

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İLETKEN POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU**

**Süheyla ÖZBAĞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2010**

Doç.Dr.Elif Şahin IŞGIN danışmanlığında, Süheyla ÖZBAĞ'ın hazırladığı “İletken Polimerlerin Karakterizasyonu” konulu bu çalışma 29.01.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Elif Şahin IŞGIN

Üye : Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

**Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım**  
**Prof. Dr. Mehmet CİCİ**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma HÜBAK/DPT/TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje No:**

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

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	v
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Yarı İletken Polimerler .....	4
1.1.1. Yarı İletkenler .....	4
1.1.2. Yarı İletken Malzemeler .....	5
1.2. İletken Polimerler .....	6
1.2.1. Elektriksel İletkenlik .....	6
1.2.2. Elektriksel İletkenlik .....	7
1.3. Bir Maddeyi Ne İletken Yapar .....	8
1.3.1. İletken Polimerlerin Uygulamaları .....	9
1.3.2. İletkenlik Mekanizması .....	10
1.3.3.1. Yalıtkanlar .....	12
1.3.3.2. Yarı İletkenler .....	13
1.3.3.3. İletkenler (Metaller) .....	14
1.4. Bazı İletken Polimerler .....	15
1.4.1. Poliasetilen .....	15
1.4.2. Poliasetilende İletkenlik Mekanizması .....	16
1.4.3. Zincirler Arası Elektron İletimi .....	21
1.4.4. Polipirol .....	21
1.4.5. Politiyofen .....	23
1.5. Elektrokimyasal Polimerleştirme .....	23
1.5.1. Elektrokimyasal Polimerleşme .....	23
1.5.2. Bazı Tepkime Özellikleri .....	24
1.5.3. Elektrokimyasal Kopolimerleşme .....	28
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	33
3.1. Materyal .....	33
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler .....	33
3.1.2. Kullanılan kimyasallar .....	33
3.1.3. Kullanılan cihazlar .....	34
3.2. Yöntem ve sentez .....	35
3.2.1. Monomer Sentezi .....	35
3.2.2. Kopolimerin sentezi .....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	37
4.1. Monomerin Karakterizasyonu .....	37
4.1.1. Monomerin NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu .....	37
4.1.1.1. Monomerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	38
4.1.2. Dönüşümlü Voltmetri .....	38
4.1.3. FTIR Spektroskopisi .....	38
4.1.3.1. TAE ve P(TAE-ko-EDOT)'nin FTIR Spektrumu .....	38
4.2. İletkenlik Ölçümleri .....	40
4.2.1. Taramalı Elektron Mikrografi .....	40
4.2.2. Isıl Özellikler .....	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	42
KAYNAKLAR .....	43
ÖZGEÇMİŞ .....	46
EKLER .....	47
ÖZET .....	52
SUMMARY .....	53

**ÖZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**İLETKEN POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU**

**Süheyla ÖZBAĞ**

**Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN**

**Yıl: 2010, Sayfa: 54**

Bu çalışmada taç eter esaslı monomer sentezlenmiştir. Monomerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, DSC, TGA teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Monomerlerin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametre ile incelenmiştir. Sonuçlar elektrottan filim olarak kolayca ayrılabilen kopolimerin sentezlendiğini göstermiştir. Sabit potansiyel elektroliz yöntemi kullanılarak monomerin etilendioksitiyofen varlığında kopolimerleri sentezlenmiş ve elde edilen polimerler FTIR, NMR, GC-MS, DSC, TGA, SEM ve iletkenlik ölçümleri gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Elektrokimyasal polimerleşme, İletken polimerler, Kopolimerleşme.

## **ABSTRACT**

**MSc Thesis**

### **CHARACTERIZATION OF CONDUCTOR POLYMERS**

**Süheyla ÖZBAĞ**

**Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN**

**Year: 2010, Page: 54**

In this study crown ether substituted thiophene monomer was synthesized. Characterizations of the monomer was performed by <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, DSC, TGA techniques. Electrochemical behavior of the copolymer was studied by cyclic voltammetry. Results showed free standing films of the copolymers could be synthesized. Copolymers of the monomer with ethylenedioxythiophene was synthesized at constant potential electrolysis and the resultant polymers were characterized by FTIR, DSC, TGA, SEM and conductivity measurements.

**KEY WORDS:** Electropolymerization, Conducting polymers, Copolymerization

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım ve yüksek lisans öğrenimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen danışmanım Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN'** a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim sürecinde her anlamda manevi desteğini gördüğüm Harran Üniversitesi Rektör Yardımcısı çok değerli sayın **Prof. Dr. Zuhâl KARAHAN KARA'** ya en içten minnet ve sevgilerimi sunarım.

Yine yüksek lisans öğrenimim süresince benden desteğini esirgemeyen Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK'** e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmamızı destekleyen HÜBAK' a teşekkür ederim.

Bana tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği veren ve yaşadığım her zorlukta yanımda olup bana her konuda güvenen, inanan ve destek olan canım annem **Hikmet ÖZBAĞ'** a ve tüm aileme en içten şükran ve sevgilerimi sunarım

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Poliasetilenin cis-trans izomerleri.....	2
Şekil 1.2. Üç, iki ve bir boyutlu karbon maddeleri a) Elmas, b) Grafit kristal örgüleri, c) Poliasetilen zinciri, d) Poliasetilenin alternatif bir çizimi .....	8
Şekil 1.3. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşum unda elektronların buldukları enerji Düzeyleri.....	11
Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	12
Şekil 1.5. cis-poliasetilen .....	15
Şekil 1.6. trans-poliastilen .....	15
Şekil 1.7. Benzen ve poliasetilenin yapıları .....	16
Şekil 1.8. Pierl ayrılması .....	17
Şekil 1.9. Poliasetilenin indirgenmesiyle(dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu .....	19
Şekil 1.10. Polaronun, poliasetilen zinciri boyunca hareketi .....	20
Şekil 1.11. Soliton çifti .....	21
Şekil 1.12. Polimer zincirleri arasındaki yük atlaması .....	22
Şekil 1.13. Politiyofen.....	23
Şekil 1.14. Tipik bir elektroliz hücresi.....	24
Şekil 1.15. Elektroliz şeması.....	26
Şekil 1.16. Dönüşümlü voltmetre hücresi a) Karşıt elektrod, b) Karşılaştırma elektrodu , c) Çalışma elektrodu .....	26
Şekil 1.17. Dönüşümlü voltmetride a) Üçgen dalga, b) Tersinir e- transferi, c) Tersinmez e- transferi, d) Tersinir e- transferi ve kimyasal tepkime .....	27
Şekil 1.18. Monomerden anoda elektron aktarımı .....	28
Şekil 1.19. Yükseltgenme gerilimleri birbirinden farklı iki monomerde anoda elektron aktarımında öncelik .....	28
Şekil 2.1. 18-taç-6 teritiyofenin elektrokimyasal karakterizasyonu .....	31
Şekil 3.1. Dört nokta tekniğinin şematik diyagramı.....	35
Şekil 4.1. TAE' nin yapısı.....	37
Şekil 4.2. TAE'nin 1H-NMR spektrumu .....	38
Şekil 4.3. CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> (0.1 M) -NaClO <sub>4</sub> (0.1 M) Dönüşümlü Voltammogramlar (a) P(TAE-ko-EDOT) (b) PEDOT .....	39
Şekil 4.4. FTIR spektrumları (a) TAE, (b) P(TAE-ko-EDOT) .....	40
Şekil 4.5. P(TAE-ko-EDOT) un yüzey morfolojisi .....	41
Şekil 4.6. P(TAE-ko-EDOT) un TGA termogramı.....	41

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri .....	14
Çizelge 4.1. Polimer filmlerin iletkenlikleri .....	39



## SİMGELER DİZİNİ

PPy	: Polipirol
T <sub>c</sub>	: Kritik sıcaklık
PEDOT	: Poli etilendioksitiyofen
EYP	: Elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirme
SAE	: Sabit akım elektrolizi
EDOT	: Etilendioksitiyofen
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
FR-IR	: Perkin Elmer Spektrofotometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
IR	: İnfrared Spektroskopisi
TAE	: 4' (N-(Thiophen-3-yl methylene) benzenamine)-15-crown-5 ether

## GİRİŞ

İletken polimerler son zamanlarda büyük oranda elektrokimyanın çalışma alanını oluşturmaktadırlar. İletken polimerlerin kimyasal, biyosensör teknolojisi, enerji korunumu ve depolamasının ilaç ve enzim faaliyetlerinde bir yeri vardır. İlk olarak elektrokimyasal polimerizasyon metodu 1900 yılında Szarvasy tarafından yapıldı (Szarvasy,1900).

1862 yılının başlarında, Londra Hastanesi Kolejinde, sülfürik asit içinde anilinin anodik oksidasyonu ile, muhtemelen polianilin olan kısmen iletken bir madde elde edildi.

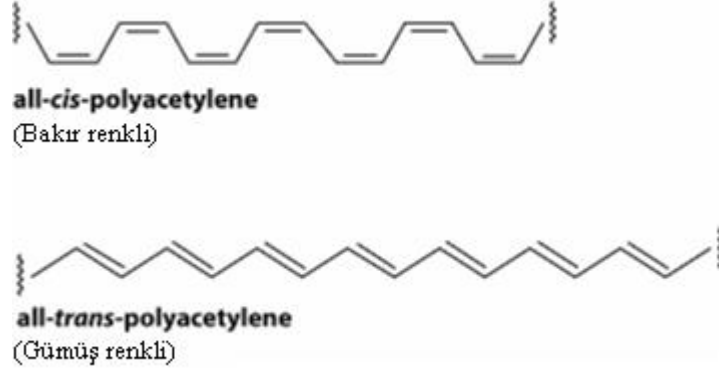
Rambold'un metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu 1947'de doktora tezinde ele almasına kadar (Rambold, 1947) elektrokimyasal polimerizasyon hakkında önemli bir çalışma yapılmadı.

Bu zamandan sonra 1950-1970 arasında bu alanda birçok çalışma yapıldı. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970'lerde Chiang tarafından yapıldı. Chiang poliasetilenin iletkenliğini yükseltgen dopantlarla artırmayı başardı (Shirakawa ve ark., 1974).

1958 yılında, Natta ve çalışma arkadaşları,  $(C_2H_5)_3Al/Ti(O-C_2H_5)_4$  katalizörünü kullanarak asetileni heksan içerisinde polimerleştirdiler ve böylece poliasetilen polimerini elde ettiler. Bu oluşan madde yüksek derecede kristalimsi ve düzenli yapısına rağmen, siyah, havaya duyarlı, kaynaşmaz ve çözünmez bir tozdur. Ziegler-Natta polimerleşmesi, etilen gibi alkenlerin polimerleşmesi için, büyüyen makromolekülün karbon-titanyum bağına doymamış bir molekül eklenerek geliştirildi. Bu süreç büyük ölçüde kataliz sistemin seçim aktivitesine bağlıdır.

Önemli bir çalışma ise polipirol (PPy) üzerinde yapıldı. Pirolün ilk elektrokimyasal polimerizasyonu Bocchi tarafından 1968 yılında gerçekleştirildi (Bocchi ve ark., 1968). Bocchi "siyah pirolü" adlı maddeyi 8 S/cm elektrik iletkenliğinde elde etti.

1970'lerin başlarında Shirakawa ve çalışma arkadaşları poliasetilenin iyi tanımlanmış filmlerini yapma imkânı veren bir metot uyarladılar. Şekil 1.1. de Poliasetilenin cis-trans izomerleri verilmiştir.



Şekil 1.1. Poliasetilenin cis-trans izomerleri

Yine 1970'in başlarında, çok düşük sıcaklıklarda ( $T_c = 0.26$  K) süperiletken olan inorganik patlayıcı polimer, polisülfür nitrit  $(SN)_x$  bulundu. Bundan başka bu zamana kadar daha birçok iletken organik polimer çalışmaları da yapıldı. Bunlarla birlikte, bu yeni araştırma alanını gerçek anlamda ilk defa başlatan iletken polimer poliasetilendir.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleri ile birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası 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 sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Her iki yöntem de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev yapar ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Sözü edilen yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir.

Bu yaklaşımların her ikisinde de polimerin kendisi 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 iletken olmadığı bilinen ve siyah toz halinde bir polimerdir. H. Shirakawa, 1974'te, Ziegler-natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken yapılmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır.

1975'te Prof. Alan Heeger ve Alan MacDiarmid kovalent inorganik polimerlerin  $(SN)_x$  metalik özelliklerini incelemek için ortak çalışmaya karar verdiler. Onlar Tokyo'da Shirakawa ile buluştuktan sonra dikkatlerini poliasetilene kaydırdılar. Pennsylvania Üniversitesinde bir ziyaret sırasında, Shirakawa, poliasetilenin polimerleşmesini daha sade ve hassas yapmıştır.  $(SN)_x$  maddelerinden kaynaklanan tecrübesi ile MacDiarmid, poliasetileni iyotla işleme sokarak değiştirmek istedi. Shirakawa ve Ikeda daha önceden gümüş renkli poliasetilen filmlerinin bromür veya klorür ile muamele edilmesinin (işleme tabi tutulmasının) renk değiştirmeksizin infrared geçişini azalttığını görmüşlerdir. Heeger'den yardım alan MacDiarmid, laboratuvarında iyodürle işleme tabi tutulmuş trans-poliasetilen için  $3\ 000\ S\ m^{-1}$  lik bir iletkenlik ölçtüler. Bu da katkısız materyallere göre yedi kat mertebesinde büyük bir artış demektir.

1977 yılında H. Shirakawa, A. J. Heeger ve A. G. Macdiarmid poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükselttiğinde, iletkenliğin  $10^9$  kat artarak  $10^5\ S/m$  düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir. 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, Heeger ve Macdiarmid bu çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

16 Mayıs 1977 de yeni ufuklar açan bir makale yayınlandı ve başlığı "Elektriksel olarak iletken polimerlerin sentezi: Poliasetilenin  $(SN)_x$  halojen türevleri" idi. Daha sonra, aynı yıl içinde konu üzerine daha ayrıntılı açıklamalar yapan iki makale daha yayınlandı. Bunları heyecan verici deneyler takip etti.

Shirakawa artık cis/trans çift bağ oranını kontrol edebiliyordu. Cis-poliasetilen, katkılamayla daha yüksek iletkenlikler bile gösterdi. İyodürle, polimer ilk defa, all-trans polimere izomerleştirildi. Katkılamayla böyle bir etkinlik (serbest bozukluk) kazanan katkılanmış poliasetilendeki yönelimin derecesi bir uçtan bir uca daha büyük oldu. AsF<sub>5</sub> ile katkılanması cis-poliasetilenin iletkenliğinde 1011 lik bir çarpan kadar artışa sebep oldu. Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa tarafından bulunan bu yüksek iletkenlik net bir şekilde “plastik elektronik” devrini başlatmış oldu (Anonim, 2008).

1979 yılında havanın neminden etkilenmeyen iletkenliği 100 S/cm olan polimer filmler hazırlandı (Diaz ve ark., 1979). Günümüzde PPy filmleri oda koşullarında 1000 S/cm iletkenliğine sahip olarak hazırlanabilmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin bir diğer yoluda kopolimerizasyondur. Stanke polimetilmetakrilat üzerine pirolün grafitini yayınladı (Toppare ve ark., 1988). Metilmetakrilat ve 2 (n-pirol) etilmetakrilat komonomerlerini pirol üzerine FeCl<sub>3</sub> yükseltgenini kullanarak graft kopolimerini sentezlemeyi başardılar ( Toppare ve ark., 1995).

1980'nin başlarından beri geniş olarak çalışılan başka polimerler de vardır. Bunlar polipirol, politiyofen (ve çeşitli politiyofen türevleri), polifenilenvinilen ve polianilin polimerleridir. Bunlar içinde poliasetilen en çok kristalimsi iletken polimer olarak durur, fakat ticari olarak yapılacak iletken polimerler içinde birinci sırada değildir. Çünkü poliasetilen havadaki oksijenle kolaylıkla okside (yükseltgenebilir) olabilir ve neme de duyarlıdır. Polipirol ve politiyofen, poliasetilenden önemli ölçüde farklıdır. Çünkü bunlar katkılı biçime doğrudan sentezlenebilir ve havada çok kararlıdır. Bunların iletkenlikleri düşük, yani 10<sup>-4</sup> S m<sup>-1</sup> civarındadır, fakat bu da birçok pratik amaçlar için yeterli büyüklüktedir (Anonim, 2008).

## **1.1. Yarı İletken Polimerler**

### **1.1.1.Yarı İletkenler**

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka

bir ifade ile yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere “monomer” denir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı biriminden yüzlerce, binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak polimerlerin çoğu genellikle 5 000 250 000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Yarı iletkenlerin, düşük sıcaklıklarda değerlik elektronlarının enerji düzeyleri dolmuş durumdadır. Bu nedenle de elektriği iletecek serbest elektronlar yoktur. Ancak, sıcaklık yeteri kadar artınca, bazı elektronlar buldukları düzeylerden iletkenlik bandına sıçrayacak kadar enerji kazanırlar ve değerlik düzeylerindeki eski yerlerinde delik adını alan (+) yüklü bir elektron boşluğu bırakırlar. Böylece oluşan eşit sayıdaki hareketli elektron ile delik, elektrik akımını iletebilir.

### 1.1.2. Yarı iletken malzemeler

Poliasetilen, polipirol ve politiyofeni işleme tabi tutmak hemen hemen imkansızdır, ancak geliştirilen yeni tekniklerle bu maddeleri yarı iletken hale getirmek olanaklı hale gelmiştir.

Geliştirilen aynı teknikle polifenilin vinilin gibi diğer iletken polimerler de geliştirilmiştir. Mevcut çok çeşitli polimerik malzemenin varlığına rağmen, bir iki özel uygulamaya yönelik diğer bileşim temelliler dışında, kapsüllerin büyük çoğunluğu epoksit ve silikon bileşimi temellidir. Epoksit reçinesinin yarı iletken kapsülü olarak kullanılmasının 30 yıllık bir geçmişi vardır. En çok kullanılan epoksit reçinesi bisfenol A diglisidil eteri çıkaracak şekilde epikloridin bir alkali yanında bisfenol A ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir.

Elektronik aksamın kapsüllenmesinde kullanılan diğer bir önemli kapsül tipi silikonlardır. Bunlar, silikon atomlarına asılmış ek organik grupları bulunan ve alternatif silikon-oksijen yapısını temel alan sentetik polimerlerdir.

Diğer bir yarı iletken polimer olarak kullanılan polifenilen sülfid , mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda korur. 200 °C'nin altında tüm çözücülere karşı

dayanıklıdır, bu sıcaklığın üzerinde ise bazı aromatik ve heterosiklik çözücülerce çözülebilir.

Polifenilen sülfidler esas olarak seramik kapasitörler gibi elemanların kapsülendirilmesinde kullanılmışlardır. Yarı iletken polimer olarak kullanılan poliüretanlar doğrudan kapsül olarak kullanılmamakla beraber koruyucu katman olarak yaygın kullanım sahası bulmuşlardır.

Mükemmel elektrik izolasyon özelliğine, fiziksel dayanıklılığa, aşınmaya karşı dirence, neme ve kimyasal etkilere karşı dirence sahiptirler (Anonim, 2008).

## **1.2. İletken Polimerler**

### **1.2.1. Elektriksel iletkenlik**

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olarak bilinirler. 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 ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde gurubunu oluşturur. Ancak, metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon, metaller için önemli bir başka sorundur.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalara halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, 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.

İletken polimerler, günümüzde polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle, iletken polimerlerin araştırmalarının gelişimine

bağlı olarak doplama veya dop etme (doping), dopant, andoplama veya andop etme (andoping), hopping (hopping) gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen kavramların Türkçe karşılıkları henüz tam olgunlaşmadığı için, konu içerisinde değiştirilmeden verilmişlerdir (Saçak,2002).

### 1.2.2. Elektriksel iletkenlik

Ohm yasasına göre potansiyel ( V ) ve akım (I) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$V = I R \quad (1.2.2.1)$$

Eşitlikte yer alan potansiyel, volt; akım, amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm ( $\Omega$ ) biriminden direnci gösterir, direncin tersi iletkenlik olarak bilinir.

Ohm yasasına uygun şekilde elektiriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (1.2.2.2)$$

Bağıntıdaki  $\rho$ ,  $\Omega$  cm biriminden özdirençtir; özdirencin tersine öziletkenlik ( $\sigma$ ) denir .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.2.2.3)$$

Öziletkenlik birimi bu durumda  $1/\Omega$  cm dir.  $1/\Omega$  birimi için ayrıca Siemens ( S ) tanımı kullanılır ve öziletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı ( n ) ve bunların hareket yetenekleriyle (  $\mu$  ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere,

$$\sigma = n \mu e \quad (1.2.2.4)$$



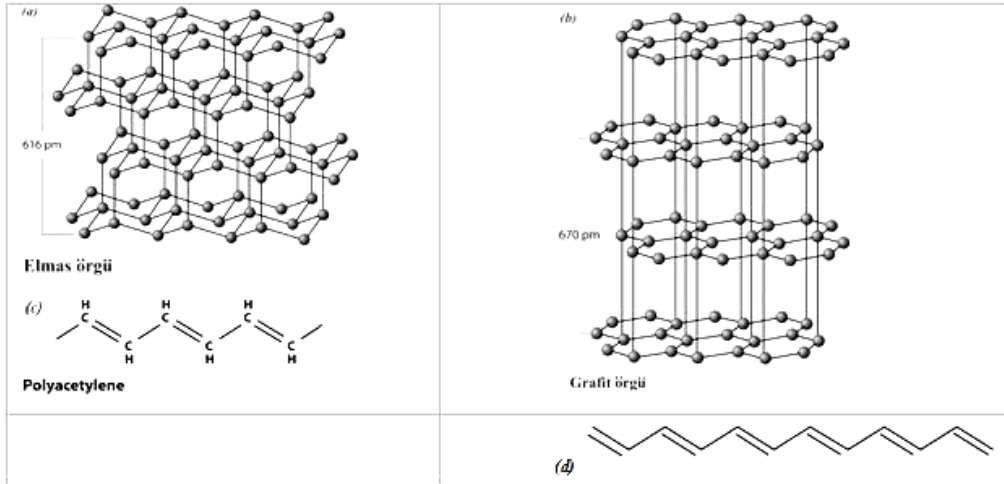
şeklinde. Artı yük taşıyıcıların ( kation veya artı yük boşluklar ) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir.

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalır, iletken polimerlerin iletkenliği ise artar. Bazı metaller yeterince düşük sıcaklıklarda süper iletken davranışa geçer ( Saçak, 2002).

### 1.3. Bir Maddeyi Ne İletken Yapar

Kristaller, esnek polimerler veya sıvı kristaller gibi birçok maddede, elektrik, optik ve gerilme gibi makroskobik özellikler genellikle yöne bağlıdır. Yöne bağlılıklarından dolayı onlara anizotropik denir. Benzer biçimde, maddelerin elektriksel iletkenliği de yöne bağlı olabilir ve anizotropik olabilir. Karbonun üç temel bileşiği elmas, grafit ve poliasetilendir.

Bunlara sırasıyla, karbonun üç, iki ve bir boyutlu biçimleri olarak bakılabilir (Şek.1.2.). Poliasetilende her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıyken, elmas ve grafit saf karbon yapılarıdır.



Şekil 1.2. Üç, iki ve bir boyutlu karbon maddeleri: Elmas (a) ve Grafit (b) kristal örgüleri, ve poliasetilen zinciri (c). Poliasetilenin alternatif bir çizimi de (d) de gösterilmiştir.

Sadece  $\sigma$  bağları içeren elmas, bir yalıtkandır ve yüksek simetriktir. Yüksek simetri elmasın özelliklerinin izotropik olmasını sağlar. Grafit ve asetilen hem  $\pi$  elektronlarına sahiptirler hem de, katkılama yapıldıkları zaman, yüksek derecede anizotropik metalik iletken olurlar. İletkenlik, grafit halkaları düzleminde, bu düzleme dik açılardakinden yaklaşık bir milyon kez daha büyüktür. Yani,  $\sigma$  (paralel)/ $\sigma$  (dik) = 106 dır. Buna karşılık olarak, gerilme-yönelimli poliasetilenin iletkenliği de gerilme yönünde, buna dik yöndekinden yaklaşık 100 kez daha yüksektir. Grafitle kıyaslandığında, bu daha küçük anizotropi, zincirler arasında kısa devreden kaynaklanabilir. Poliasetilen zincirleri sonsuz olmadığından, eğer malzeme makroskobik olarak iletken olacaksa, onlar arasındaki temaslar önemlidir. Grafitle kıyaslandığında poliasetilendeki düşük iletkenlik anizotropisi bu şekilde açıklanabilir.

Anizotropi, gerilerek dizilmiş polimerlerin diğer konularında da ilginçtir: Işığın soğurulması anizotropik olduğunda malzeme bir polarizör gibi davranır. Mekanik gerilme de anizotropiktir: Sıralı poliasetilen fiberler yönelim doğrultusu boyunca çok kuvvetli olarak bilinir (Anonim, 2008).

### 1.3.1. İletken polimerlerin uygulamaları

Aşağıda ticari örnekleri verilen malzeme listesi, Heeger'in, Mac Diarmid ve Shirakawa'nın buluşlarının, iletken polimerlerin daha sonraki gelişimi üzerine etkilerini göstermesi açısından önemlidir. Polimerlerin kullanımına yönelik temel ilgi, polimer filmlerin oluşum sürecinde çözelti kullanılarak düşük maliyetli üretimler üzerinedir. Örneğin, hafif veya yumuşak ekranlar ve entegre devreler, teorik olarak basit yazıcı teknikleri kullanılmasıyla imal edilebilirler.

Katkılanmış polianilin bir iletken ve elektronik devrelerin elektromanyetik perdelenmesi için kullanılmaktadır.

Polistirensülfonik asit ile katkılanmış poli (etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimeri, fotografik emülsiyonlar üzerine elektrik boşalmalarını önlemek için bir anti-statik kaplama malzemesi olarak imal edilmiştir ve polimerik ışık yayınlayan cihazlarda çukura enjekte eden bir elektrot olarak da kullanılmaktadır.

Poli(fenilen vinilden) türevleri, mobil telefon ekranları pilot üretiminde kullanılacak aktif katmanlar için en büyük adaylardan biridir.

Poli(dialkilflore) türevleri, tamamen renkli video matris ekranlardaki yayınlayıcı katman için kullanılmaktadır.

Poli(tiyofen) türevleri, alan etkili transistörlerin yapımını vaat ediyor. Bunların süpermarket kontrollerinde kullanılması mümkün olabilir.

Poli(pirol) türevleri mikrodalga soğuran radara yakalanmaz ekran kaplaması olarak test edilmiştir. Ayrıca çeşitli algılama cihazlarının aktif ince katmanı olarak da kullanılabilir.

İletken polimerlerin diğer mümkün uygulamaları süperkapasitörler ve elektrolit tipi kapasitörleri içermektedir. Polianilin gibi bazı iletken polimerler, birçok protonlaşmaya uğramış biçimlerinin bir sonucu olarak geniş bir aralıkta renklenme gösterirler. Bunların bu elektrokromik özellikleri, örneğin, yazın güneş ışığını absorbe eden akıllı pencereler yapılmasında kullanılabilir. Polimerlerin sıvı kristal üzerine bir avantajı, büyük sayfalar biçiminde üretilmelerini ve sınırsız görüş açısına sahip olmalarıdır. Bu polimerler genellikle, elektron tabanlı ekranlar kadar hızlı tepki vermezler. Çünkü, dopantların, polimerin bir ucundan bir ucuna göç etmesi için belli bir zamanın geçmesi gerekir. Fakat buna rağmen, birçok uygulamalar için yeterince hızlıdır (Anonim, 2008).

### 1.3.2. İletkenlik mekanizması

Elektriği elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır.

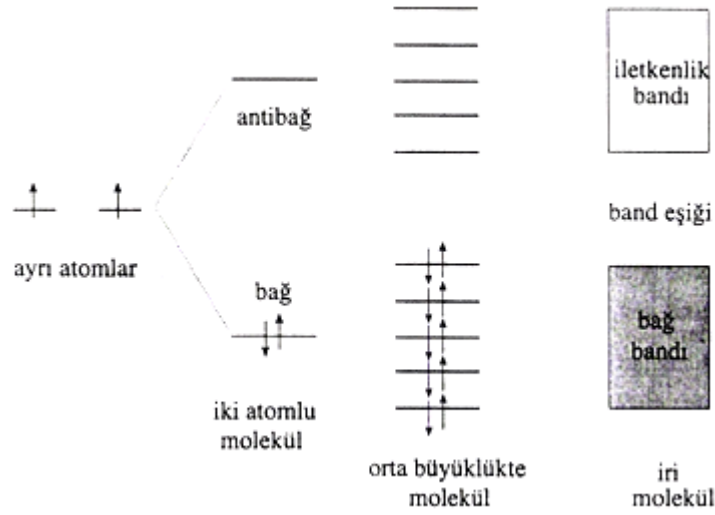
Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşimin ( $H_2$ ), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 1.3. de görülmektedir.

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu *bağ enerji düzeyi (bağ orbitali)* ve boş olan *antibağ enerji*

*düzeyidir ( antibağ orbitali ).* Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkarılabilirler.

Birden fazla elektronu olan moleküller arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 1.3 de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine *sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur*. Bu banda, *bağ bandı* veya *valens bandı* denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.



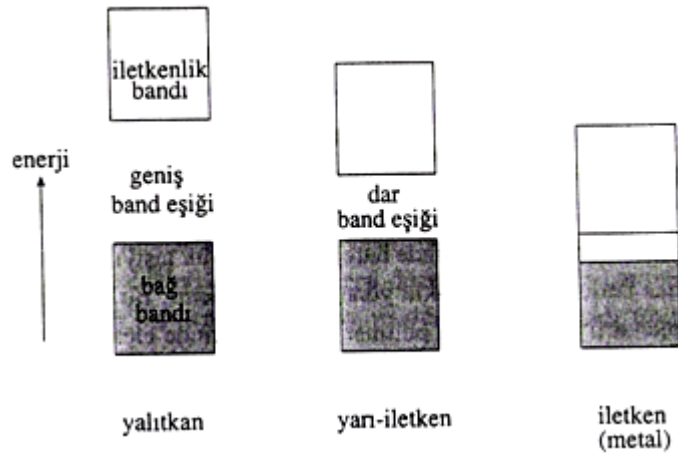
Şekil 1.3. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir bandı oluşturur ve buna iletkenlik bandı denir. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya *band aralığı*, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise *band eşik enerjisi* adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 1.4). (Saçak, 2002).

### 1.3.3.1. Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.



Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı ve ya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişi izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya voltajın etkisi band eşiği kavramıyla açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı-iletken şeklinde ayırımına band eşik enerjisinin büyüklüğü yeterli değildir. Yalıtkanlarda band aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarıiletkenler arasındaki farklardan yalnızca birisidir. Kesin ayırım için başka özelliklerinde incelenmesi gerekir. (Saçak, 2002)

### 1.3.3.2. Yarı iletkenler

Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri  $10^{-6}$ - $10^2$  S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarıiletkenlik gösterebilirler.

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

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılar bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir.

Önceden tanımlandığı gibi, bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına *doplama* veya *dop etme* denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere *dopant* adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler (Çizelge 1.1.). Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı arttırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu

elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür.

İletken polimerler dop edilmiş halinden *andop* edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (*dopant*) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder (Saçak, 2002).

Çizelge 1.1. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin iletkenlik değerleri.

İletkenlik(S/cm)	Asit
$1,7 \times 10^{-1}$	Hidroklorik asit
$4,5 \times 10^{-2}$	Fosforik asit
$3,3 \times 10^{-4}$	Formik asit
$4,6 \times 10^{-6}$	p-toluen sülfonik asit

### 1.3.3.3. İletkenler (metaller)

Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 1.4 den görülebileceği gibi metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, valans bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu valans ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar.

Sodyum atomlarının 3S yörüngesinde tek elektron bulunur ve valans bandı dolu değildir. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3S yörüngesindeki tek elektron, aynı valans band içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar (Saçak, 2002).

## 1.4. Bazı İletken Polimerler

### 1.4.1. Poliasetilen

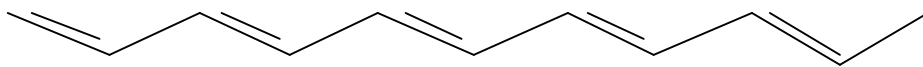
Poliasetilen ilk araştırılan iletken polimerlerden birisidir ve değişik yollarla sentezlenebilir. Natta 1958 yılında, kendisinin de geliştirilmesinde önemli katkıları olduğu bugün Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen katalizörleri, poliasetilen sentezinde kullanılmıştır. Polimerizasyonu  $Ti[O(C_4H_9)]_4 / Al(C_2H_5)_3$  katalizör sistemiyle hekzan içerisinde gerçekleştirmiş 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  $Ti[O(C_4H_9)]_4$  ve  $Al(C_2H_5)_3$  karışımı az miktarda toluen içerisine konduktan sonra, 20°C de 45 dakika kadar karıştırılır ve -78°C a soğutulur. Kap boşaltılır ve sonra içerisine asetilen gazı gönderilir. Polimerizasyon, kabın iç yüzeyinde film halinde kalan katalizör üzerinde ilerleyerek bakır renkli *cis*-poliasetilen oluşur.(Şekil 1.5. ).



Şekil 1.5. *cis*-poliasetilen

Yukarıdaki işlemler, *n*-hekzadekan kullanılarak uygulanırsa oluşan ürün, gümüş rengindeki *trans*-poliasetilendir.( Şekil.1.6.).



Şekil.1.6. *trans*-poliasetilen

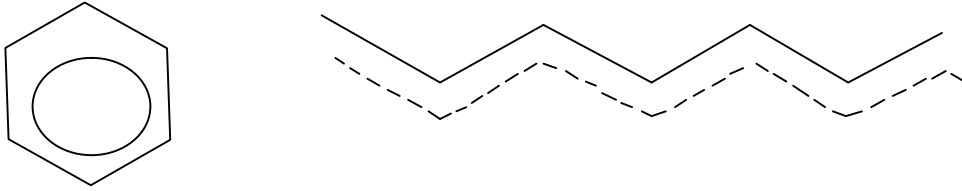


Saf poliasetilenin (dop edilmemiş) iletkenliği düşüktür. *cis*-poliasetilenin iletkenliği  $10^{-9}$  S/cm dir ve *trans*- yapıda bu değer  $10^{-5}$  S/cm düzeyine çıkar. Bu iletkenlik değeri, yalıtkan ve yarı iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisinde dir.

Poliasetilenin iletkenliği, elektron verici bileşiklerle veya elektrokimyasal indirgemeyeyle ya da elektron alıcı bileşiklerle veya elektrokimyasal yükseltgenmeyeyle artırılabilir, buna doplama denir.. Dop işleminin düzeyi kontrol edilerek, yarı iletken ve metaller arasında iletkenliğe sahip örnekler hazırlamak olasıdır. Poliasetilenin iletkenliğini alkil veya aril yan grupları azaltırken, kristalite artırır (Saçak, 2002).

#### 1.4.2. Poliasetilenin iletkenlik mekanizması

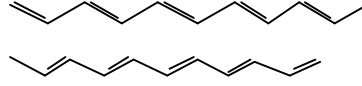
Organik kimya açısından konjuge çift bağlar, izole tek çift bağlardan farklıdır. *Hückel kuramı*, konjuge bağlarda (benzendeki gibi) zincir boyunca tüm  $\pi$ -elektronlarının yerdeğiştirmesi olduğunu öne sürer. Bu kurama dayanarak, aşağıda benzen halkası ve poliasetilen zincirinde gösterildiği gibi, konjuge sistemlerde C-C bağlarının eşit uzunlukta olduğu varsayılır. Şekil 1.7. de benzen ve poliasetilenin yapıları verilmiştir.



Şekil 1.7. Benzen ve poliasetilenin yapıları

Bu varsayıma göre, poliasetilen zinciri boyunca, elektron hareketine olanak sağlayan sürekli bir yarı dolu moleküler orbital (bağ bandı ) bulunmalıdır. Bu durumda poliasetilenin yapısı metallere yakın iletkenlik göstermesi beklenir. Ancak, yukarıda vurgulandığı gibi poliasetilenin iletkenliği doplamadan sonra yükselerek metallere yaklaşabilmektedir.

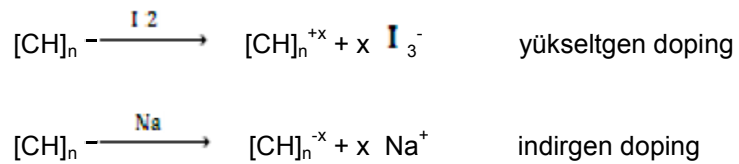
Bu davranışı açıklamak için poliasetilenin zincirlerinde bulunan çift bağlarının lokalize olarak, aşağıdaki gibi kısa çift ve uzun tek bağlardan oluşmak üzere, iki ayrı zincir verdiği varsayılır, buna Pierl ayrılması denir.(Şekil 1.8. ).



Şekil 1.8. Pierl ayrılması

Böyle bir sistem ise metal gibi davranamaz. Moleküldeki enerji seviyeler, aralarında geniş sayılabilecek bir enerji farkı olan *dolu bağ bandı* ve *boş iletkenlik bandına* ayrılır. Elektriksel iletkenlik ancak yarı iletkenlerdeki gibi ısı veya ışıkla uyarılma sonucu, elektronların band aralığını geçerek bağ bandının en üst düzeyinden iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşmesiyle sağlanabilir. Bu nedenle, metallerin değil yarı iletkenlerin düzeyindedir.

Poliasetilen iyot gibi bir kimyasalla dop edildiğinde yükseltgenir (*p-doplama* veya *yükseltgen doplama*), poliasetilenin indirgen doplamasında ise (veya *n-doplama*) alkali metaller kullanılabilir.

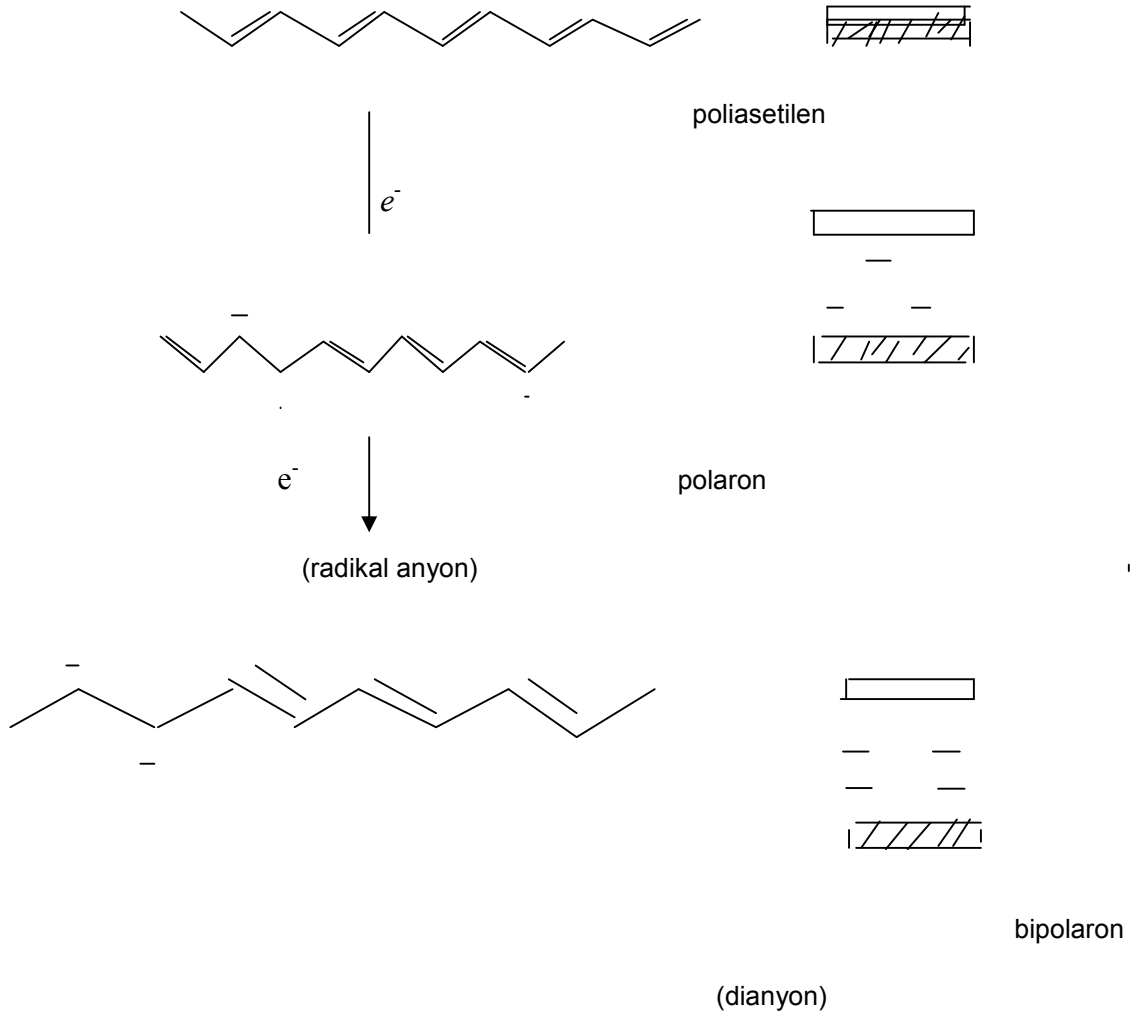


Dop edilmiş polimer gerçekte bir tuz yapısındadır, ancak  $\text{I}_3^-$  ve  $\text{Na}^+$  iyonları karşı iyonlar değil polimer zincirinde iletimi sağlayan hareketli yük taşıyıcıdır.

Poliasetilenin yukarıda verilen kimyasal indirgenme tepkimesi, polimere elektron verilmesi anlamına gelir. Bu elektronlar iletkenlik bandının en alt enerji düzeylerine yerleşirler ve yük taşımada görev yaparlar. Yükseltgenme ile, bağ bandının en üst enerji düzeyindeki elektronlar alınır. Geride iletkenliği sağlayacak artı yük boşlukları ve çiftleşmemiş elektronlar kalır. Ancak, deneyler bu açıklamalara ters sonuçlarda vermiştir. Örneğin, dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğinin, polimerde

bulunan çiftleşmemiş elektronların sağlayacağı iletkenlikten daha yüksek oldu gözlenmiştir. Ayrıca, ısıl uyarılmış poliasetilenin iletkenlik bandında beklenenden fazla sayıda çiftleşmiş elektron bulunduğu belirlenmiştir.

Bu deneysel sonuçlar yorumu, elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediğini ön gören *spinsiz iletkenlik* kavramıyla yapılır. Bu kavrama göre, poliasetilene dop işlemiyle verilen elektron iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve Şekil 1.9. de gösterilen radikal anyon oluşur. Bu radikal anyona  $\pi$ -bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron verilir. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır.



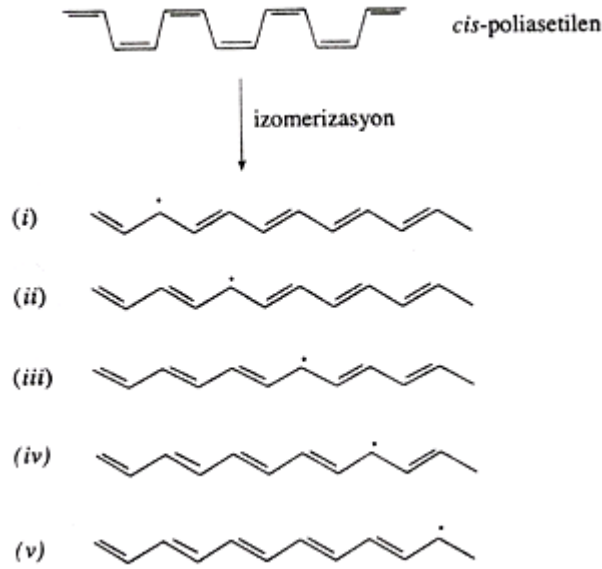
Şekil 1.9. Poliasetilenin indirgenmesiyle(dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu. Verilen elektronlar band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir

Poliasetilinden bir elektron koparıldığında bir radikal katyon (*arti polaron*), ikinci elektronun koparılmasıyla dikatyon (*arti bipolaron*) oluşur.

Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilir. Bu hareketler, karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Çoğu kez karşı iyonlar yeterince hareketli değildir ve polaron veya bipolaron hareketlerini yavaşlatırlar. Polaron veya bipolaronun, karşı iyonlarına yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta karşı iyon sağlanmalıdır. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulmasıyla karşılanabilir.

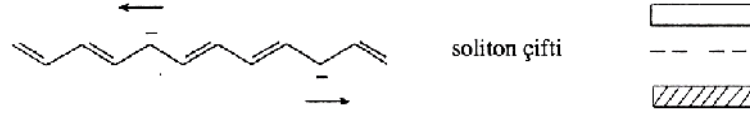
Poliasetilenin iletkenliğinin açıklanmasında, daha önce verilen *cis*- ve *trans*-rezonans yapısı göz önüne alınarak bir başka yaklaşım daha yapılır. Sözü edilen iki rezonans yapısı nedeniyle poliasetilen zincirleri, kararlı bir serbest radikal olan ve soliton (*veya nötral soliton*) denilen kusurlar içerir. Bu tür kusurlar oda sıcaklığında, *cis*-poliasetilenin *trans*- poliasetilene izomerizasyonu sırasında oluşur.

Nötral bir soliton, zincirinin herhangi bir yönüne doğru hareket edebilse de tek başlarına yük taşıyıcı işlevi yapamazlar. Dop edilmemiş poliasetilende 3 000 karbon atomu başına bir tane çiftleşmemiş elektron bulunduğu belirlenmiştir. Bu sayı, ısı ya da ışık etkisiyle bağ bandında iletkenlik bandına geçirilebilecek elektronların sayısından çok daha fazladır.



Şekil 1.10. Polaronun, poliasetilen zinciri boyunca hareketi (*i* → *iv*). Polaron hareketinin yeterince hızlı olmasını sağlayacak değişimde karşı iyon bulunmalıdır.

Dop işlemiyle oluşturulan solitonlar yük taşıma işlevi açısından çok daha önemlidir. Şekil 1.9. da yapısı verilmiş olan bir bipolaron, aşağıda gösterildiği gibi iki ayrı *eksi solitona* ayrılarak enerji düzeyini düşürür. Akım, bu durumda ara enerji düzeyinde bulunan yüklü solitonlar tarafından taşınır (Saçak, 2002).(Şekil 1.11. ).



Şekil 1.11. Soliton çifti

### 1.4.3. Zincirler arası elektron iletimi

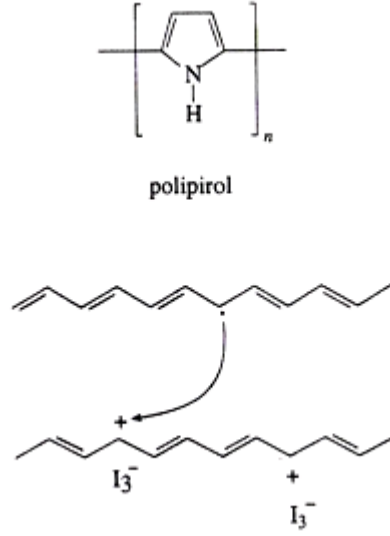
Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı *hopping mekanizmasıyla* açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar.

### 1.4.4. Polipirol

Önemli iletken polimerlerden birisi olan polipirol, kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilir.

Kimyasal yöntemde, örneğin  $Fe^{+3}$  gibi bir yükseltgen kullanılırsa, toz halinde polipirol elde edilir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen toz halindeki polipirolün işlenmesi söz konusu değildir, presleme gibi yöntemlerle ancak belli şekillere sokulabilir.

Polipirol filmler, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanır. Levha ya da tambur şeklindeki elektronlar kullanılarak farklı boyutlarda ya da sürekli polipirol filmler elde edilir. Polipirol filmlerin mekanik özellikleri diğer iletken polimerlerden iyidir, atmosfer koşullarında daha karardır. (Şekil 1.12. )



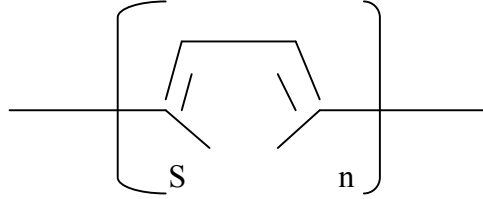
Şekil 1.12. Polimer zincirleri arası yük atlaması. Yüklü soliton, karşı iyonu tarafından sarılmış durumdadır. Nötral solitonlar ise kolayca hareket edebilir.

Labarotuar koşullarında polipirol filmler basit bir elektroliz hücresi ve platin levha elektrotlarla küçük boyutlarda elde edilebilir. Asetonitril gibi bir organik çözücüye 1,0 M pirol ve 0,1 M *destek elektrolit* (örneğin tetrabütil amonyum tetraflorborat) (anyonu dopant olarak görev yapar) konur ve 1,0 V potansiyelde platin levha elektrot kullanılarak elektroliz elde edilir. İletken karakterinden dolayı elektrot yüzeyinde oluşan polipirol film, pirolün ileri polimerizasyonunu engellemez. Elektroliz zamanı değiştirilerek film kalınlığını kontrol etme olasıdır.

Pirol, yukarıda verilen sentez koşullarında yükseltgenerek anotta radikal katyon verir. Radikal katyonlar birleşerek aşağıda gösterildiği gibi her üç pirol kalıntısına karşı bir dopant anyonunun bulunduğu iletken polipirole dönüşürler. Dopant anyon türü, kullanılan destek elektrolite bağlıdır. Sülfürik asit gibi asitlerin sulu çözeltilerinden de elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezlenebilir. Polipirolün iletkenliği 100 S/cm düzeyindedir ve değişik formlarda ticari polipirol üretimi yapılmaktadır ( Saçak, 2002).

### 1.4.5. 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). (Şekil 1.13. ).



Şekil 1.13. Politiyofen

## 1.5. Elektrokimyasal Polimerleştirme

### 1.5.1. Elektrokimyasal polimerleşme

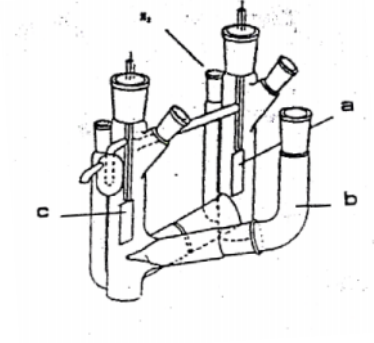
Elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirme (EYP), çok önceleri denenmiş olmasına rağmen, son yirmi senede yeni bir teknik olarak literatürde yerini almıştır. Bu bakımdan EYP, polimerleştirme tepkimeleriyle ilgilenen yeni bir elektrokimya dalı olarak gelişmiştir.

EYP' nin polimer kimyasına iki önemli katkısı vardır. Birincisi, başlatma ve bitiş basamaklarının hassas bir şekilde kontrolü, ikincisi de polimerleşme hızının çalışılmasında hızlı elektrokimyasal yöntemlerin kullanılabilmesi gibi olanaklar tanınmasıdır. Ayrıca EYP' nin teknolojik bir potansiyeli de olabilir. Elektron reaksiyonlarının ticari uygulamalarına bakılacak olursa, bu yöntem ticari maksatlar için de gelecek vaat etmektedir (ODTÜ, 1984).



### 1.5.2 Bazı tepkime özellikleri

Tipik bir EYP sisteminde bir hücre, elektrotları, elektrolit monomeri ve çözücüyü içerir. Bir elektrot akımı verildiğinde, elektrot tepkimesi başlamış olur (Şekil 1.14. ).



Şekil 1.14. Tipik bir elektroliz hücresi.

(a) Karşıt elektrod

(b) Karşılaştırma elektrodu

(c) Çalışma elektrodu

Elektron transferi katoddan monomere [M] oluyorsa,



Ve bu desorpsiyon ile çözeltiliye veriliyorsa,

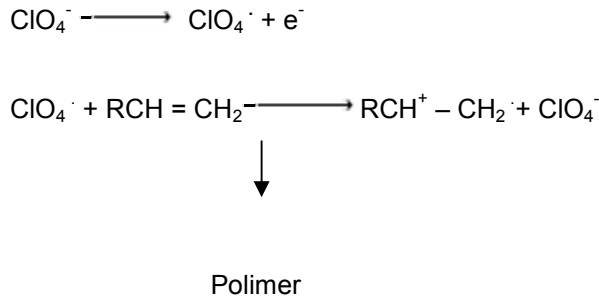


Bu radikal anyon dimerleşip  $M_2$  olabilir ve büyüyebilir.

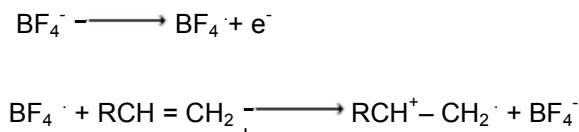
Difüzyon, tepkime hızını ve ürün molekül ağırlığı dağılımını etkilediğinden, önemlidir. EYP' de karıştırma, zincirin yeterli derecede uzamadan elektrottan atılmasına neden olabildiğinden, bazen polimer oluşmasını dahi önleyebilir.

Bazı durumlarda monomerlerin kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayabilir (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar vs.). EYP sistemlerinde ise bu monomerler elektrot geriliminin kontrolü, monomere kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebilmektedir. Elektrot tepkimeleri, elektrot gerilimine bağımlı olduğu için; başlama tepkimeleri bu gerilimin ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Ayrıca elektrot malzemelerinin yapısı, polimerleşme tepkimelerinde ve elektron aktarımında değişik özellikler meydana getirebilir.

Homopolimerleşmede elektrokimyasal yolla doğrudan ve dolaylı başlatma mümkündür. Sabit akım elektrolizinde (SAE) iki elektrotlu bir sisteme sabit bir akım verilir ve gerilimin zamana karşı değişmesi gözlenir. Yöntem olarak daha basit olmakla beraber, monomerden başka maddelerin de (çözücü, elektrolit) aktivasyonuna neden olabilmesi sakıncalarından biridir. Bu yöntem monomer aktivasyon gerilimini ( $A^-$ ,  $K^+$ ) çalışılan elektrolitik çevre içinde ölçülememesi, yani bu gerilimin çözücü-elektrolit çiftinin bozunma geriliminden yüksek olduğu hallerde kullanılabilir. Örneğin bir katyonik mekanizmada, elektrolit tuzları bu rolü oynayabilir.

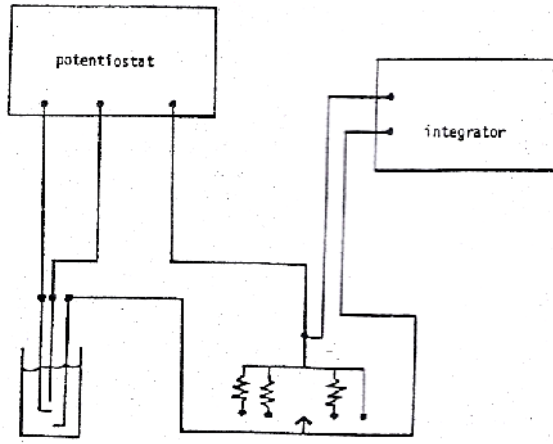


veya,

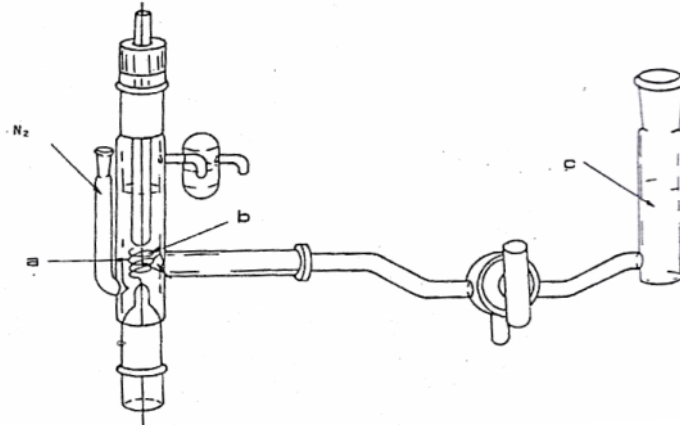


## Polimer

Doğrudan başlatmada ise, daha önce monomerin indirgenme-yükseltgenme gerilimleri ölçülür. Dönüşümlü voltametri yönteminde iki elektroda ek olarak bir karşılaştırma elektrodu bulunur. Sistem bir potansiyostata bağlanır. Bu alet, çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki gerilimi sabit tutar ( Şekil 1.15. ).

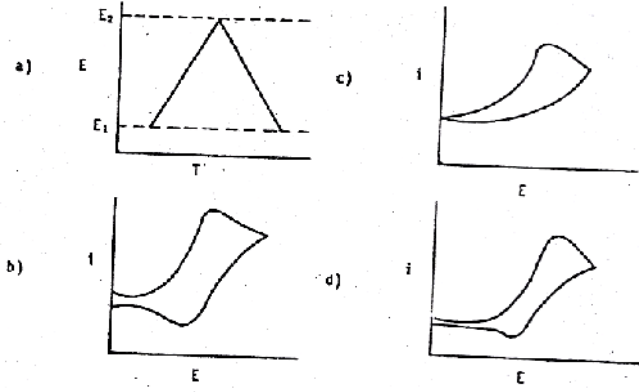


Şekil 1.15. Elektroliz şeması



Şekil 1.16. Dönüşümlü voltametre hücresi (a) Karşıt elektrod (b) Karşılaştırma elektrodu (c) Çalışma elektrodu.

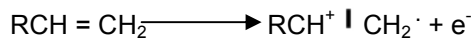
Dönüşümlü voltametri yönteminde gerilim zamana karşı taranırken, akım gerilime karşı bir kaydedici tarafından çizilir (Şekil 1.16. ).



Şekil 1.17. Dönüşümlü voltametri; (a) Üçgen dalga, (b) Tersinir e- transferi, (c) Tersinmez e- transferi (d) Tersinir e- transferi ve kimyasal tepkime.

Akıma gözlenen artışın tepe noktası, monomerin elektron akımı gerilimini verir. Bu yöntemle hem indirgenme ve hem de yükseltgenme gerilimi ölçülebildiği gibi, oluşan elektrot tepkimelerinin tersinir olup olmadığı, hatta bu tepkimeyi izleyen başka kimyasal veya elektrolit tepkimelerinin olup olmadığıda incelenebilir (Şekil 1.17)

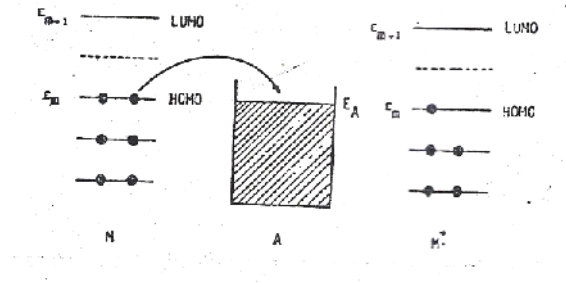
Bu işlemde sonra saptanan gerilime doğrudan elektron aktarımı amacını güden elektroliz yapılabilir. Örneğin bir katyonik mekanizmada, aşağıdaki durum gözlenir (ODTÜ, 1984).



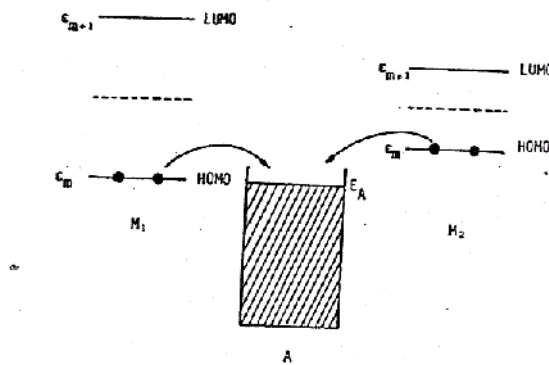
### 1.5.3 Elektrokimyasal kopolimerleşme

EYP sisteminin kopolimerleşme tepkimelerinde herhangi bir yöntemle kıyasla bazı avantajları vardır. İki değişik vinilik monomerin bulunduğu bir ortamda ( $M_1$  ve  $M_2$ ) kimyasal başlatıcılar her iki monomerdeki çift bağlar arasında bir ayırım yapmazlar, oysa EYP bu monomerin tepe gerilimindeki farklılığa göre çift bağları aynı şekilde aktive etmezler.

Bu elektrokimyasal seçicilik kopolimer kompozisyonlarının oluşturulmasında büyük rol oynar. Örneğin elektrolitik bir çevrenin olanakları içerisinde kalma şartıyla, bir kopolimer, istenen bileşimlerde üretilebilir (Şekil 1.18.)



Şekil 1.18. Monomerden anoda elektron aktarımı



Şekil 1.19. Yükseltgenme gerilimleri birbirinden farklı iki monomerde anoda elektron aktarımında öncelik.

Elektrokimyasal kopolimerleşme uygulanan gerilim, monomerlerin tepkime oranlarına da [ $r_1$  ve  $r_2$ ] tesir edebildiği gözlenmiştir (Şekil 1.19. ). Bu oranlar, verilen gerilimin, monomerlerin aktiflenme gerilimlerinden aşağıda veya yukarıda olmasına

bağlı olarak değişmiştir. Sabit akım elektroliziyle oluşturulan polimer tepkimelerinde, gerilim sabit tutulamayacağından; bir kopolimerleşmede  $[r_1]$  ve  $[r_2]$  değerlerini vermek sağlıklı olmayacaktır. Öte yandan sabit gerilim elektrolizinde uygulanan gerilim  $E_{pa}[M_1]$  veya  $E_{pa}[M_2]$  de tutulabilir. Elde edilen sonuçlara göre  $[r_1]$  ve  $[r_2]$  üzerinde gerilimin etkisi, kopolimer bileşimleri üzerindeki etkisi gibi, doğrusal değildir; diğer bazı etkenlerin de rol aldığı söylenebilir (ODTÜ, 1984).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1967 yılında ilk defa Pedersen tarafından taç eterlerin bulunmasından sonra bu kompleksleştirici reaktiflerin kimyasında hızlı bir gelişme sağlandı (Pedersen, 1967 ; Pedersen, 1987 ). Daha sonraki yıllarda monosiklik bileşikler yanında bisiklik ve polisiklik halkalar sentezlendi ve makrohalkada oksijen yerine azot ve kükürt içeren bileşikler de sentezlendi ve çalışıldı (Lehn, 1978 ).

Son zamanlarda birçok alanda, kimyacılar, taç eterlerden yararlanmaya ve kullanmaya başladılar. Örneğin, biyokimyada enzim modeli (Sasaki, Koga, 1989 ) , organik sentezde ve analitik kimyada kiral faz transfer katalizörü (Weber, Gokel, 1977 ) olarak kullandılar. Blasius ve diğerleri (Blasius ve ark., 1961) , Simon ve çalışma grubu (Thoma ve ark., 1979) sırasıyla taç eterleri kromatografi ve elektrokimyasal sensör olarak kullandıkları birçok derlemelerinde verilmiştir. Bu gün birçok etkili selektörler, analitik kimyada kiral ayırma olarak kullanıldıkları bilinmektedir.

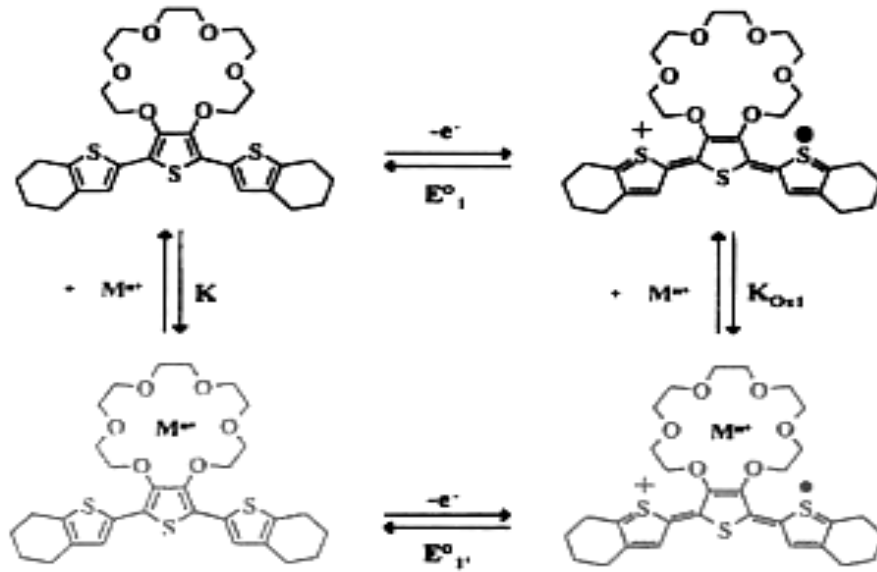
1977 yılında polimerlerin iletken olabilecekleri ortaya çıkınca kimyasal veya elektrokimyasal (Boehme ve ark., 2001) olarak sentezlenebilen organik iletken polimerler üzerine çalışmalar büyük ivme kazanmıştır. İletken polimerlerin bazı uygulamaları arasında: organik transistörler (Schwendeman ve ark., 2001), biosensörler ,(Schwendeman ve ark., 2002 ; Gazotti ve ark., 1998) modifiye elektrodlar (Pages ve ark., 2001), ışık yayan diyot (Chandrasekhar ve ark., 2002 ; DePaoli ve ark., 2002 ) ve elektrokromik cihazlar sayılabilir (Argun ve ark., 2003; Çırpan ve ark., 2003).

Zong ve arkadaşları tiyofen ve pirol esaslı taç eterlerine ait monomerler sentezlemiş, ancak bu monomerlerin iletken polimerlerini ve elektrokromik özelliklerini incelememişlerdir (Kim ve ark., 2006 ).

Salle ve arkadaşları pirol ve etilendioksitiyofen (EDOT) esaslı taç eter-tetrathiafulvalen monomerleri sentezlenmiş ve bunların iletken polimerlerini moleküler tanıma amaçlı çalışmada kullanmışlardır (Trippe ve ark., 2004 ). Roncali

ve arkadaşları etilendioksitiyofen esaslı taç eter monomerlerinin metal katyon kompleksine ait çalışma yapmışlardır (Demeter ve ark., 2007) .

Bauerle ve arkadaşları tiyofen esaslı taç eter monomerleri ve oligomerlerine ait sentez ve karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır (Scheib, Bauerle, 1999). Konjuge iletken taç eter polimerlerinde alkali destek elektrolitin, moleküler tanımada olduğu gibi, ev sahibi-konuk (host-guest) etkileşimi içinde olduğunu vurgulamıştır. Taç eterden kaynaklanan bu durumdan dolayı elektrik sinyallerinde değişimin incelenmesi ile kimyasal bilgi elde edilebileceğini ifade etmişlerdir. Şekil 2.1. da gösterildiği gibi elektron kaybıyla yüklü (iletken) hale gelen taç eter yapısındaki boşluğuna metal iyonunu alabilme yeteneğinden dolayı elektrik sinyalinin değiştiğini vurgulamışlardır.



Şekil 2.1. 18-taç-6 tertiyofenin elektrokimyasal karakterizasyonu

Zotti ve arkadaşları tiyofenin 3 ve 4 pozisyonunda bağlı taç eter sentezlemişler ve bunu alkali metal iyon koordinasyon özelliklerini incelemişlerdir (Berlina ve ark., 2002 ). Tiyofen ve etilendioksitiyofen esaslı taç eter polimerlerinin iletkenliklerinin 1-0.3 S.cm-1 arasında değişen yüksek değerlerde olduğunu bulmuşlardır.



Algı ve arkadaşı tiyofen esaslı taç eter iletken polimerinin çeşitli alkali metal katyonu içeren destek elektrolit sistemlerinde dönüşümlü voltametrik çalışma yapmışlardır (Algı, Cihaner, 2008).

Literatürde tiyofen esaslı taç eter monomerleri ve bunların iletken polimerlerine ait çalışmalar sınırlı sayıdadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 1 ile 2 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 oC arasını gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar.
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi .
- Isıtma için: manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Desikatör

##### 3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- 4-aminobenzo-15-crown-5: Monomer sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- Tiyofen-3-karbaldehitin: Monomer sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH): Monomer sentezinde çözücü olarak kullanıldı.
- Kloroform: Kristallendirme amaçlı kullanıldı.
- Asetonitril (CH<sub>3</sub>CN): Monomerleri çözmek için elektroliz çözücüsü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT): Elektrokimyasal sentez esnasında kopolimer elde etmek için monomer olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- Lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>): Elektrokimyasal sentez sırasında destek elektrolit olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- Sodyum perklorat (NaClO<sub>4</sub>): Elektrokimyasal sentez sırasında destek elektrolit olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **<sup>1</sup>H NMR:** <sup>1</sup>H NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılarak 250 MHz Bruker spektrometresinde alındı.

- **Potensiyostat:** Dönüşümlü voltammogramları kaydetmek amaçlı potansiyostat (CH Instruments 600) kullanıldı. X-Y kaydedicisi ve CV hücresinde Pt levha çalışma, Pt karşıt elektrot ve Ag tel pseudo referans elektrot içeren sistemde CH<sub>3</sub>CN /LiClO<sub>4</sub> (0.1 M)/NaClO<sub>4</sub> (0.1 M) çözücü-elektrolit çifti ile çalışma gerçekleştirildi.

- **Termal Gravimetrik Analiz (TGA):** Örneklerin termal davranışı nitrojen altında, 25 ve 1000 °C aralığında ve 5°C.mi<sup>n-1</sup> ısıtma hızında incelendi. TGA verilerini elde etmek için Perkin–Elmer Pyrisdiamond 6.0 model TG/DTA cihazı kullanıldı.

- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.

- **Taramalı Elektron Microscopi (SEM):** Elde edilen kopolimerin yüzey görüntüsünü incelemek için 20 kV'a ayarlı CARL-ZEISS EVO-40 marka cihaz kullanıldı.

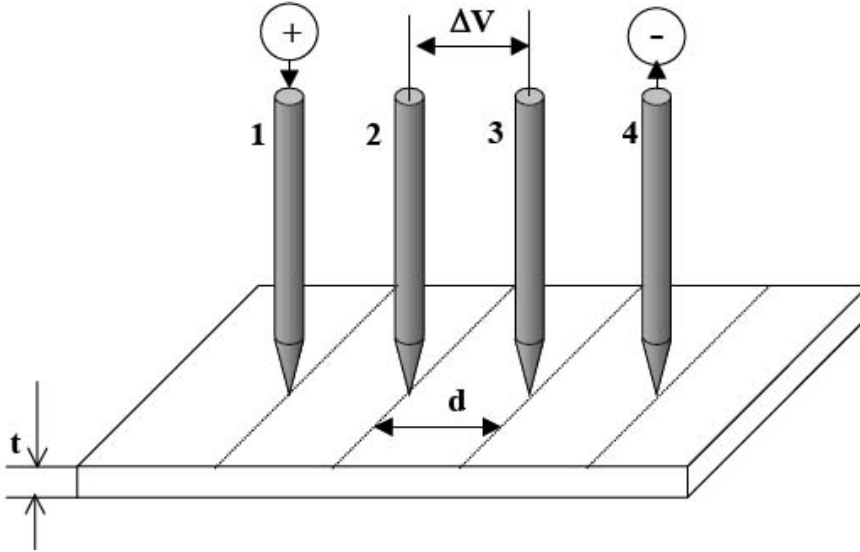
- **Dört Nokta İletkenlik Ölçümü**

İletkenlik ölçümleri dört nokta ölçüm tekniği ile yapıldı. Dört nokta ölçüm tekniğinin iletken polimerlerin elektriksel özelliklerini ölçmek için birkaç avantajı vardır. İlki, kontak dirençte oluşan hatayı azaltır. Örneğe karşı iki farklı noktadan durgun akım uygulanıp, iki nokta arasında voltajın azalması ölçülür. İkincisi, geniş akım aralıklarına uygulanır, genellikle iletken polimerler için bu aralık 1 µA ve 1mA'dır. Dört nokta tekniğinde eşit uzunluk aralıklarda osmiyum başlıklar kullanılır (Şekil 3.1.).

İletkenlik aşağıdaki eşitlikle ölçülür:

$$\sigma = \ln 2 / (\pi d \times i/V)$$

$\sigma$  iletkenliktir,  $i$  dış taraftaki proplar arasında uygulanan,  $V$  iç taraftaki proplar arasında ölçülen düşen voltaj ve  $d$  örnek kalınlığıdır.



Şekil 3.1. Dört nokta tekniğinin şematik diyagramı

### 3.2. Yöntem ve Sentez

#### 3.2.1. Monomer sentezi

4-aminobenzo-15-crown-5 ve tiyofen-3-karbaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile yeni bir ligand sentezlendi (Demir ve ark., 2008). İnert ortamda yuvarlak dipli ve manyetik karıştırıcılı balona; 4'-amino benzo-15-crown-5 (0,283 g, 1,0 mmol), tiyofen-3-karbaldehit (0,112 g, 1,0 mmol) ve metanol eklendi. Reaksiyon 60 °C de 4 saat refluks edildi. 4 saat sonunda ortamda çökelen madde süzülerek alındı ve desikatörde vakum üzerinde kurutuldu. Elde edilen madde kloroformda kristallendirildi (0,264 g Verim % 70).

#### 3.2.2. Kopolimerin sentezi

İletken kopolimer EDOT varlığında sabit potansiyel elektroliz kullanılarak sentezlendi. 50 mg monomer 15 mL asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 15  $\mu\text{L}$  of EDOT içeren tekli elektroliz hücresinde kopolimer sentezi gerçekleştirildi. Çalışma süresince destek elektroliti olarak  $\text{LiClO}_4$  (0.1 M) - $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) kullanıldı. Elektroliz 1.6 V sabit potansiyelde 60 dakikada gerçekleştirildi. 0.1 M EDOT çözeltisi  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0.1 M) - $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) çözücü/destek elektrolit sistemi kullanılarak, 1.5 V sabit potansiyelde inert azot gazı kullanılarak 60 dakikada yapıldı. Elektrokimyasal çalışmalar Pt levha çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot,

Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot kullanılarak yapıldı. Elektrolizden sonra elde edilen polimer ve kopolimerden reaksiyona girmemiş fazla destek elektroliti ve reaksiyona girmemiş monomeri ayırmak için asetonitril kullanıldı. Monomerin adlandırılması 4' (N-(Thiophen-3-yl methylene) benzenamine)-15-crown-5 ether (TAE) şeklindedir. Elde edilen kopolimer P(TAE-ko-EDOT) kısaltma kullanılarak adlandırılır.

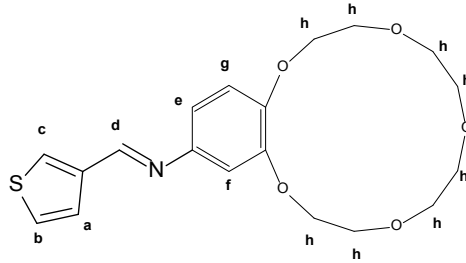
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Monomerin Karakterizasyonu

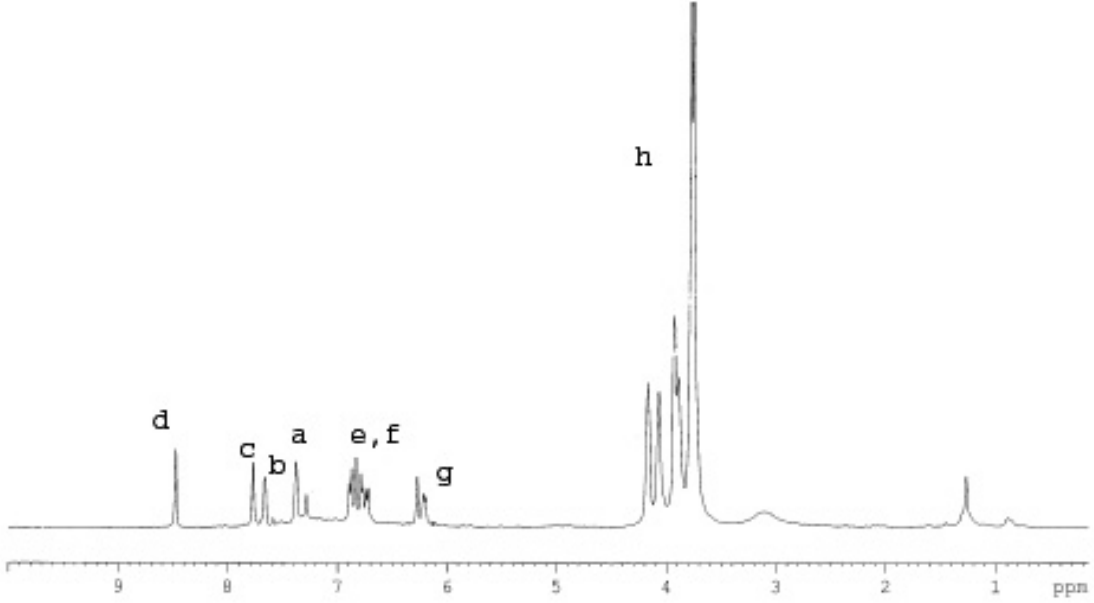
#### 4.1.1. Monomerin NMR spektroskopisi ile karakterizasyonu

##### 4.1.1.1 Monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.1. de yapısı verilen TAE'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki tiyofen (Th), Th- $\text{CH}_2$ ,  $\text{HC}=\text{N}$ , benzene ait CH ve taç eter yapısındaki O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -O rezonans sinyallerinin varlığı ayrıca protonların toplam sayısının ve protonların tipi bize TAE monomerinin doğruluğunu kanıtlamaktadır (Şekil 4.2.). TAE için  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm) verileri şöyledir: 8.47 ppm (dH), 7.77 ppm (cH), 7.67 ppm (bH), 7.38 ppm (aH), 7.28 ppm  $\text{CDCl}_3$ , 6.89-6.72 ppm (eH, fH), 6.27-6.20 ppm (gH), 4.17-3.75 ppm (O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -O) ait sinyallerdir.

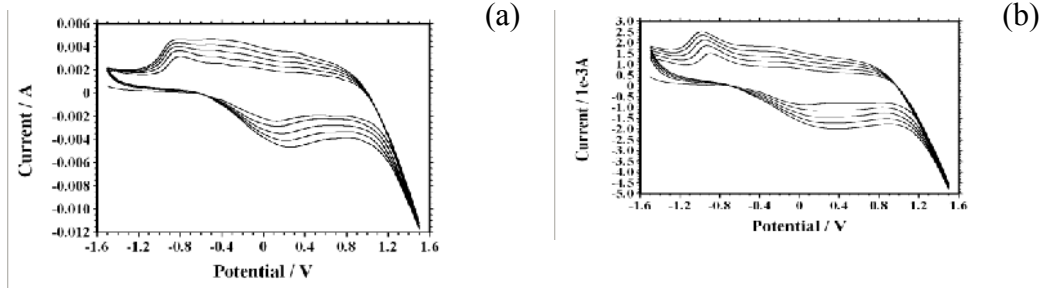


Şekil 4.1. TAE' nin yapısı

Şekil 4.2. TAE'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.1.2. Dönüşümlü voltametri

İletken polimerler kendilerine ait yükseltgenme basamağına bağlı olarak farklı özellikler gösterebilen malzemelerdir. Dönüşümlü voltametri ile yükseltgen ve indirgen özellikleri belirlenir. Bu amaçla monomerin elektrokimyasal davranışı CH<sub>3</sub>CN/LiClO<sub>4</sub> (0.1 M) -NaClO<sub>4</sub> (0.1 M) çözücü/destek elektrolit sisteminde 1.6 ve -1.6 V arasında 250 mV/s hızla taranarak incelendi. P (TAE-ko-EDOT) yükseltgenme piki 0.3 V da indirgenme piki -0.9 V da gözlemlendi (Şekil 4.3.). Pikler akım şiddetinin artmasıyla arttı ve düzgün polimer film oluştu. PEDOT için aynı destek elektrolit/çözücü sisteminde 1.6 ve -1.6 V arasında 250 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları elde edildi. İndirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla -1.0 V ve 0.3 V olarak bulundu. Elde edilen indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farklılık PEDOT dan farklı bir iletken polimer elde edildiğinin göstergesidir. Ayrıca kopolimer ve PEDOT CV'lerindeki piklerin görünüşü arasında farklılık sonuçta yeni bir iletken polimer elde edildiğinin kanıtıdır.



Şekil 4.3.  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0.1 M) -  $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) Dönüşümlü Voltammogramlar (a) P(TAE-ko-EDOT) (b) PEDOT

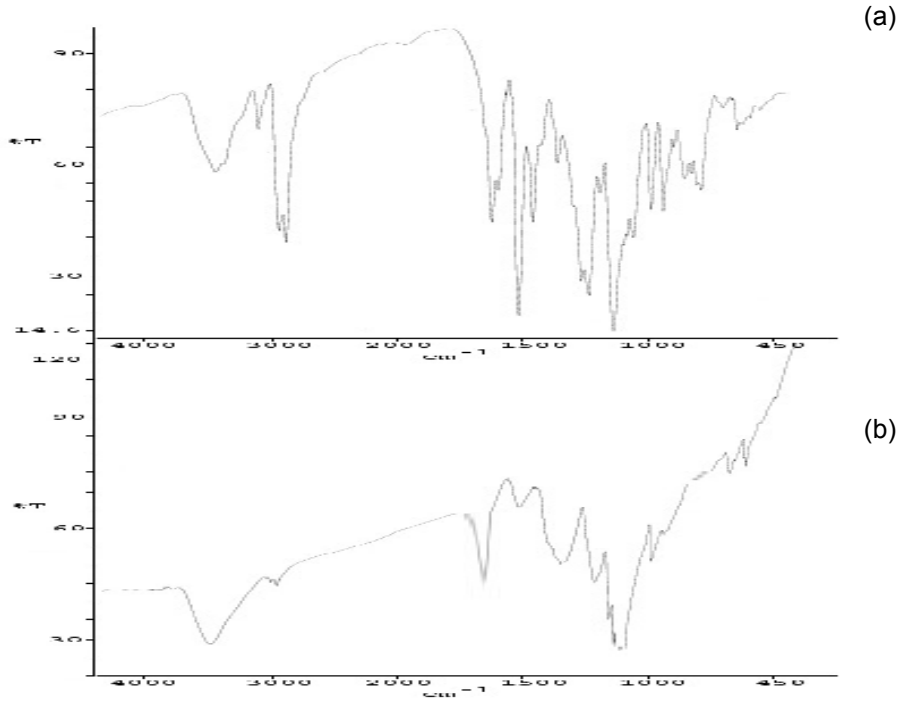
### 4.1.3 FTIR spektroskopisi

Monomerin IR spektrumu polimer ile birlikte tartışıldı.

#### 4.1.3.1. TAE ve P(TAE-ko-EDOT)'nin FTIR spektrumu

TAE'nin FTIR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri şu şekildedir:  $3432\text{ cm}^{-1}$  ve  $3094\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C-H gerilme),  $2923$  ve  $2868\text{ cm}^{-1}$  (tiyofene ait C-H gerilme).  $1617$  ve  $1590\text{ cm}^{-1}$  (-C=N titreşimi),  $1508$  ve  $1452\text{ cm}^{-1}$  (tiyofene ve benzen ait C=C titreşimi),  $1357$  (C-N titreşimi) ve  $1260$ - $1053\text{ cm}^{-1}$  (C-O titreşimleri),  $1087\text{ cm}^{-1}$  (C-H düzlem içi bükülme),  $895\text{ cm}^{-1}$  (C-H düzlem dışı bükülme), Monomerin tiyofenine ait  $786\text{ cm}^{-1}$  ve  $853\text{ cm}^{-1}$  C-H<sub>α</sub> ve C-H<sub>β</sub> gerilmesine ait band karakterize edilmiştir. Monomere ait karakteristik pikler kopolimerde de gözlemlendi. Kopolimere ait FTIR çalışması: Monomere ait  $3094\text{ cm}^{-1}$  deki tiyofene ait gerilmesi gözlenmemiştir.  $2923$  ve  $2868\text{ cm}^{-1}$  deki C-H gerilmesine ait battaki şiddetinin azalmıştır. Tiyofene ait  $786\text{ cm}^{-1}$  ve  $853\text{ cm}^{-1}$  C-H<sub>α</sub> ve C-H<sub>β</sub> gerilmeleri kaybolmuştur. Bu kopolimerleşmenin 2,5 pozisyonunda olduğunu kanıtıdır.  $1645\text{ cm}^{-1}$  polikonjugasyona ait pik gözlemlendi.  $1120$  ve  $1050\text{ cm}^{-1}$  ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonuna ait pikler polimerin doplandığını bir göstergesidir. Sonuç olarak FTIR çalışmaları bize kopolimerleşmenin olduğunu gösterir.(Şekil 4.4.)





Şekil 4.4. FTIR spektrumları (a) TAE, (b) P(TAE-ko-EDOT)

## 4.2. İletkenlik Ölçümleri

Elektriksel iletkenlik ölçümleri dört nokta ölçüm tekniği ile yapıldı. Polimer filmlerin iletkenlikleri aşağıdaki Tablo 4.1. de gösterilmiştir.

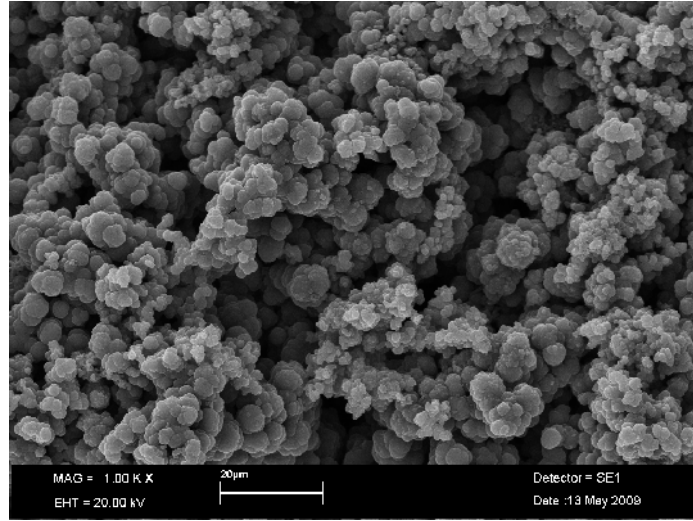
Tablo 4.1. Polimer filmlerin iletkenlikleri

Polimer	İletkenlik
P(TAE-ko-EDOT)	$4.3 \times 10^{-4}$

\*Polimerin iletkenlik ölçümleri pelet üzerinden yapıldı

### 4.2.1. Taramalı elektron mikrofafi

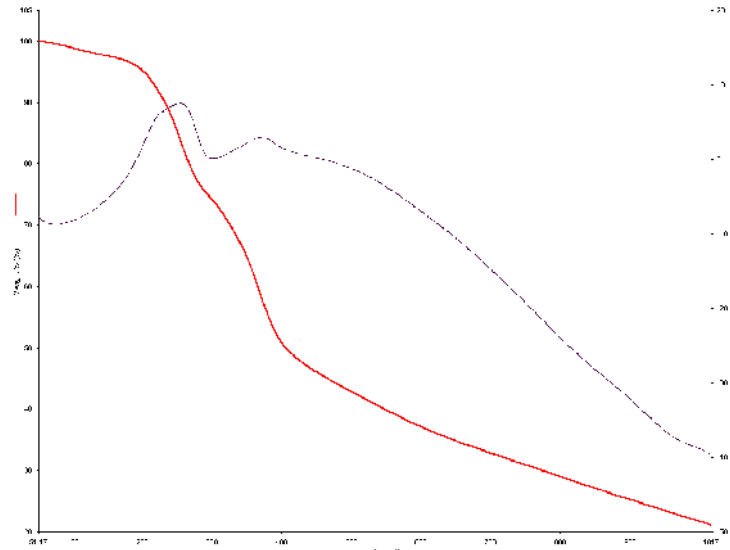
Şekil 4.5. de görüldüğü gibi P(TAE-ko-EDOT) un elektrod yüzeyinden dışa doğru büyümüş ve karnabahar görüntüsüne sahiptir.



Şekil 4.5. P(TAE-ko-EDOT) un yüzey morfolojisi

#### 4.2.2. Isıl özellikleri

Polimerin termogravimetrisi 233 °C de başlayıp 250°C de maksimuma ulaşan tek ağırlık kaybı gösterdi. 1017 °C'den sonra 21 % den az artık arta kaldı (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. P(TAE-ko-EDOT) un TGA termogramı

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada taç eter esaslı monomer sentezlendi. Sentezlenen monomerin  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FTIR gibi birkaç karakterizasyon tekniği yapısı aydınlatıldı. Dönüşümlü voltametrinin yapı aydınlatılmasında kullanılmasındaki ana amaç monomerin elektrokimyasal davranışını kalitatif bilgi olarak bize açıklar.  $\text{CH}_3\text{CN/LiClO}_4$  (0.1 M)- $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) çözücü/destek elektrolit sisteminde çalışmalar elde edildi. -1.6 V ile 1.6 V arasında taramalar yapıldı. Bu aralıkta kopolimer ve PEDOT'a ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri tespit edildi. Kopolimerin PEDOT'dan farklı olduğu CV, FTIR, TGA, SEM ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. Kopolimerleşme dönüşümlü voltamagramlardan anlaşıldığı gibi komonomerden oldukça farklıdır. Bunu FTIR karakterizasyonunda desteklemektedir.

## KAYNAKLAR

ARGUN, A. A., CİRPAN, A., REYNOLDS, J.R., 2003. *Adv. Mater*, 15:1338.

ALGI, F., CİHANER A., 2008. *Tetrahedron Letters* 49: 3530.

BERLİNA, A., ZOTTİB, G., ZECCHİNB, S., SCHİAVON,G., 2002. *Synthetic Metals*, 131 :149.

BLASIUS, E., JANZEN, K.P., DEWAR, M.J.S., DUNİTZ, J.D., HAFFNER, K., HEİLBRONNER, E., ITO, S., LEHN, J.M., NİEDENZU, K., RAYMOND, K.N., REES, C.W., SCHAFFER, K., WİTTİG, G., 1961. (Eds), *Topics in Current Chemistry I*, Springer, New York,

BOEHME, J.L., MUDİGONDA, D.S.K., and FERRARİS, J.P., 2001.*Chem. Mater.*,13 :4469.

CHANDRASEKHAR, P., ZAY, B.J., BİRUR, G.C., RAWAL, S., PİERSON, E.A., KAUDER, L., and SWANSON, T., 2002. *Adv. Funct. Mater.*, 12 :2137.

CİRPAN, A., ARGUN, A. A., GRENIER, C. R., G. REEVES, B.D., REYNOLDS J.R., 2003. *J. Mater. Chem.*, 13: 2422.

DALL'OLİO, A., DASCOLA, Y., VARACCA, V., BOCCHİ, V., 1968. *Comptes Rendus. C* , 267:433.

DEMETER, D., BLANCHARD, P., ALLAİN, M., GROSU, I., RONCALİ, J., 2007. *J. Org. Chem*, 72:5285.

DEMİR, I., SAHMETLİOĞLU, E., GOKCEN, Y., CELİK and UNAL M., 2008. *Synthesis, Electrochemical, and Antibacterial Activity of Some Novel N4O2 Ligand Derivatvies*, *Russian Journal of General Chemistry* , Vol. 78, No. 7, pp. 1458:1462.

DEPAOLI, M.A., GAZOTTI, W.A., BRAZ. J., 2002. *Chem. Soc.*, 13(4) :410.

DÍAZ, A. F., KANAZAWA, K., GARDİNİ, K.G.P.,1979. *J. Chem. Soc. Chem.Commun*, 635:2110.

GAZOTTI, W.A., CASALBORE-MICELI, G. A., GERI, A., BERLIN G., and DEPAOLI, M.A. , 1998.*Adv. Mater.*, 10 :1523.

GROENENDAAL, B.L., JONAS, F., FREİTAG, D., PİELARTZİK, H..REYNOLDS, J.R., 20000. *Advanced Materials*,12 :481.

- HO, T., H. SHIRAKAWA, J.R., IKEDA, S.J., 1974. Polym. Chem., 12: 11.
- LEH, J.M., 1978. Acc. Chem. Res., 11 :49.
- KIIS, H.G., 1992. Conjugated Conducting Polymers , Spinger Series in Solid Stae Physics, Spinger ,Berlin,
- KIM, J., YOON, D., LEE, S.H., KO, S ., LEE, Y.S., ZONG, K., 2006. Bull. Korean Chem. Soc, 27 (11) :1910.
- MORTIMER ,R.,J. 1999. Electrochimica Acta, 44: 2971
- PEDERSEN, C.J., 1967. J., Am. Chem. Soc. 89: 7017.
- PEDERSEN, C.J., 1988. Nobel Lecture, December 8, 1987. Reprinted in J. Inc. Phenom., 6 :337.
- REMBOLD, E. A., 1947. Ph.D. Thesis, Ohio State University, 45: 3551.
- ROSSEINSKY, D.R., MORTIMER. R.J., 2001. Advanced Materials,13 :783
- SASAKI, S., KOGA, K., 1989. J. Inc. Phenom. 6: 397.
- SCHEIB, S., BAUERLE, P., 1999. J. Mater. Chem. 9:2139.
- SCHWENDEMAN, I., HWANG, J., WELSH, D.M., TANNER, D.B., and REYNOLDS, J.R., 2001. Adv. Mater., 13: 634.
- SCHWENDEMAN, I., HICKMAN, R., SONMEZ, G., SCHOTTLAND, P., ZONG, K., WELSH D.M., and REYNOLDS, J.R., 2002. Chem. Mater., 14 :3118.
- SCROSSATI, B., 1998. Applications of Electroactive Polymers, Chapman and Halls, London,
- THOMA, A.P., VIVIANI-NAUER, A., SCHELLENBERG, K.H., BEDEKOVIC, D., PRETSCH, E., PRELOG, V., SIMON, W., 1979. Helv. Chim. Acta, 62 :2303.
- TRIPPE, G., DERF, F., LYSKAWA, J., MAZARI, M., RONCALI, J., GORGUES, A., LEVILLAİN, E., SALLE, M., 2004. Chem. Eur. J. 10 :6497.
- SAÇAK, M., 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye.
- SOMMANI, P.R., RADHAKRISHNAN, S., 2002. Materials Chemistry and Physics 77: 117.
- SZARVASY, E. C., 1900. J. Chem. Soc., 77: 20.

STANKE, D., HALLENSLEBEN, M. L., TOPPARE, L., 1988. Synth. Met, 55: 1108.

STANKE, D. M. L. HALLENSLEBEN, L. TOPPARE, Synth. Met., 1995. 73:261.

WEBER, W.P., GOKEL, G.W., 1977. (Eds), Phase Transfer Cataly. In Org. Synt.,  
Reac. and Str. Con. in Org. Chem., Springer, New York .

[www.kimyaevi.com](http://www.kimyaevi.com)

VARİS, S., AK, M., TANYELİ, C., AKHMEDOV I. M., and TOPPARE, L., 2006.  
Solid State Sciences 8: 1477.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Süheyla ÖZBAĞ 1981 yılında Adıyaman' ın Gölbaşı İlçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa' da tamamladı.1999 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2004 yılında Kimyager unvanıyla mezun oldu. 2007 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

# EKLER



## EK 1. Bazı Çalışılmış EYP Sistemleri

Elektrokimyasal polimerleşme			
Başlama Türü	Monomer	Elektrolit	Çözücü
Metod			
H <sup>+</sup> indirgenmesi R	MMA, AA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
İnorganik çiftin R İndirgenmesi	AN	Fe <sup>+3</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> O
Karboksilat anyonu R	ST, MMA	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COOH
Yükseltgenmesi	AN		
Monomer indirgenmesi A	ST	Na <sup>I</sup>	Piridin
İnorganik anyon yükseltgenmesi R/C	ST, Me VE	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Nitrobenzen
N <sub>4</sub> R <sup>+</sup> indirgenmesi R/A	ST, AN ST-AN kopolimer	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	DMF
Monomer indirgenmesi A <sup>g</sup>	MMA, AN ST	NaNO <sub>3</sub>	DMF
Monomer indirgenmesi A	Me	NaAlEt <sub>4</sub>	THF
Monomer indirgenmesi	sülfonyum bileşikleri	H <sub>2</sub> O THF DMF, MeOH EtOH, CH <sub>3</sub> COOH	- -

## EK 1. Bazı Çalışılmış EYP Sistemleri

Monomer yükseltgenmesi C	CPO, CHO 4VCHDD, STO	$R_4N^+BF_4^-$	$CH_2Cl_2$
Monomer yükseltgenmesi C	PCLS, MCLS OCLS, PFS	$R_4N^+BF_4^-$	$CH_2Cl_2$
Monomer yükseltgenmesi C	I, Me	$R_4N^+BF_4^-$	$CH_2Cl_2$
Monomer yükseltgenmesi C	I - Me Me- BrS I - S I - BrS, I - 4MeOS S - BrS S - 4MeOS	$R_4N^+BF_4^-$	$CH_2Cl_2$

NOT: MMA = Metilmetakritat, AA= Akrilik asit, EMA= Etilmetakrilat, AN= Akrilonitril, ST= Stiren, Me=  $\alpha$  -metilistiren, VE= Vinil eter, DMF= Dimetilformomit, THF= Tetrahidrofuran, CPO= siklopentan oksit, CHO= siklohekzen oksit, STO= stirenoksit, 4VCHDD= 4-vinil siklohekzandioksit, PCIS= p-klorostiren, MCS=metaklorostiren, OCIS=ortoklorostiren, PFS=praflo ro stiren, I= Inden, $\beta$  - BrS = Betabromostiren,4MeOS= parametoksisitilen, R= Radikal, A Anyonik, C=Katyonik, A= Anyon radikali.

Ek Çizelge 1.1. Bazı Çalışılmış EYP Sistemleri

## EK 2. Adiponitril Eldesi

Ürün	Reaktif	Anod	Katod	Akım		Ürün verimi	Akım Verimi	[kwsaat/kg]
				Şiddeti [A/dm <sup>2</sup> ]	Hücre Gerilimi			Güç kullanımı
<u>Adiponitril</u> Monsanto	Akrilonitril	Pb	Pb	20-100	6-12	90-93	90-92	3-6
Asahi	“	Pb-Sb	Pb	10-20	5-6	85-95	80-95	3-4
BASF								
Tetraalkil	“	PbD <sub>2</sub> /C	C	7-10	4-5	82-92	80-83	3
Kurşun	ACl,Pb	Pb	Çelik	15-3	15-30	96-99	75	4-6
Nalco	RMgCl							
Ziegler	Pb ve	Pb	Hg	4-6	2-5	100	100	1
	KAIR <sub>4</sub>							
<u>Propilen oksit</u>								
Kellog	Propilen	C	Çelik	80-110	3.5-4.0	82-86	70-80	5
Bayer	propilen	C	Çelik	2-5	3-5	90	88	4-5
<u>Sebasik Asit</u>								
S.Birliđi	Monometil adipat	Pt/Ti		40-60		82-85	75	
<u>Siyanojen Bromür</u>								
sohio	HCN ve NH <sub>4</sub> Br	C	Çelik	10-30	3-4	98	98	1.5-2
<u>Tetraetil amonyum hidroksit</u>								
Monsanto	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>4</sub> NCl	C	Çelik	20-60	6-13		30-60	

İzoindoller

CIBA	Phtalimitler	Pb	Hg	3.5	15-25	88-92	50-55
------	--------------	----	----	-----	-------	-------	-------

Siklohekza

diyendi

Karboksilik

Asit

Cal.Researoh	phtalik	Pb	Hg	3-30	4-11	98	90-95	1.6-4
	asit							

Ek Çizelge 1.2. Adiponitril Eldesi

## ÖZET

Bu çalışmada taç eter esaslı monomer sentezlenmiştir.

Monomerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, DSC, TGA teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Monomerlerin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametre ile incelenmiştir. Dönüşümlü voltametrinin yapı aydınlatılmasında kullanılmasındaki ana amaç monomerin elektrokimyasal davranışını kalitatif bilgi olarak bize açmaktır. CH<sub>3</sub>CN/LiClO<sub>4</sub> (0.1 M)-NaClO<sub>4</sub> (0.1 M) çözücü/destek elektrolit sisteminde çalışmalar elde edildi. -1.6 V ile 1.6 V arasında taramalar yapıldı. Bu aralıkta kopolimer ve PEDOT'a ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri tespit edildi. Kopolimerin PEDOT'dan farklı olduğu CV, FTIR, TGA, SEM ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. Kopolimerleşme dönüşümlü voltamagramlardan anlaşıldığı gibi komonomerden oldukça farklıdır. Bunu FTIR karakterizasyonunda desteklemektedir. Sonuçlar elektrottan film olarak kolayca ayrılabilen kopolimerin sentezlendiğini göstermiştir. Sabit potansiyel elektroliz yöntemi kullanılarak monomerin etilendioksitiyofen varlığında kopolimerleri sentezlenmiş ve elde edilen polimerler FTIR, NMR, GC-MS, DSC, TGA, SEM ve iletkenlik ölçümleri gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

## SUMMARY

In this study crown ether substituted thiophene monomer was synthesized.

Characterizations of the monomer was performed by  $^1\text{H-NMR}$ , FTIR, DSC, TGA techniques. Electrochemical behavior of the copolymer was studied by cyclic voltammetry. The main goal of using cyclic voltammetry is explaining the electrochemical behavior as qualitative knowledge to us. In  $\text{CH}_3\text{CN/LiClO}_4$  (0.1 M)- $\text{NaClO}_4$  (0.1 M) solvent/support electrolyte system, the studies have obtained. Between -1.6 V and 1.6 V surveillances have done. In this search, the reducing and oxidation pigs of copolymer and PEDOT have obtained. By using CV, FTIR, TGA, SEM and conductimetry, the difference of copolymer and PEDOT have characterized. Like in alternate voltogram the copolymerizing is quite different from comonomer. Results showed free standing films of the copolymers could be synthesized. Copolymers of the monomer with ethylenedioxythiophene was synthesized at constant potential electrolysis and the resultant polymers were characterized by FTIR, DSC, TGA, SEM and conductivity measurements.