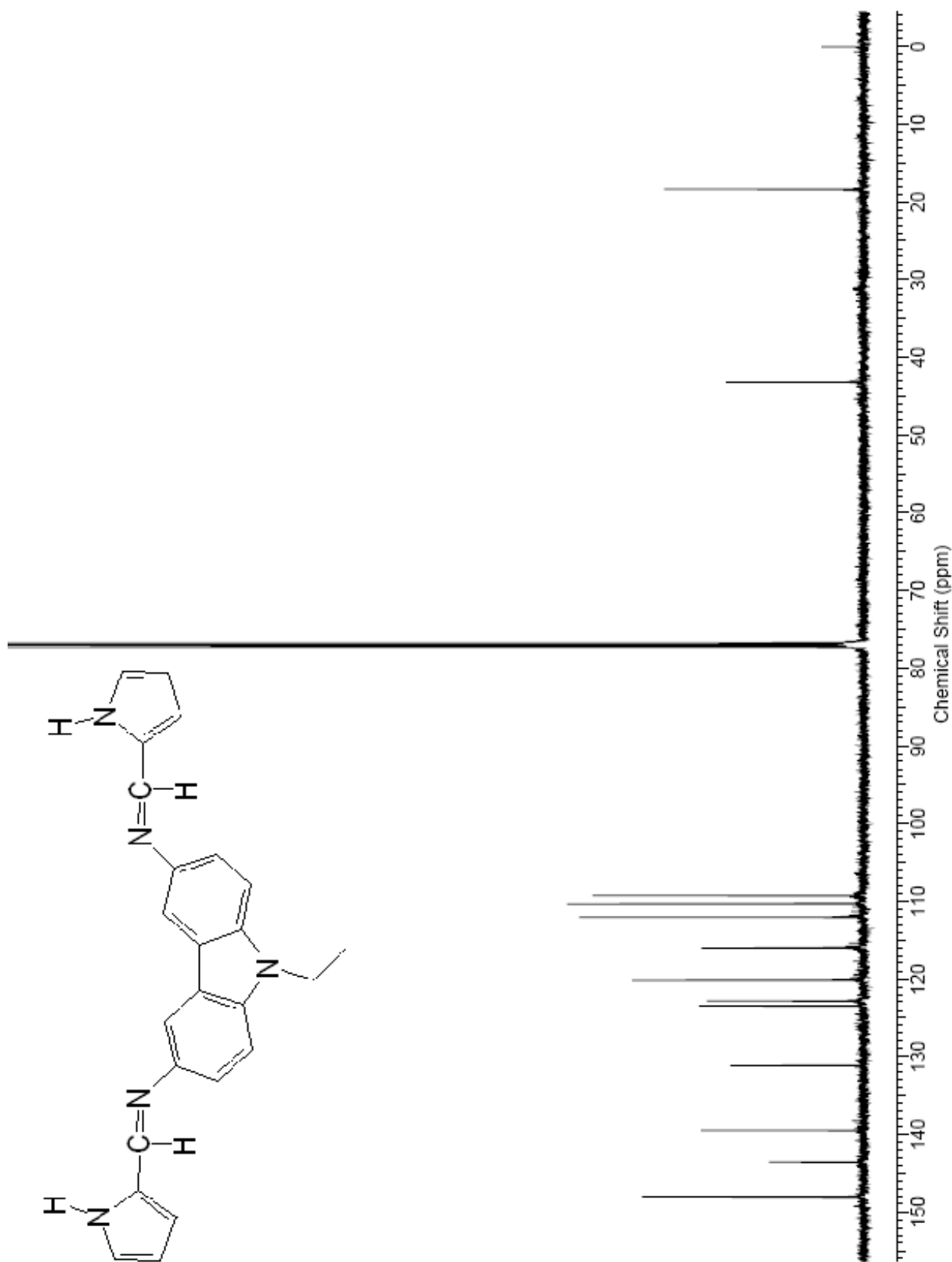
Ek 1.4. 3,6-dinitro-9-NAK'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



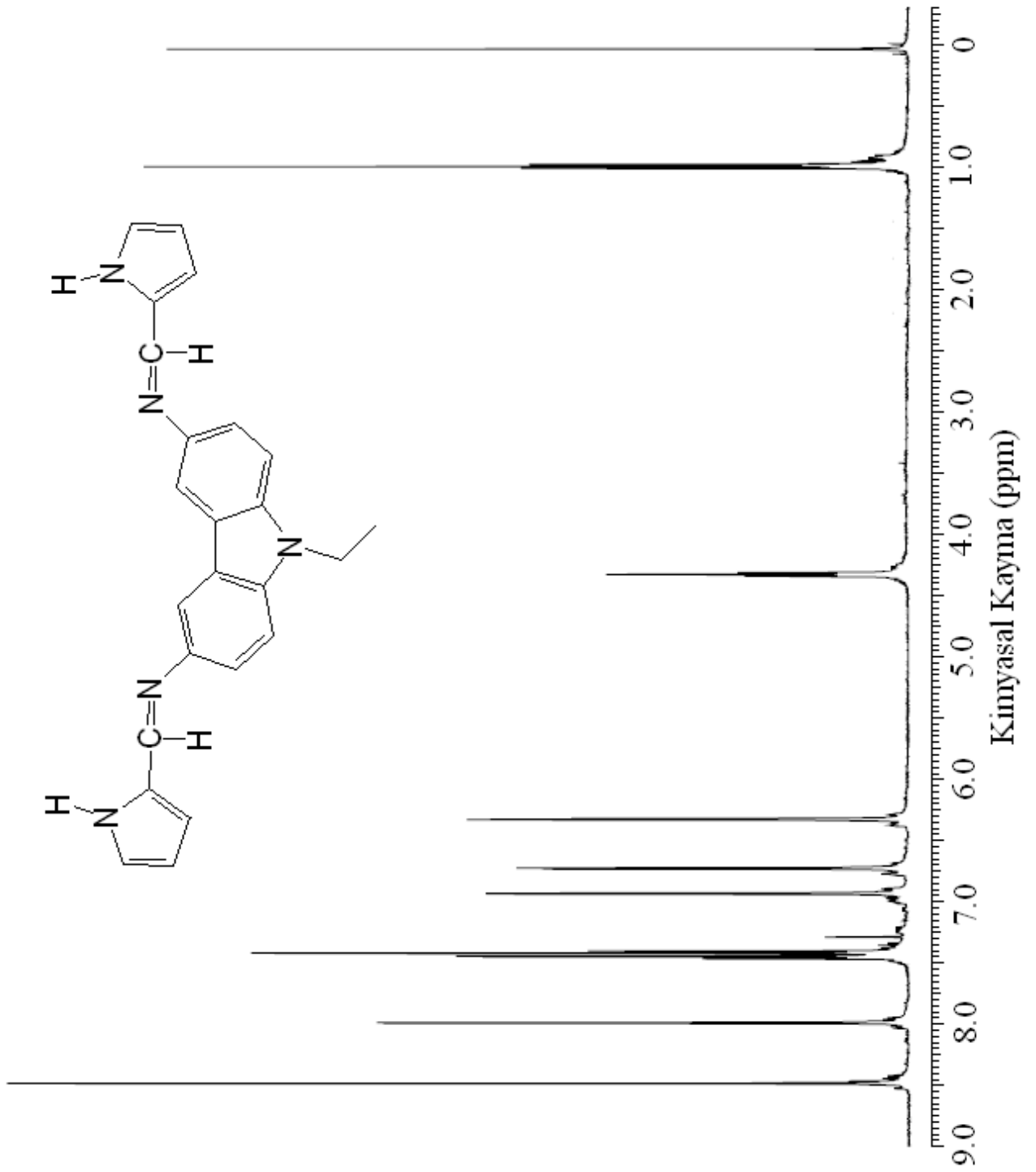
Ek 1.5. 3,6-diamino-9-NAK'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



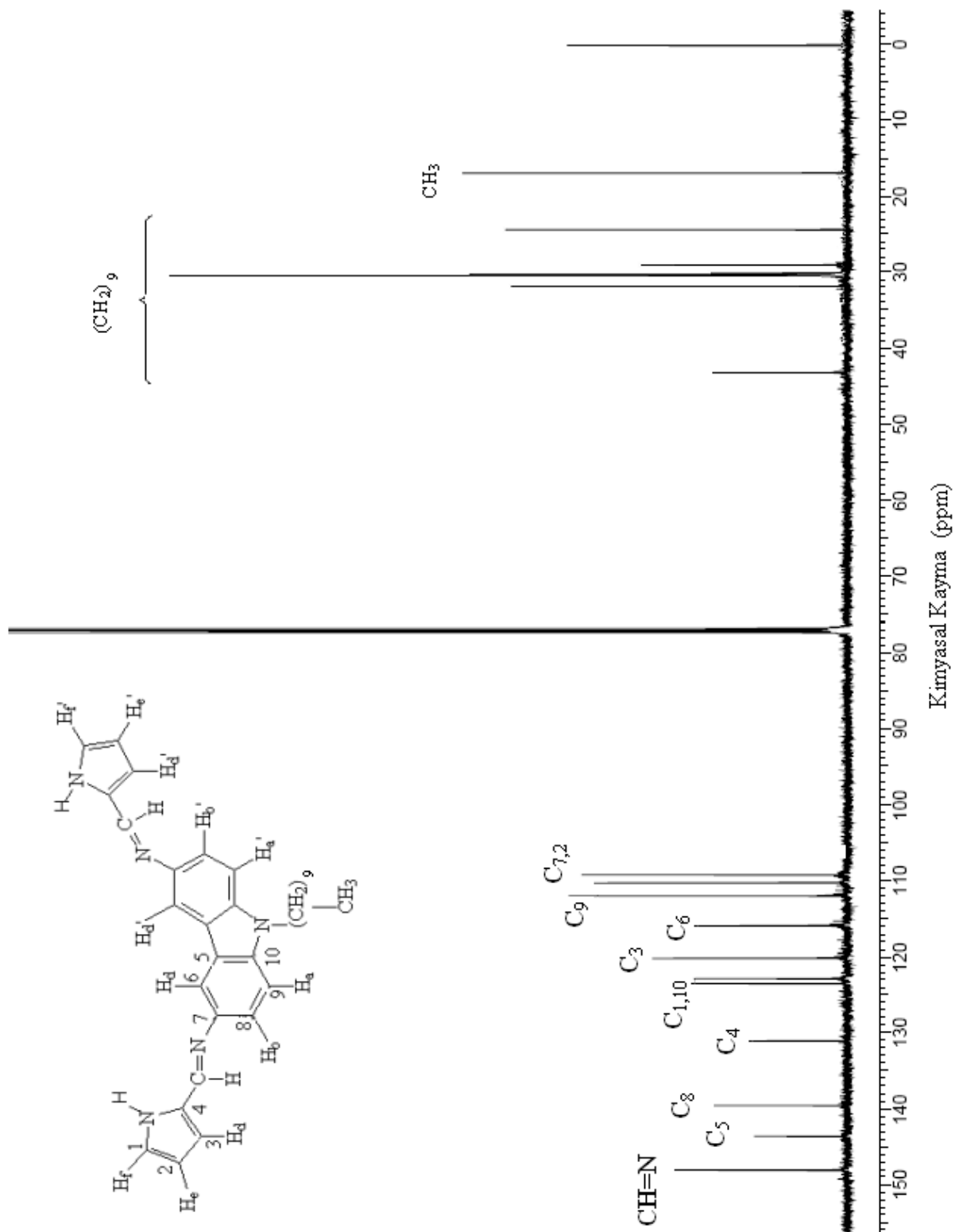
Ek 1.6. 3,6-diamino-9-NAK'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



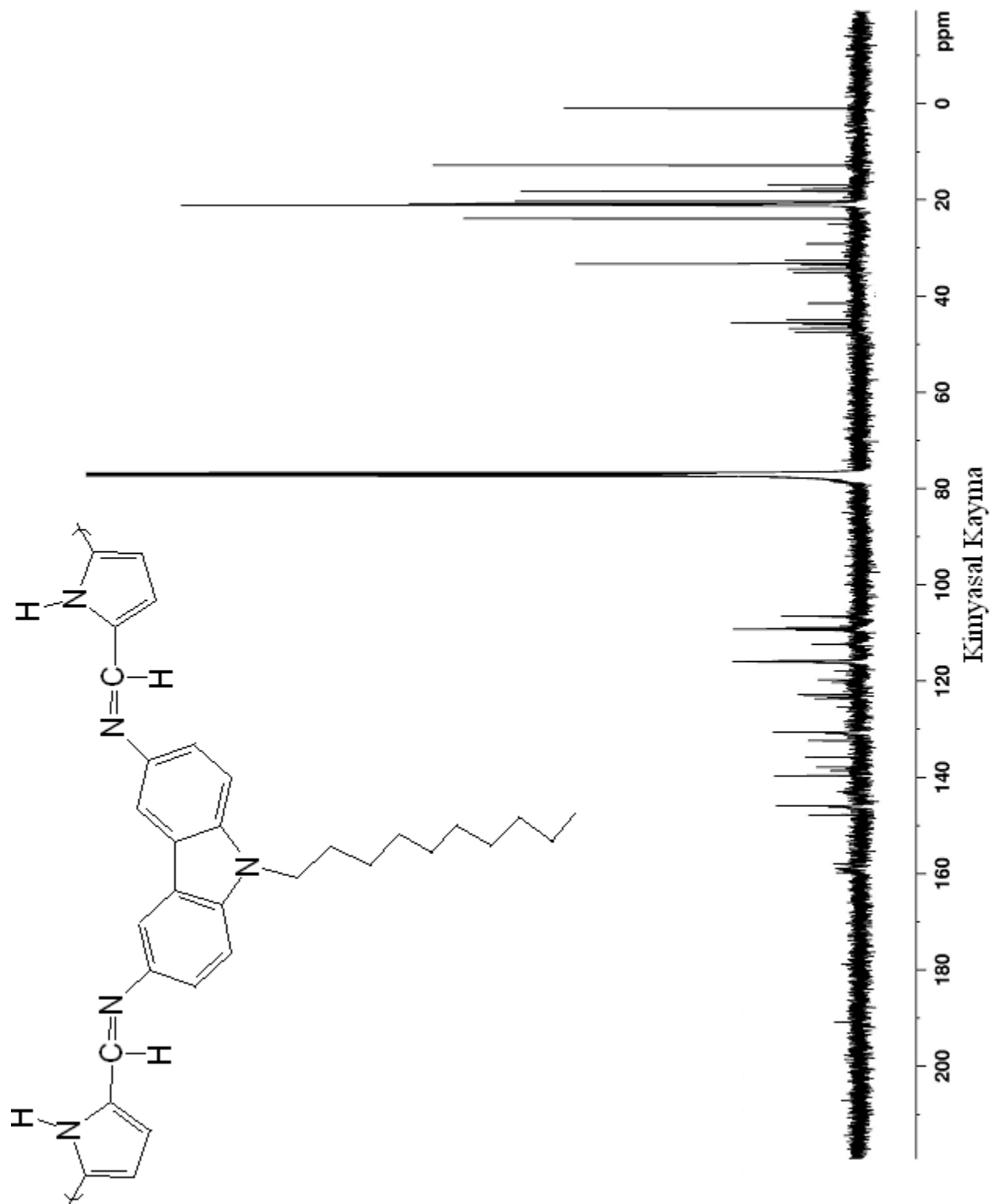
Ek 1.7. PK-1 in ^{13}C -NMR Spektroskopisi



Ek 1.8. PK-1 in $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi



Ek 1.9. PK-2 nin ^{13}C -NMR Spektroskopisi



Ek 1.10. Poli-PK-2'nin ^{13}C -NMR Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonun avantaj ve dezavantajları.....	16
Çizelge 4.1. PK-2 monomer ve polimerlerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve optik band (E_g) boşluğu değerleri.....	66
Çizelge 4.2. PK monomer ve polimerlerine ait termal bozunma verileri.....	71

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Bakırdan kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	3
Şekil 1.2. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı.....	4
Şekil 1.3. İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi.....	5
Şekil 1.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile doplama sonucu politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler.....	7
Şekil 1.5. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doplama işlemi.....	8
Şekil 1.6. a) doplanmamış b) az doplanmış ve c) çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri.....	9
Şekil 1.7. Bazı iletken, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri.....	10
Şekil 1.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi (A: Zincir üzerinde yükün taşınması B: Zincir arasında yükün taşınması C: Partiküller arası yükün taşınması).....	11
Şekil 1.9. Pirolün $FeCl_3$ varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu.....	12
Şekil 1.10. Tiyofenin metal katalizli kimyasal polimerizasyonu.....	12
Şekil 1.11. Elektrokimyasal hücre.....	13
Şekil 1.12. Politiyofenin elektrokimyasal yolla sentezi.....	14
Şekil 1.13. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hale geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.....	17
Şekil 1.14. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.15. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin	

enerji olarak karşılıkları.....	19
Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal hücre (a) iletken polimer kaplı ITO/cam çalışma elektrotu (b) gümüş tel referans elektrot (c) platin tel yardımcı elektrot.....	50
Şekil 3.2. PK polimerlerinin sentezinde uygulanan sentetik yol.....	54
Şekil 3.3. 9-etil-N,N'-bis[1H-pirol-2-ilmetilen]-9H-karbazol-3,6-diaminin elektropolimerizasyonu.....	55
Şekil 4.1a. (a) Karbazol (b) 9-NAK (c) 3,6-DN-9-NAK (d) 3,6-DA-9-NAK bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4.1b. (a) PK-2 ve (b) Poli-PK-2'ye ait FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4.2a. PK-2'ye ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.2b. Poli-PK-2 'ye ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.3. PK-1 polimerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	61
Şekil 4.4 A. PK-1 (a) ve PK-2 (b) UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	62
Şekil 4.4 B. PK-2 ve poli-PK-2 UV-Vis absorpsiyon spektrumu [(a) PK-2'nin CHCl ₃ 'deki çözeltisi (b) poli-PK-2'nin CHCl ₃ 'deki çözeltisi].....	63
Şekil 4.5. PK-2 (a) ve poli-PK-2'nin (b) döngüsel voltamogramı, (tarama hızı 100 mV/s, Ag-AgCl referans elektrot).....	64
Şekil 4.6. Poli-PK-1 filme ait spektroelektrokimyasal ölçümler.....	67
Şekil 4.7. ITO/Cam yüzeyindeki Poli-PK-1 filme ait kronoamperometrik çalışma.....	68
Şekil 4.8. Poli PK-1 ve Poli PK-2 için iletkenliğin zamana karşı çizilen grafiği.....	69
Şekil 4.9. PK-2 monomer (a) ve Poli-PK-2 polimerine (b) ait TGA termogramları.....	71

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özde DENİZ İŞ
Doğum Yeri : Çanakkale
Doğum Tarihi : 10 MAYIS 1983

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Uludağ Üniversitesi
Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya
Bölümü 2002 – 2006

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
Anabilim Dalı 2007 – 2009

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- Yayınlar -SCI -Diğer
- Bildiriler -Uluslararası -Ulusal
- Katıldığı Projeler:

2009/18 nolu BAP Projesi (Ana zincirinde
pirol ve karbazol grupları içeren
imin polimerlerin sentezi ve bazı
özelliklerin incelenmesi).

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi : ozdedenizis@hotmail.com