T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-SUBSTİTUE PİROLLERİN SENTEZİ VE POLİMERİZASYONU

AHMET YETKİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut BOZ

EDİRNE-[2020]

Ahmet YETKİN'nin hazırladığı "N-Substitue Pirollerin Sentezi ve Polimerizasyonu" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri : İmza

Prof. Dr. Mesut KAÇAN .....

Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN .....

Doç. Dr. Nesrin KÖKEN .....

Doç. Dr. Mesut BOZ .....

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZYILDIRIM .....

Tez Savunma Tarihi: 03./.01../2020

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç. Dr. Mesut BOZ .....

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

03 / 01 / 2020

Ahmet YETKİN

İmza



Doktora Tezi

N-Substitue Pirollerin Sentezi ve Polimerizasyonu

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

İletken polimerler, metaller ve standart polimerlere ait bazı özellikleri bünyesinde birleştiren kendine has organik yapılı malzemelerdir. Hafif ve korozyona dayanıklı özelliklere sahip bu polimerler sentetik metaller olarak da bilinir ve elektrik akımını metaller gibi iletebilmektedir. Son yıllarda korozonu önleme, elektrokromizm, elektroaktivite ve biyolojik uyum gibi üstün özelliklerinden dolayı iletken polimerler üzerine araştırmalar genişleyerek devam etmektedir. Literatürde üzerinde en çok araştırma yapılmış iletken polimerler poliasetilen, polianilin, polifenilen, polifenilvinilen, polipirol, politiyofen ve polikarbazoldür. Bunlar içerisinde polipirol kolay elde edilebilmesi, iletkenliğinin yüksek olması ve dayanıklı olması sebebiyle özel bir öneme sahiptir. Fakat en önemli dezavantajı ise kırılgan ve işlenmesi zor bir yapıya sahip olmasıdır. Pirol halkasına çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması, elde edilen polimerin iletkenlik, çözünürlük, işlenebilirlik gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar oluşturabilmektedir.

Tez çalışmasının amacı N-Substitue piroller sentezlemek ve bu monomerlerin polimerizasyonuyla elde edilen polimerlerin özelliklerini araştırmaktır. Öncelikle üç farklı N-substitue pirol monomeri, 4-(1H-pirol-1-il)fenol, 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol, etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat), Clauson Kaas yöntemi ile 2,5 dimetoksitetrahidrofuran'dan başlanarak sentezlenmiştir. Bu monomerler saflaştırılarak yapıları IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR ve yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu üç N-substitue pirol monomerine 1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol ve (2-(1H-pirol-1-il)etil asetatta dahil edilerek polimerizasyonda kullanılmıştır.

Pirol ve N-substitue pirollerin polimerleşmesinde oksidant olarak IBX'in kullanılması çalışmanın orjinal yönlerinden biridir. Literatürde hipervalent iyot reaktiflerinden

PİFA ile polimerizasyon çalışması çok az bulunur iken IBX ile literatürde yayınlanmış çalışma bulunmamaktadır. Aynı zamanda hipervalent iyot reaktifleri metal bazlı inorganik katalizörlere verimli bir alternatif sunmaktadırlar. Tüm bu veriler göz önüne alındığında hipervalent iyot bileşiklerinin taşıdığı büyük potansiyel bizi özellikle IBX oksidantı ile N-sustitue pirollerin oksidatif polimerizasyonu konusunda araştırma yapmaya teşvik etmiştir. Polimerleşme reaksiyonlarında IBX'in yanı sıra Potasyum persülfat, Demir (III) klorür, Seryum amonyum nitrat gibi güçlü oksidantlar denenmiş ve en uygun oksidant seçilerek polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Ayrıca çözücü, sıcaklık, reaksiyon süresi, oksidant monomer oranı, dopant varlığı gibi parametrelerin verim ve iletkenlik üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen polimerlerden seçilen örneklerin iletkenlik özellikleri ve yüzey özellikleri belirlenmiştir.

İlk aşamada IBX' in pirol türevlerinin polimerizasyonunda oksidant olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek için öncelikle polimerleşme pirol ile IBX varlığında gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak IBX'in kullanıldığı polipirollerin eldesinde; 25 ^{o}C ve 50 ^{o}C sıcaklıklarda dopant varlığında sentezlenmiş polimerlerin iletkenlikleri göreceli olarak yüksektir. 70 ^{o}C de dopant varlığında sentezlenmiş polimerlerin verimleri daha yüksek iken iletkenliklerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu polipirollerde oksidant/monomer oranı arttıkça polimerin verimi artmış, en iyi iletkenlik oksidant/monomer oranı 0.5 iken doplanmış polipirollerde gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin artışı verimlerde artışa sebep olurken, iletkenlik değerlerinde ise tam tersine azalmayla sonuçlanmıştır.

N- substitue piroller, her bir monomer için seçilen en uygun oksidant ile farklı sıcaklık, oksidant/monomer oranı ve reaksiyon sürelerinde oksidatif kimyasal polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilmiştir. Sıcaklık, oksidant/monomer oranı ve reaksiyon süresinin artışı verimleri arttırırken, iletkenlikler üzerinde kayda değer bir etki göstermemiştir. Pirol azot'u üzerine bir fonksiyonel grubun bağlanması hem polimerleşmeyi kısıtlamış, hem de elde edilen polimerin iletkenliğini azaltmıştır.

Yıl : 2020

Sayfa Sayısı : 232

Anahtar Kelimeler : N-Substitue pirol, Poli(N-Substitue pirol), İletken polimer, Kimyasal polimerizasyon, dopant, oksidant, IBX

PhD Thesis

Synthesis and Polymerization of N-Substituted Pyrroles

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry Department

ABSTRACT

Conductive polymers are the materials which have unique organic structures and combine some properties of metals and standard polymers. These polymers, with light and corrosion – resistant properties, are also known as synthetic metals and they can conduct electrical current like metals. In recent years, studies on conductive polymers have been expanding due to their superior properties such as corrosion prevention, electrochromism, electroactivity and biological compatibility. The most investigated conductive polymers in the literature are polyacetylene, polyaniline, polyphenylene, polyphenylvinylene, polypyrrole, polythiophene and polycarbazole. Among these, polypyrrole has a special importance because it is easy to obtain, has high conductivity and durability. However, the most important disadvantage is that it has a fragile structure and therefore difficult to process. Binding of various functional groups to the pyrrole ring can create differences in the physical and chemical properties of the polymer obtained, such as conductivity, solubility and processability.

The aim of the thesis is to synthesize N-Substituted pyrroles and to investigate the properties of polymers obtained by polymerization of these monomers. First three different N-substituted pyrrole monomers, (4- (1H-pyrrol-1-yl) phenol, 2,6-dichloro-4- (1H-pyrrol-1-yl) phenol, ethyl 4- (1H-pyrrol-1-yl) benzoate) to used in polymerization were synthesized by Clauson Kaas method starting from 2,5 dimethoxytetrahydrofuran. These monomers were purified and their structures were illuminated using IR, ^{1}H and ^{13}C NMR and high resolution mass spectroscopy techniques. These three N-substituted pyrrole monomers were used in polymerization by including 1- (benzo [d] [1,3] dioxol-5-yl) -1H-pyrrole and (2- (1H-pyrrol-1-yl) ethyl acetate.

The use of IBX as an oxidant in the polymerization of pyrrole and N-substituted pyrrole is one of the original aspects of the study. In the literature, there are very rare polymerization studies with PIFA, one of the hypervalent iodine reagents, while there are no published studies in the literature with IBX. At the same time, hypervalent iodine reagents offer an efficient alternative to metal-based inorganic catalysts. Considering all these data, the great potential of hypervalent iodine compounds encouraged us to investigate the oxidative polymerization of N-sustitue pyrroles, especially with the IBX oxidant. In addition to IBX, strong oxidants such as Potassium persulfate, Iron (III) chloride, Cerium ammonium nitrate have been tried in polymerization reactions and the most suitable oxidant has been used in polymerization reactions. In addition, the effects of parameters such as solvent, temperature, reaction time, oxidant monomer ratio, presence of dopant on yield and conductivity were investigated. Conductivity and surface properties of the samples selected from the obtained polymers were determined.

In first stage, in order to determine whether IBX can be used as an oxidant in the polymerization of pyrrole derivatives, the polymerization was carried out in the presence of IBX with pyrrole. In obtaining of polypyrroles using IBX as oxidant: The yields and conductivities of doped polymers synthesized at 25°C and 50°C are relatively high. The doped polymers synthesized at 70°C have higher yields and lower conductivity. It was observed that the yield of polymerization increased in direct proportion with oxidant / monomer ratio. The best conductivity was observed in doped polypyrroles when the oxidant / monomer ratio was 0.5. While increased reaction time leads to an increase in yields, on the contrary, conductivity values resulted in a decrease.

N-substituted pyrroles were polymerized by the oxidative chemical polymerization technique at different temperatures, oxidant / monomer ratio and reaction times with the most suitable oxidant selected for each monomer. While the increase in temperature, oxidant / monomer ratio and reaction time increased yields, it did not show a significant effect on conductivities. While the increase in temperature, oxidant / monomer ratio and reaction time increased yields, it did not show a considerable effect on conductivities.

Year : 2020

Number of Pages : 232

Keywords : N-Substituted Pyrrole, Poly(N-Substituted pyrroles), Conductive polymer, Chemical Polymerization, dopant, oxidant, IBX

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, her türlü sorunlarımla ilgilenen ve sonsuz sabrıyla yardımcı olan saygı değer hocam Doç. Dr. Mesut BOZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda ve tez izleme sunumlarımda sorunlarımı rahatça paylaşabildiğim ve bana çok yardımcı olan saygı değer hocalarım Prof. Dr. Mesut KAÇAN'a ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZYILDIRIM'a çok teşekkür ederim.

Bu konudaki değerli bilgi birikimi ve deneyimlerini bizlerle paylaşan ve sentezlediğimiz polimerlerin iletkenlik ölçümlerini gerçekleştirilmesinde yardımcı olan İ.T.Ü. Kimya Bölümü Öğretim üyeleri Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN ve Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında benimle engin deneyimlerini paylaşan saygı değer hocalarım Prof. Dr. Ömer ZAİM'e, Doç. Dr. H. R. Ferhat KARABULUT 'a, Doç. Dr. Özlem DEMİRKIRAN' a, Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımdaki yardım ve desteğinden dolayı Övül TETİK'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda destek olan Araş. Gör. Dr. Ali Osman KARATAVUK, Araş. Gör. Dr. Ayşen YILMAZ, Araş. Gör. Dr. Hafize ÖZCAN, Öğr. Gör. Gülce ÖZCAN, Araş. Gör. Dr. Zuhal HOŞGÖR' e, TGA ölçümlerinin alınmasındaki yardımları için Doktora Öğrencisi Ozan YÖRÜK'e teşekkür ederim.

Ayrıca TÜTAGEM Merkez Laboratuvarındaki hocalarım ve arkadaşlarıma katkılarından dolayı tek tek teşekkür ederim.

Tüm eğitim - öğretim hayatım boyunca katkıda bulunan tüm hocalarıma en derin minnetlerimi sunarım. Tüm çalışmalarım boyunca desteklerini benden esirgemeyen ailem ve eşim Özge YETKİN' e çok teşekkür ederim.

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulan bu çalışma T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından TÜBAP-2016/171 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT vi
KISALTMALAR DİZİNİ xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ xvi
ÇİZELGE DİZİNİ xxii
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 4
LİTERATÜR ÖZETİ 4
2. 1. İletken Polimerlerin Tarihçesi 4
2. 1. 1. Günümüz İletken Polimerleri Öncesindeki Çalışmalar 6
2. 2. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması 9
2. 2. 1. İletken Polimerlerin Zincirin Oluşumuna Göre Sınıflandırması 9
2. 2. 2. İletken Polimerlerin Oluşum Grubuna Göre Sınıflandırması 9
2. 3. 3. Polimerlerde İletkenlik 13
2. 3. 4. Bant Teorisi 17
2. 3. 5. İletken Polimerlerde Doplama 19
2. 4. İletken Polimerlerin Sentezi 25
2. 4. 1. Kimyasal Polimerizasyon 25
2. 4. 2. Elektrokimyasal Polimerizasyon 26
2. 4. 3. Fotokimyasal polimerizasyon 28
2. 4. 4. Enzimatik polimerizasyon 29
2. 4. 5. Buhar fazı polimerizasyonu 30

2. 4. 6. Konsantre Emülsiyon polimerizasyonu 32
2. 4. 7. Plazma polimerizasyonu 32
2. 4. 8. Metatez polimerizasyonu 33
2. 4. 9. Piroliz 34
2. 4. 10. Katı hal polimerizasyonu 34
2. 4. 11. Template (Şablon) tekniği ile polimerizasyon 34
2. 4. 12. Diğer yöntemler 35
2. 5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları 35
2. 5. 1. Şarj Edilebilir Piller 36
2. 5. 2. Kimyasal ve biyolojik Sensörler 37
2. 5. 3. Korozyonu Önleyen Kaplamalar 38
2. 5. 4. Fotovoltaik Hücreler (Güneş Panelleri) 39
2. 5. 5. Yapay Dokular 39
2. 5. 6. İletken Kumaşlar 40
2. 5. 7. Katalizörler 41
2. 5. 8. Elektrokromik Cihazlar 42
2. 5. 9. Işık Yayan Diyotlar (LED) 43
2. 5. 10. Elektromanyetik Bariyerler 43
2. 6. Pirol 44
2. 6. 1. N-Substitue Piroller ve N-Substitue Pirol sentezi 45
2. 7. Polipirol 47
2. 7. 1. Polipirol Sentezi 48
BÖLÜM 3 61
MATERYAL VE METOT 61
3. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 61
3. 2. Kullanılan Cihazlar 62

3. 2. 1. İletkenlik Ölçümleri 62
3. 2. 2. FTIR Ölçümleri 63
3. 2. 3. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Ölçümleri 63
3. 2. 4. DSC Ölçümleri 63
3. 2. 5. TGA Ölçümleri 63
3. 2. 6. SEM ve EDX spektrum Ölçümleri 63
3. 2. 7. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometre (HRMS) Ölçümleri 64
3. 2. 7. Kullanılan Diğer Araç Gereçler 64
3. 3. Kullanılan Sentez Yöntemleri 65
3. 3. 1. İyodoksibenzoik Asit (IBX) (2) Sentezi 65
3. 3. 2. N-Substitue Pirollerin Sentezi 65
3. 3. 3. Kimyasal Polimerizasyon 68
4. BÖLÜM 70
DENEYLER VE BULGULAR 70
4. 1. IBX sentezi (2) 70
4. 2. Monomerlerin sentezi 72
4. 2. 1. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat sentezi (16) 72
4. 2. 2. 4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (17) 77
4. 2. 3. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (18) 82
4. 2. 4. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (26) 87
4. 2. 5. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (27) 92
4. 3. Pirolün polimerizasyonu 96
4. 3. 1. IBX ile polipirol sentezi 96
4. 4. N-Subsitue pirollerin polimerizasyonuna ait bulgular 97
4. 4. 1. Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol Eldesi 97
4. 4. 2. Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol Eldesi 99

4. 4. 3. Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) Eldesi 102
4. 4. 4. Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol Eldesi 104
4. 4. 6. Poli(Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat Eldesi 106
5. BÖLÜM 109
SONUÇLAR VE TARTIŞMA 109
5. 1. IBX (1)sentezi 109
5. 2. N- Substitue Monomerlerin sentezi 109
5. 2. 1. 1-hidroksimetil pirol 109
5. 2. 2. 4-(1H-pirolil)benzensülfonik asit 110
5. 2. 3. 3-pirolil-4-hidroksi benzen sülfonik asit sentezi 110
5. 2. 4. 1-(4-vinilfenil)-1H-pirol sentezi 111
5. 2. 5. Etil -4-(1H-pirol-1-il)benzoat sentezi 111
5. 2. 6. 4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (7) 112
5. 2. 7. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (8) 113
5. 2. 8. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (28) 114
5. 2. 9. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (29) 115
5. 3. Polimer Sentezleri 117
5. 3. 1. Polipirol 117
5. 3. 2. Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol) 138
5. 3. 3. Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol 148
5. 3. 4. Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) 166
5. 3. 5. Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol 174
5. 3. 6. Poli(Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat 174
6. BÖLÜM 175
GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER 175
KAYNAKLAR 178

ÖZGEÇMİŞ 207
TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER 208

KISALTMALAR DİZİNİ

^{13}C NMR: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans

^{1}H NMR: Proton Nükleer Manyetik Rezonans

A : Amper

℃: Santigrat derece

d: dublet

DCM: Diklorometan

$FeCl_3$: Demir (III) Klorür Tetrahidrat

DMF: Dimetil formamid

DMSO: Dimetil sülfoksit

E: Potansiyel

E.N.: Erime noktası

FTIR: Fourier transform infrared

g: Gram

Hz: Hertz

I: Akım

IBX: o-İyodoksibenzoik asit

KPS: Potasyum per sülfat

kx: 1000 kat büyütme

Lit: Literatür değeri

m/z: Kütle-yük oranı

mDa: Mili dalton

mg: Miligram

MHz: Mega hertz

mL: Mililitre

mmol: Milimol

MS: Kütle Spektroskopisi

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

o.s.: Oda sıcaklığı

Okson: 2KHSO5-KHSO4-K2SO4

PİFA: Fenil İyodür(III) Bis(Trifloroasetat)

ppm: Milyonda bir

R: Alkil

S: Siemens

s: singlet

t: triplet

Tg: Camsı Geçiş Sıcaklığı

TLC: İnce tabaka kromotografisi

TOF: Uçuş zamanlı

V: Volt

α: Alfa

β: Beta

δ: Delta

λ : Dalga Boyu

μ : Mikro

ρ : Özdirenç

σ : Öziletkenlik

Δ : Isı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Bazı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları polivinilen (a); poliasetilen (b); poliparafenilen (c); politiyofen (d); polianilinin leucomeraldin formu (e); polianilinin pernigranilin formu (f); polipirol(g).…….....6
Şekil 2. 2. İletken polimerlerin zincir oluşumuna göre sınıflandırılması……..…..9
Şekil 2. 3. İletken polimerlerin oluşum grubuna göre sınıflandırılması 10
Şekil 2. 4. İyonik iletken polimer 11
Şekil 2. 5. Önemli konjuge iletken polimerler 12
Şekil 2. 6. Farklı materyallerin iletkenlik kıyaslaması….....13
Şekil 2. 7. Sıcaklığın metal ve iletken polimerlerin iletkenliği üzerine etkisi ……..15
Şekil 2. 8. H_2 molekülünde moleküler bağ orbitallerininin oluşumu …….....17
Şekil 2. 9. Moleküler orbitaller 18
Şekil 2. 10. Poliasetilen moleküler orbital diyagram oluşumu 18
Şekil 2. 11. Poliasetilenin iyot anyonuyla katkılama reaksiyonu 20
Şekil 2. 12. Nötr soliton, negatif soliton ve pozitif soliton özellikleri 21
Şekil 2. 13. Poliasetilende p-tipi doplama (a), n-tipi doplama (b) 22
Şekil 2. 14. Konjuge bir polimer üzerindeki bozunmaların yapıları ve isimleri 23
Şekil 2. 15. Nört (a), polaron (b), bipolaron (c) ve tamamen doplanmış polipirolün(d) kimyasal ve bant yapısı.....24
Şekil 2. 16. Kristal zincir üzerinde yükün taşınması (a), kristal zincirler arasında yükün taşınması (b), amorf partiküller arasında yükün taşınması (c).....24
Şekil 2. 17. Polipirolün elektrokimyasal sentezi 27
Şekil 2. 18. Kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve fotokimyasal polimerizasyon yöntemleri karşılaştırılması 28
Şekil 2. 19. PSS tamplate varlığında EDOT lakkaz katalizli polimerizasyon gösterimi ……...……..……29
Şekil 2. 20. O_2 ve Tv Lakkaz katalizörlüğünde polipirolün polimerizasyonunun stokiometrik eşitliği……...30

Şekil 2. 21. Buhar fazı polimerleşme hücresi (a), polimerizasyon esnasında pirole polielektrolitin katılması (b).....31
Şekil 2. 22. PPy-TP biyosensörünün biyolojik katmanların dizaynı 38
Şekil 2. 23. Üç katmanlı yapay kas ve biyoelektrotların çalışma prensibi, (a) üç katmanlı iletken polimer yapay kas yapay kasa güç sağlayan biyo eletrot çifti (b)……...…….….....40
Şekil 2. 24. MXene, polipirol ile kaplanarak foksiyonellik kazandırılması (a), Ham kumaşın PPy/MXene ile kaplanması ardından silikon ile kaplanarak su geçirmezlik sağlanması (b) 41
Şekil 2. 25. Katalizör sentez şeması…….. ……..42
Şekil 2. 26. p-kloro fenolün indergenme mekanizması ……..42
Şekil 2. 27. Alt yüzeyinden (a) ve üst yüzeyinden ışık yayan organik diotun (OLED) (b) genel yapısı ……..…. ……..43
Şekil 2. 28. Pirol (a), N-Substitue Pirol (b), C2-Substitue Pirol (c), C3-Substitue Pirol (d) 44
Şekil 2. 29. Substitue pirollerin medikal kullanımı ....……..…...45
Şekil 2. 30. Para-formaldehit kulanılarak N-metilol pirol sentezi.....45
Şekil 2. 31. Aril halojenür kullanarak N-Aril pirol senetzi……..…...45
Şekil 2. 32. Clausen-Kaas reaksiyon mekanizması ……..….....46
Şekil 2. 33. Paal-Knorr reaksiyon mekanizması…….……..….....47
Şekil 2. 34. Pirol monomerinin polimerizasyon mekanizmasıe…….…...49
Şekil 2. 35. Polipirolün nötr aromatik (a), kinoit (b), yükseltgenmiş polaron (c) ve bipolaron (d) yapıları 50
Şekil 2. 36. Polipirol doplanma derecesine göre hesaplanan bant aralıkları nötr polimer (a), polaron orbital formu (b), bipolaron orbital formu(c), bipolaron bant formu (d) 51
Şekil 2. 37. Pirol monomeri ve pirol dimerinin olası bağlanma pozisyonları 51
Şekil 2. 38. Polipirolün yüksetgenme kademeleri 52
Şekil 2. 39. Polipirol zincirindeki doğrusal ve dallanmış yapı 52
Şekil 2. 40. Pirolün ve demir (III) klorürün polimerleşme stokiometrisi 54
Şekil 2. 41. Dopant olarak sıklıkla kullanılan bazı sülfonik asit bileşikleri 57
Şekil 3. 1. İletkenlik ölçüm sistemi …….…….62
Şekil 3. 2. İyodoksibenzoik asit (IBX) (2) eldesi 65

Şekil 3. 3. (1H-pirol-1-il)metanol eldesi 65
Şekil 3. 4. Clauson-Kaas metodu 66
Şekil 4. 1. IBX sentezi…….....…….…….70
Şekil 4. 2. Sentezlenen IBX'in HRMS spektrumu 71
Şekil 4. 3. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat sentezi …..……72
Şekil 4. 4. Etil-4-pirol-1-il-benzoat (16) ^{1}H NMR Spetrumu 73
Şekil 4. 5. Etil-4-(1H-pirol-1-il-benzoat (16) ^{13}C NMR Spetrumu 74
Şekil 4. 6. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoatın (16) IR Spetrumu 75
Şekil 4. 7. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoatın (16) HRMS Spektrumu.....76
Şekil 4. 8. 4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi 77
Şekil 4. 9. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün ^{1}H NMR spektrumu 78
Şekil 4. 10. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün ^{13}C NMR Spetrumu 79
Şekil 4. 11. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün FTIR Spektrumu 80
Şekil 4. 12. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün HRMS Spetrumu 81
Şekil 4. 13. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi 82
Şekil 4. 14. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenolün ^{1}H NMR Spektrumu 83
Şekil 4. 15. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenolün ^{13}C NMR Spektrumu.....84
Şekil 4. 16. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenolün IR Spektrumu.....85
Şekil 4. 17. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol HRMS Spektrumu 86
Şekil 4. 18. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (26) 87
Şekil 4. 19. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın ^{1}H NMR Spektrumu…….…..88
Şekil 4. 20. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın ^{13}C NMR Spektrumu…...……..89
Şekil 4. 21. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın IR Spektrumu……..……90
Şekil 4. 22. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın HRMS Spektrumu…….……91
Şekil 4. 23. 2,6-dikloro-4- (1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi....…….…....92
Şekil 4. 24. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın ^{1}H NMR Spektrumu…....93
Şekil 4. 25. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat ^{13}C NMR Spektrumu….....94
Şekil 4. 26. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın IR Spektrumu…….....95
Şekil 4. 27. IBX ile polipirol sentezi…..…….....96
Şekil 4. 28. Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol P(PF) eldesi…..…….....99
Şekil 4. 29. CAN ile Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol) eldesi ……...100
Şekil 4. 30. IBX ile Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol eldesi…….....101

Şekil 4. 31. IBX ile Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) eldesi…….....102
Şekil 4. 32. CAN ile Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) eldesi…..…….…….....103
Şekil 4. 33. CAN oksidantı ile Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol) eldesi……....104
Şekil 4. 34. FeCl3 oksidantı ile Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol (P(DCPF)) eldesi……105
Şekil 4. 35. Poli(Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat eldesi……...…….……106
Şekil 5. 1. IBX′in yapısı…….....…..…...109
Şekil 5. 2. 1-hidroksimetil pirol′ün yapısı……...…….…….…….109
Şekil 5. 3. 4-(1H-pirolil)benzensülfonik asitin yapısı……...…….…….110
Şekil 5. 4. 3-pirolil-4-hidroksi benzen sülfonik asitin yapısı……...…….…….110
Şekil 5. 5. 1-(4-vinilfenil)-1H-pirolün yapısı…..……..…….…….111
Şekil 5. 6. Etil -4-(1H-pirol-1-il)benzoatin yapısı…..……...…..……...111
Şekil 5. 7. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün yapısı…….……..……..…….112
Şekil 5. 8. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenolün yapısı……...…….…….113
Şekil 5. 9. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatin yapısı……...……...114
Şekil 5. 10. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatin yapısı..……..……...115
Şekil 5. 11. Pirolün saf su çözücüsündeki 1 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam)…..……...…....121
Şekil 5. 12. Dopantlı ortamda 1 saatlik polimerleşme ile elde edilen polipirollerin iletkenliğinin sıcaklığa ve mol oranına göre değişimi…..……..…....122
Şekil 5. 13. Dopantsız ortamda 1 saatlik polimerleşme ile elde edilen polipirollerin iletkenliğinin sıcaklığa ve mol oranına göre değişimi..……...…....123
Şekil 5. 14. Pirolün saf su çözücüsündeki 24 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam)…..……...127
Şekil 5. 15. Dopantlı ortamda 24 saatlik polimerleşme ile elde edilen polipirollerin iletkenliğinin sıcaklığa ve mol oranına göre değişimi.....128
Şekil 5. 16. 25 °C de elde edilen polipirollerin iletkenliğinin mol oranı, dopant etkisi ve zamana göre değişimi IBX ile P(BDOP) eldesi……...129
Şekil 5. 17. 70 °C de elde edilen polipirollerin iletkenliğinin mol oranı, dopant etkisi ve zamana göre değişimi……...130

Şekil 5. 18. PPy 12 polimerinin IR Spektrumu……..……..……..……....131
Şekil 5. 19. PPy 18 polimerinin IR Spektrumu……..……..……..……....131
Şekil 5. 20. PPy 80 polimerinin IR Spektrumu……..……..……..……....132
Şekil 5. 21. PPy12 EDX Spektrumu ve elementel %mol # oranı……...133
Şekil 5. 22. PPy18 EDX Spektrumu ve elementel %mol # oranı……..133
Şekil 5. 23. PPy80 EDX Spektrumu ve elementel %mol # oranı……...133
Şekil 5. 24. PPy 12, PPy 18 ve PPy 80′e ait DSC grafiği……134
Şekil 5. 25. PPy 12, PPy 18 ve PPy 80′e ait termogramları ……..……....134
Şekil 5. 26. PPy 12 polimerinin SEM görüntüsü …..……...135
Şekil 5. 27. PPy 18 polimerinin SEM Görüntüleri ……....…..136
Şekil 5. 28. PPy80 polimerinin SEM görüntüsü …..……..…..137
Şekil 5. 29. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün saf su çözücüsündeki 1 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam) ……..…...139
Şekil 5. 30. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün saf su çözücüsündeki 24 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam) …..……..…...142
Şekil 5. 31. P(PF) 51 polimeri IR Spektrumu ……...…..…..……..…..……....143
Şekil 5. 32. P(PF)57 polimeri IR Spektrumu ……..……...…...144
Şekil 5. 33. P(PF) 51 EDX Spektrumu ve elementel %mol # ……..145
Şekil 5. 34. P(PF) 57 EDX Spektrumu ve elementel %mol # ……..145
Şekil 5. 35. P(PF) 51 ve P(PAE) 57 polimerlerinin DSC grafikleri …..……..….145
Şekil 5. 36. P(PF) 51 ve P(PF) 57 polimerlerinin termogramları ……..146
Şekil 5. 37. P(PF)51 SEM Görüntüsü ……..……...……147
Şekil 5. 38. P(PF) 57 SEM görüntüsü……..……....147
Şekil 5. 39. Dopantsız ortamda elde edilen P(BDOP) verimlerinin sıcaklık, mol oranı ve zamana göre değişimi …..……..……...…...151
Şekil 5. 40. Dopantlı ortamda elde edilen P(BDOP) verimlerinin sıcaklık, mol oranı ve zamana göre değişimi ……..……..……...…...152
Şekil 5. 41. P(BDOP) verimlerinin sıcaklık, mol oranı ve dopant etkisine göre değişimi……..153
Şekil 5. 42. Dopantsız ortamda sentezlenen P(BDOP) polimerlerinin iletkenliklerinin mol oranı ve sıcaklığa göre değişimi ……..……....154

Şekil 5. 43. Dopant varlığında sentezlenen P(BDOP) polimerlerinin iletkenliklerinin mol oranı ve sıcaklığa göre değişimi……..154
Şekil 5. 44. Dopantlı ortamda P(BDOP) polimerlerinin verimlerinin IBX/BDOP mol oranı, sıcaklık ve zamana göre değişimi ……..….....157
Şekil 5. 45. 70°C′de P(BDOP) polimerlerinin verimlerinin IBX/BDOP mol oranı, dopant etkisi ve zamana göre değişimi ……....158
Şekil 5. 46. P(BDOP)26 polimerinin IR Spektrumu..……..…….....159
Şekil 5. 47. P(BDOP)36 polimerinin IR Spektrumu..……..…….....160
Şekil 5. 48. P(BDOP)58 polimerinin IR Spektrumu..……..…….....160
Şekil 5. 49. P(BDOP)63 polimerinin IR Spektrumu..……..…….....161
Şekil 5. 50. P(BDOP)36 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #.....162
Şekil 5. 51. P(BDOP)58 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #.....162
Şekil 5. 52. P(BDOP)63 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #.....162
Şekil 5. 53. P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63 polimerlerinin DSC grafikleri..163
Şekil 5. 54. P(BDOP)26, P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63′ün termogramları……...163
Şekil 5. 55. P(BDOP)36 polimerinin SEM Görüntüsü…..…….....164
Şekil 5. 56. P(BDOP)58 polimerinin SEM Görüntüsü.....165
Şekil 5. 57. P(BDOP)63 polimerinin SEM Görüntüsü…..…….....166
Şekil 5. 58. P(PEA) polimerlerinin verimlerinin IBX/PEA mol oranı, sıcaklık ve dopant etkisine göre değişimi…….…….....167
Şekil 5. 59. P(PEA) polimerlerinin verimlerinin CAN/PEA mol oranı, dopant etkisi ve sıcaklığa göre değişimi……168
Şekil 5. 60. PAE 5 polimerinin IR Spektrumu……...…….…….....169
Şekil 5. 61. PAE 7 polimerinin IR Spektrumu…….…….....169
Şekil 5. 62. P(PEA)5 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #.....170
Şekil 5. 63. P(PEA)7 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #.....171
Şekil 5. 64. P(PEA)5 ve P(PAE)7 polimerlerinin DSC grafikleri …….…….....171
Şekil 5.65. P(PEA) 5 ve P(PEA) 7′ün termogramları….....172
Şekil 5.66. P(PEA)5 polimerinin SEM Görüntüsü.....173
Şekil 5. 67. P(PEA)7 polimerinin SEM Görüntüsü.....173

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Metal, İletken polimer ve yalıtkanların fiziksel özelliklerinin mukayesesi..16
Çizelge 2. 2. Soliton, polaron ve bipolaron özellikleri 21
Çizelge 2. 3. Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyonun avantajları / dezavantajları……...…….27
Çizelge 2. 4. İletken polimerlerin iletkenliğine ve elektroaktivitesine göre kullanım alanları ……...……...…….36
Çizelge 2. 5. $FeCl_3$ oksidantı ile pirolün polimerleşmesine çözücü etkisi……58
Çizelge 2. 6. Çözücülerin polarite indeksi, filmlerin iletkenlikleri ve doplanma yüzdeleri 59
Çizelge 2. 7. Pirolün $FeCl_3$ ile polimerleşmesine sıcaklığın etkisi.....60
Çizelge 3. 1. Clauson-Kaas metodunda kullanılacak primer aminler.....66
Çizelge 3. 2. Clauson-Kaas metodu ile sentezlenecek N-substitue piroller 67
Çizelge 3. 3. Polimerleşme reaksiyonlarında kullanılan N-substitue piroller 68
Çizelge 3. 4. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan oksidantlar.....69
Çizelge 4. 1. IBX/Py oranı 0.5 iken 24 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen PPy'lerin % verim ve iletkenlikleri.....96
Çizelge 4. 2. 0.001 mol PF için 50 °C de 50 mL saf su çözücü ortamında farklı oksidantlarla 24 saat polimerizasyon verimleri 97
Çizelge 4. 3. 0.001 mol PF′ün 50 °C de 0.002 mol IBX ile farklı çözücülerdeki 24 saat polimerizasyon verimleri……...……...98
Çizelge 4. 4. 50 °C′de, 24 saatte IBX/BDOP mol oranı 2 ve p-TSA/BDOP mol oranı 3 ile farklı çözücülerdeki polimerizasyon verimleri…….……100
Çizelge 4. 5. 50 °C′de, 24 saatte, asetonitrilde farklı oksidantlarla, Oksidant/BDOP mol oranı 2 iken yapılan polimerizasyon reaksiyonlarının verimleri..…….100
Çizelge 4. 6. Saf su, asetonitril ve DCM çözücüleri ile 50°C de IBX ile PEA'ın 24 saat sürede elde edilen polimer verimleri …….……102

Çizelge 4. 7. DCM ve DMF çözücü ortamında CAN/DCPF mol oranı 10 olan 25 °C de 24 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri……104
Çizelge 4. 8. DCM ve DMF çözücü ortamında $FeCl_3$/DCPF mol oranı 10 olan 25 °C de 24 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri 105
Çizelge 4. 9. Kaynama sıcaklığında DCM içinde farklı oksidantlar kullanılarak EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri 106
Çizelge 4. 10. 50 °C de asetonitril içinde farklı oksidantlar kullanılarak EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri 107
Çizelge 4. 11. 50 °C de glasiyal asetik asit içinde farklı oksidantlar kullanılarak EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri 107
Çizelge 4. 12. 50 °C de farklı çözücülerde, IBX ve p-TSA varlığında EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri 108
Çizelge 5. 1. Farklı IBX/Py mol oranların ile 25 °C de 1 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri.....118
Çizelge 5. 2. Farklı IBX/Py mol oranların ile 50°C de 1 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri.....119
Çizelge 5. 3. Farklı IBX/Py mol oranların ile 70°C de 1 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri.....120
Çizelge 5. 4. Farklı IBX/Py mol oranların ile 25 °C de 24 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri ……..…….…...……..……124
Çizelge 5. 5. Farklı IBX/Py mol oranların ile 50°C de 24 saatte elde edilen PPy verim ve iletkenlik değerleri ……..…….....125
Çizelge 5. 6. Farklı IBX/Py mol oranların ile 70°C de 24 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri.....126
Çizelge 5. 7. PPy 12, PPy 18 ve PPy 80 polimerlerine ait TGA verileri …….…….135
Çizelge 5. 8. Farklı IBX/PF mol oranların ile 70 °C de 1 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri……..…….....138
Çizelge 5. 9. Farklı IBX/PF mol oranların ile 25°C de 24 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri…….140
Çizelge 5. 10. Farklı IBX/PF mol oranların ile 50°C de 24 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri……...…...……..…….140

Çizelge 5. 11. Farklı IBX/PF mol oranların ile 70°C de 24 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri……..…..……..141

Çizelge 5. 12. P(PF) 51 ve P(PF) 57 polimerlerine ait TGA verileri ….……...146

Çizelge 5. 13. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 70 °C de 1 saatte elde edilen polimer verimleri…….……148

Çizelge 5. 14. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 25 °C de 24 saatte elde edilen polimer verim ve iletkenlik değerleri 148

Çizelge 5. 15. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 50 °C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verim ve iletkenlik değerleri …. 149

Çizelge 5. 16. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 70°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verim ve iletkenlik değerleri 150

Çizelge 5. 17. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranları ile dopantlı ve dopantsız olarak 70 °C de 1 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri …..…….……..155

Çizelge 5. 18. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranları ile dopantlı ve dopantsız olarak 25°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri.....156

Çizelge 5. 19. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranlarında dopant varlığında ve dopantsız olarak 50°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri.....156

Çizelge 5. 20. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranları ile dopantlı ve dopantsız olarak 70°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri.....157

Çizelge 5. 21. P(BDOP)26, P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63 polimerlerine ait TGA verileri 164

Çizelge 5. 22. Farklı IBX/ PEA mol oranlarında kaynama sıcaklığında DCM çözücüsündeki 24 saatlik reaksiyonlar sonucu elde edilen polimerlerinin verimleri 166

Çizelge 5. 23. CAN/ PEA mol oranlarında dopantlı ve dopantsız olarak asetonitril çözücü ortamında 70 °C de 24 saatlik polimerizasyon verimleri.....168

Çizelge 5. 24. P(PEA)5 ve P(PEA)7 polimerlerine ait TGA verileri .....…...172

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda iletken polimerler, bilim ve teknoloji alanlarının en heyecan verici konularından birini oluşturmaktadır. İletken polimer konusuna olan ilgi ve merak birçok disiplinden ve ülkeden bilim insanlarını bir araya getirmiştir. Prof. Dr. Alan J. Heeger (Californiya Üniversitesi, ABD), Prof. Dr. Alan G. MacDiarmid, (Pennsylvania Üniversitesi, ABD) ve Prof. Dr. Hideki Shirakawa (Tsukuba Üniversitesi, Japonya) iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi üzerine yapmış oldukları çalışmalardan dolayı 2000 yılında Nobel Kimya ödülü ile ödüllendirilmişlerdir. 2019 yılında ise Nobel kimya ödülü lityum pillerin keşfine ve geliştirilmesine öncülük eden John B. Goodenough (Texas Üniversitesi, ABDA), M. Stanley Whittingham (Binghamton Üniversitesi, İngiltere ve New York Universitesi, ABD) ve Akira Yoshino (Japan och Meijo Universitesi, Japonya).

İletken polimerlerin keşfi ile gelen yenilikler şu an günlük yaşantımızın bir parçası olan gittikçe küçülüp hafifleyen ve işlem kabiliyeti artan cep telefonlarından bilgisayarlara, yüksek kapasiteli organik pillerden yüksek hassasiyetli dokunmatik oled ekranlara, uçak ve uzay sanayine kadar pek çok cihazda kullanılmakta ve her geçen gün kendine yeni kullanım alanları bulmaktadır.

Başlangıçta, iletken polimer alanındaki çalışmaların itici gücü, polimerlerin kolay işlenebilirlik ve avantajlı mekanik özelliklerinin yanında onlara elektriksel iletkenlik kazandırabilme ihtimali idi. Geleneksel polimerler yalıtkan olmalarının yanında, hafif, dayanıklı, kolay işlenebilir ve ucuz olmaları gibi istenilen özelliklere sahiptir. Araştırmacılar polimerlerin moleküler yapısını tasarlayarak, geleneksel polimerlerin avatajlarına sahip, metallere yakın iletkenliği olan yeni materyaller geliştirmek amacındadırlar. İletken malzeme geliştirmek için farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Genellikle elektriksel

iletken polimerler, zincir boyunca delokalize pi bağına sahip konjuge polimerlerdir. Bu polimerlerin nötr veya doplanmamış formu, yalıtkan veya yarı iletken özellik gösterir. Doplama işlemi olarak bilinen indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonları ile konjuge polimer zinciri üzerinde delokalize yük taşıyıcılar oluşturularak polimere iletkenlik kazandırılır.

Genel olarak iletken polimerler iletkenlik değerleri bakımından literatürde metaller ile yalıtkanlar arasında yer almaktadırlar. Elektronik cihazlarda ve eletrik iletim kablolarında sıklıkla kullanılan bakırın iletkenliği yaklaşık olarak 5.9 x 10^5 S/cm ve oda sıcaklığında sıvı metal olan civanın iletkenliği 1x10^4 S/cm iken polisitirenin iletkenlik değeri 1x10^{-18} S/cm ve naylonun iletkenlik değeri 1x10^{-14} S/cm dir. Tipik olarak doplanmamış iletken konjuge polimerlerin iletkenlikleri yalıtkan polimerlere yakın iken doplandıklarında iletkenlik değerleri 10^5 S/cm'e kadar artmaktadır.

İlk nesil konjuge polimerler çözünmez, kararsız ve erimez özellik gösteriyorlardı. Bu sebepten işlenebilirlikleri sınırlıydı. Başlangıçtaki beklentilerin aksine ilk denemelerin sonunda, iletken polimerlerin pratik uygulamalarda kullanılması mümkün görünmüyordu. Yeni materyalin elektronik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip olması için çözünebilir veya eritilerek şekil verilebilir olmasının yanında iyi elektronik ve mekanik özellikler göstermesi isteniyordu. Aynı zamanda çevresel şartlardan etkilenmeyen, bozunmayan, kararlı bir yapıya sahip olması gerekliydi. Polimere sıra dışı elektronik özellikler kazandıran delokalize konjuge π bağları ve elektron yapısı; az esnekliğe sahip, çözünmez ve işlenemez nispeten sert polimer zincirler oluşturma eğilimini güçlendiriyordu. Pratikte ilgilenilen asıl sorun, hemen hemen tüm çözücülerdeki zayıf çözünürlük ve hatta çözünmezlik problemidir. Geçtiğimiz yıllarda, daha fazla çözününebilir polimer türevi elde etmek için polimerlerinin yapısında kimyasal modifikasyonlar yapılmaya başlanmıştır. Örneğin, alkil zincirin pirol monomerin 3 ve 4 pozisyonuna bağlanması elde edilen polimerin bazı organik çözücülerde daha fazla çözünmesine yol açarken, polianilin'in sülfonasyonu ile elde edilen polimerde ise polimerin sudaki çözünürlüğünü arttırmıştır. Bununla birlikte, başlancıçta iletken olan polimerin moleküler yapısındaki bu değişim, modifiye edilen yeni polimerin elektrik iletkenliğinde önemli ölçüde düşüşe sebep olmuştur.

İletken polimerlerin üretilmesinde monomerin ve sentez yöntemlerinin çeşitliliğinden faydalanarak, farklı özellikte iletken polimerler elde edilebilir. İşlenebilir ve çözünebilir iletken polimerler elde etmek amacıyla başlangıçta monomer üzerine çeşitli substituentler bağlanabilir. Tez çalışmasında pirol'ün azot atomuna bağlı çeşitli alifatik ve aromatik gruplar içeren N-substitue pirol monomerlerinin sentezi yapılmış ve bu monomerler oksidatif kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Kimyasal polimerizasyonda IBX, CAN, KPS ve $FeCl_3$ gibi göreceli olarak kuvvetli oksidantlar kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, monomer / oksidant mol oranı, çözücünün cinsi ve reaksiyon süresi gibi seçilen reaksiyon koşulları da oluşan polimerin özellikleri üzerinde etkilidir. Kimyasal polimerizasyon farklı oksidantlarla farklı sıcaklık, oksidant/monomer oranı, çözücü ve reaksiyon sürelerinde, dopantlı ve dopantsız koşullarda gerçekleştirilmiş, elde edilebilen polimerlerin verim, iletkenlik ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2. 1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Konjuge iletken polimerler hakkındaki modern çalışmaların başlangıcı genel olarak, 1977 yılında Pensilvanya Üniversitesindeki bir çalışma grubunun poliasetileni doplamalarını yayınlaması ile başladığı kabul edilmektedir (Chiang vd., 1977). Buna rağmen bazı öncü çalışmalar II. Dünya savaşına kadar uzanmaktadır (Hush, 2003). Hatta ilk elektrokimyasal polimerizasyon sentezi 19. Yüzyılda yayınlanmıştır (Letheby, 1862). Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa iletken polimerin keşfine ve geliştirilmesine yaptıkları eş katkılarından dolayı Nobel komitesi tarafından 2000 yılında Nobel kimya ödülüne layık görülmüşlerdir (Heeger, 2001; MacDiarmid, 2001; Shirakawa, 2001; Nobel, 2000). John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino lityum pillerin keşfine ve geliştirilmesine yaptıkları katkılardan dolayı 2019 yılı Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmışlardır (Nobel, 2019).

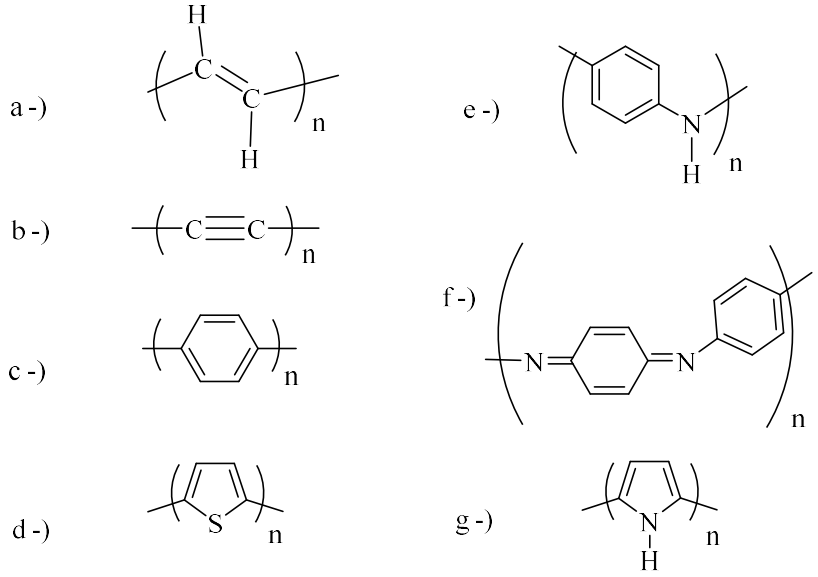
Poliasetilenin hikâyesine bakıldığında, bilim tarihinde sıklıkla küçümsenip önemsemediğimiz deneysel verilerin birleştirilip başarıyla sonuçlandırıldığı nadir çalışmalardan bir tanesidir. 1970 lere kadar polimerlerdeki iletkenlik mekanizması tam olarak bilinmese de metalik iletkenliğe sahip polimer üretme fikri, dünya çapında büyük ilgi uyandırıyordu. Üretim için yapılan başlangıç çalışmalarında bu tür materyallerin düzlemsel konjuge, küçük molekülllerden oluştuğu ve poker fişleri gibi dizilişe sahip olduğu düşünülmekteydi. Bir kimyager olarak Alen MacDiarmid akımın düz polimer zincirleri üzerinden kaydığını önermiştir. Alen MacDiarmid ve Heeger yaptıkları ortak çalışmada, 0,26 K'de süper iletken geçişe sahip, metalik iletkenlik gösteren ve yapısında birbirini takip

eden azot ve kükürt olan katı poli(sülfür nitrat) kristallerini incelemişlerdir (Walatka, Labes & Perlstein, 1973; Greene, Street & Suter, 1975).

Aynı zamanda Hideki Shirakawa, Tokyodaki laboratuvarında akla gelebilecek en basit bileşik olan asetilen (C_2H_2) monomerini Ziegler-Natta katalizörünü kullanarak polimerleştiriyordu. Yanlışlıkla sıklıkla kullandığı organometalik katalizör konsantrasyonunun 1000 kat fazlasını kullandı. Asetilen gazını katalizör çözeltiden geçirdiğinde reaksiyon tüpünün cidarında parlak, gümüşümsü filmin biriktiğini gözlemledi. Oluşan bu filmlerin morfolojisi, iyi ayrılmış lifçikler içerdiği, yüksek derecede poröziteye ve geniş iç alana sahip olduğu için gaz fazı doplamasına uygundu. Pensilvanyadan ziyarete gelen MacDiarmid, Shirakawanın laboratuvarında gördüklerinden çok etkilenmişti. MacDiarmid Pensilvanyaya döndüğünde Heeger ile birlikte Shirakawayı kendi laboratuvarlarına davet ettiler.

Shirakawa ve Macdiarmid liderliğinde kimyacılar iletken polimer sentezleme ve film hazırlama; Heeger ve Post Doc öğrencisi C.K. Chiang ise sadece iletkenlik ölçümlerini değil ayrıca yapısal ve spektroskopik fiziksel ölçüm ve sonuçların yorumlamasını yaptılar.

Chiang ve arkadaşlarının yayınladığı sentetik metaller konusundaki makale çok büyük bir ilgi yaratmıştı (Chiang vd., 1977). On yıldan daha az bir zamanda bugün bildiğimiz monomer yapı taşlarının çoğu tanımlanmış ve polimer sentezi için birçok prosedür oluşturulmuştu. Bu polimerlerden bazılarının kimyasal yapısı şekil 2.1 de gösterilmiştir. Çalışmaların başlangıcında ve 80 lerin ilk yarısı boyunca metaller kadar iletken polimer elde etmek çalışmaların temel amacıydı. Elektrik şebekelerinde, evlerdeki elektrikli aletlerde bakır gibi metaller yerine ucuz, hafif, dayanıklı polimerik iletkenlerin kullanılması önerilmiştir. Kısıtlı iletkenlik, yetersiz çevresel kararlılık ve işlenebilme güçlükleri gibi sorunlar ortaya çıkınca bu muazzam öneri bir kenara bırakılmıştır. Bütün bunlara rağmen, iletken polimerler, antistatik boyalardan tekstile birçok özel uygulamada kendine yer bulmaya başlamıştır. Fotografik filmler son uygulamalara güzel bir örnek olmuştur. Bu yüzden Bayer, Agfa ile birlikte polistiren sülfonat doplanmış polietilendioksitiyofen (PEDOT-PSS) üretimine başlamıştır. PEDOT- PSS hala H.C. Starck şirketi tarafından Clarion markası adıyla iletken kaplama olarak pazarlanmaktadır (Scott, 2010).



Şekil 2. 1. Bazı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları polivinilen (a); poliasetilen (b); poliparafenilen (c); politiyofen (d); polianilinin leucomeraldin formu (e); polianilinin pernigranilin formu (f); polipirol (g)

80 lerin sonu 90 ların başında artık iletken polimerler bakır ve diğer metallerin yerine kullanılmaktan ziyade, iletken polimerlerin optik özelliklerine odaklanılmaya başlanmıştır.

2. 1. 1. Günümüz İletken Polimerleri Öncesindeki Çalışmalar

Polianilin, politiyofen ve polipirol türevleri günümüz iletken polimerlerinin en çok çalışılanlarıdır. Bu polimerlerin sentezi poliasetilenin doplanmasından çok önce kimyacılar tarafından çalışılmıştır. Konu ile ilgili yapılan ilk çalışmalardan biri indigonun, nitrik asit ile oksidatif polimerizasyonu üzerine yayınlanmıştır (Fritsche, 1839). Bu çalışmayı anilinin sülfat ile elektrolizinden üretilen polimer üzerine yapılan çalışma takip etmiştir (Letheby, 1862). Endüstri devriminin ardından anilin, koyu kırmızı ve mor renkli boyaların sentezinde kullanılan bileşen olduğu için özellikle ilgilenilen bir kimyasal olmuştur. MacDiarmid ve Epstein'ın 1989 yılında yaptıklar çalışmaların çok öncesinde, Mohilner ve diğerleri 1962 yılında polianilinle ilgili çalışma yapmışlardır. 1960 larda anilinin, asit varlığında sentezlenen lineer oligomer veya polimerlerinin iletkenliği keşfedilmiştir (Mohilner, Adams & Argersinger, 1962; Yue, Wang, Cromack, Epstein & MacDiarmid, 1991). 19. yy da ve 20. yy başlarında pirol, tiyofen gibi birçok heterosiklik bileşiğin benzer şekilde kimyasal çiftleme ile oligomer veya polimer oluşturduğu bilinmektedir

(Armour, Davies, Upadhyay & Wasserman, 1967). Elde edilen metaryeller çözünür olmadığından dolayı kısmen veya hiç kimyasal yapısı belirlenememiştir. Bu yüzden polimerin düz zincirli veya dallanmış olup olmadığı tam olarak tespit edilememiştir. Bununla beraber 1960 larda ürünlerin iletkenliğini ölçmek bir rutin halini almıştı. Bilim insanları az kullanışlı olsa da, ileride kullanılması için bir monomer kataloğu oluşturmuşlardır.

2. 1. 2. Modern Malzemelerin Üretimi

80 'li yılların ortalarında, birçok araştırmacı, iletkenlik özelliğini artırmak için polimerin yapısındaki değişimlerin, polimer işlenebilirliği üzerindeki etkisini açık bir biçimde gözlemlemişti. Araştırmacılar dikkatlerini polimerin çözünürlüğünün ve mekanik özelliklerinin arttırılmasına çevirmiştir. Polianilin başlangıçta en çok dikkat çeken polimerdi. Polianilinin nötr temel formu N - metilpirolidonda çözünebiliyor (MacDiarmid & Epstein, 1989) ve filmleri kalıp haline getirilebiliyordu. Daha sonra iletkenlik kazandırmak için protonik sulu asit çözeltisi ile veya kendiliğinden fotolitik ektileşimler sonucu üretilen asit ile polimerin doplanması gerekiyordu (Angelopoulos vd., 1988). Polianilin birçok uygun çözücünün aksine sülfirik asitte çözünebiliyordu. Bununla birlikte, polianilin sülfat lif, film kalıbı ve preslenmiş tabaka yapımına olanak sağlıyordu (Andreatta, Cao, Chiank, Heeger & Smith, 1988). Ancak laboratuvar ölçeğindeki denemelerden büyük ölçekli üretime geçmedi.

Aynı zaman zarfında, Alman kimyasal firması Bayer AG'in sahip olduğu fotoğraf filmleri üreten şirkette, filmlerin yüzeyinin kaplanması esnasında önemli ölçüde statik elektrik oluşumu gözlenmiştir. Oluşan akımın düzgün şekilde dağılmaması önemli bir sorun oluşturmuştur. Bu sorunu çözmek için çözünebilen politiyofen türevi (PEDOT-PSS) iletken polimer geliştirilmiştir. 1988 yılında şirket Almanyada patent için başvururken araştırmanın oldukça spesifik olduğunu düşünüyordu. ABD patenti 1991 yılında alındı (Jonas, Heywang, Schmidtberg, Heinze & Dietrich, 1991). Şirket tarafından diğer uygulama alanları için alternatifler araştırılmıştır. Ancak litaretürde herhangi bir yayın bulunamamıştır (Heywang & Jonas, 1992). Sonraki yıllarda bu tür malzemelerin kimyasal (Dietrich, Heinze, Heywang & Jonas, 1994) ve fiziksel özellikler (Winter, Reese, Hormes, Heywang & Jonas, 1995) ortaya çıkmaya başlamıştır.

Böylece, 90'lı yılların ortalarında, bilimsel temeller iyi kurulmuş ve aynı malzemede hem elekriksel iletkenliği hem de işlenebilirliği elde etmenin zorluklarının üstesinden gelmek için yöntemler geliştirilmişti. Birçok uygulama için yöntemler belirlenmiş ve patentler alınmıştı (Scott, 2010).

Miller, polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerlere dayanan öncelikli ve potansiyel uygulamaları sonra da mevcut ticari ürünleri listeleyen bir makale yayınladı. İkinci listede ise elektrokimyasal özelliklere dayanan uygulamalar: piller, elektrolitik kapasitörler ve kaplama banyoları için elektrotlar bulunmaktadır (Miller, 1993a; Miller, 1993b) . Genellikle, diğer polimerlerle karışım halinde kullanılan polimerler, antistatik kaplamalarda, tekstil ve elektronik ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Potansiyel uygulamaların listesi biyokimyasal sensörlerden uçaktaki yıldırım çarpmalarına karşı korumaya kadar uzanmaktadır. Önceleri uygulama alanı pek öngörülmeyen antikorozif kaplamalar, şuanda polimer üretiminin büyük bir kısmını oluşturmaktadır (DeBerry, 1985). Korumanın ayrıntılı mekanizmaları hala aktif bir araştırma alanıdır. Özellikle ışık yayan iletken polimerlerin elektrot olarak ikinci beklenmedik uygulama alanı düz panel ekranlardır. Bu düz panellerde ITO'nun üstüne çeşitli polianilin türevleri veya PEDOT (Karg, Scott, Salem & Angelopoulos, 1996; Carter, Angelopoulos, Karg, Brock & Scott, 1997) kaplanması ile ekran performansı büyük ölçüde arttığı ve daha uzun kullanım ömrüne ulaşılmıştır. Bu uygulama alanı PEDOT-PSS polimerinin birinci kullanım alanıdır.

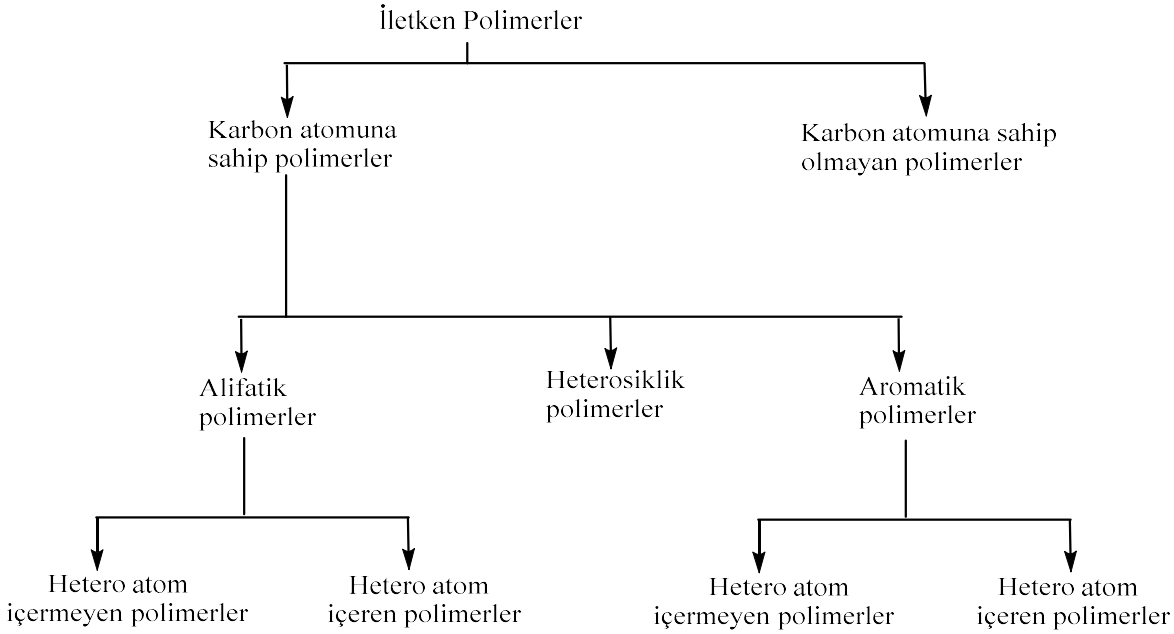
Günümüzde de konjuge polimerler yarı iletkenlik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Araştırma, geliştirme ve ticari amaçlı yatırımlarda öncelikli alan ışık yayan diyotlar, alan etkili transistörler, foto dedektörler, güneş pilleri ve kimyasal sensörler için uygulamalardır. Bu teknolojiler performansı ve kullanım ömrünü sınırlandırabilecek hataları en aza indirmek için polimerik materyallerin kimyasal yapısı üzerinde çok hassas bir kontrol gerektirir. Ayrıca da polimer zincirlerinin sona ermesine ve eser miktarlarda polimerizasyon katalizörlerinin giderilmesine oldukça dikkat edilmelidir. Ticari polimerlerin moleküler yapısının dikkatli kontrolü için orijinal olarak geliştirilen polimer kimyası metotları adapte edilip uygulanmaktadır. Elde edilen polimerin istenilen doğrusal yapıya sahip olduğundan emin olmak için monomer olarak daha önceden tasarlanan ve türevlendirilen öncü kimyasal reaktantlar, kusursuz birleştirme ve yoğunlaştırma metotları kullanılarak sentezlenmelidir. Kullanılan kimyasal metotların yelpazesi (Knoevenagel, Heck,

Suzuki, Yumamoto ve diğer metodlar), zamanımızda daha çok polimerlerin öncelikli olarak luminisans özelliği ile ilgilenen Kraft tarafından da irdelenmiştir (Kraft, Grimsdale & Holmes, 1998)

2. 2. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması

2. 2. 1. İletken Polimerlerin Zincirin Oluşumuna Göre Sınıflandırması

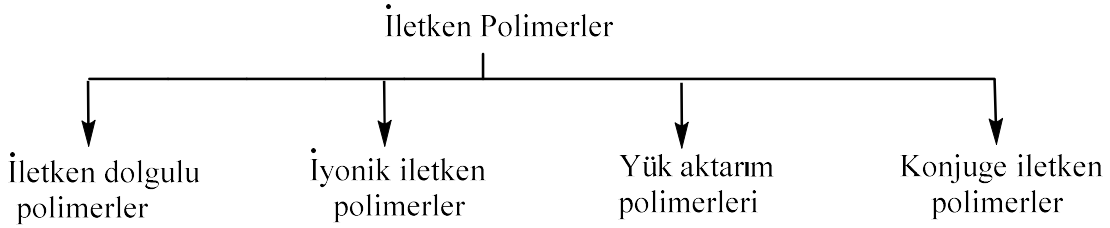
Zincirinde yanlızca doymamış karbon atomlarını içeren ya da elektronca zengin heteroatomları farklı şekillerde bünyesinde barındıran konjuge polimerler son yıllarda çokça sentezlenmiştir. İletken polimerlerin zincir oluşumu esaslı basit bir sınıflandırması Şekil 2.2'de görülmektedir(Diaz, Kanazawa & Gardini, 1979).



Şekil 2. 2. İletken polimerlerin zincir oluşumuna göre sınıflandırılması

2. 2. 2. İletken Polimerlerin Oluşum Grubuna Göre Sınıflandırması

İletken polimerler, organik ve inorganik iletken materyallerin oluşturduğu grubun bir üyesidir. İletken özellik gösterebilen polimerleri şekil 2.3'te görüldüğü gibi dört alt grupta incelemek mümkündür (Zarras & Irvin, 2003).



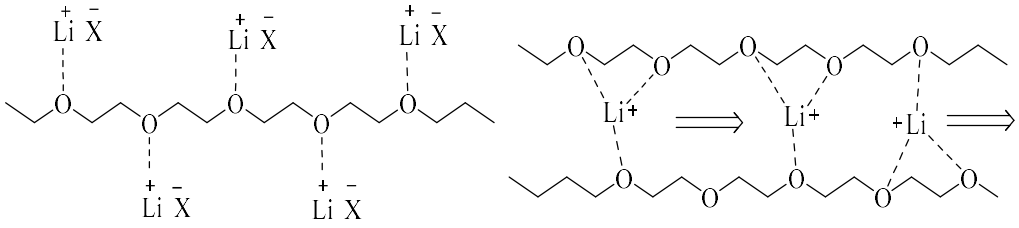
Şekil 2. 3. İletken polimerlerin oluşum grubuna göre sınıflandırılması

2. 2. 2. 1. İletken Dolgulu Polimerler

İletken dolgulu polimerlerin sentezi 1930'lara kadar dayanmaktadır. Elektrik akımını iletmeyen (PEEK, Kevlar, polipiropilen, polistiren ve poliester gibi) polimerlerin iletken özellik taşıyan karbon siyahı, grafit lifler, metal parçacıkları veya metal oksit parçacıkları gibi materyallerle birlikte kullanılmasından elde edilmektedir (Miller, 1993b). Bu haliyle iletken dolgulu polimerler, elektronik cihazlarda en eski ve en yaygın kullanılan kompozit malzemelere en iyi örnektir. Bu polimerler kolay işlenebilen, çevresel etkilere karşı kararlı ve göreceli düşük maliyetlerinin yanı sıra kullanım alanına göre çeşitli iletkenlik özellikleri gösterdiği için tercih edilmektedirler. İletken dolgu, polimer ve arayüzey olmak üzere üç farklı kısımdan oluşan bu kompozit materyaller homojen yapıda değildir. Bu yüzden yeniden üretimleri zordur. Buna ilaveten malzemenin kalitesi üretim süreçlerinden oldukça etkilenmektedir

2. 2. 2. 2. İyonik İletken Polimerler

İyonik iletken polimerler iletkenlik mekanizması 1976 yılında ilk kez Wright tarafından öne sürülmüştür. İyonomer veya polielektrolit malzemeler olarak da isimlendirilmektedirler. Oluşan zıt yüklü iyonlar polimer ana zinciri üzerinde dağılmakta ve koordinasyon birimleri arasında göç etmektedir. Bu iyonların hareketi polimer zincirinin yavaşça hareket etmesi ile desteklenir. Aşağıdaki şekil 2.4 görüldüğü gibi Lityum tuzu ile doplanmış polimer elektrolit poli(etilenoksit) görülmektedir (Wilson, 2006).



Şekil 2. 4. İyonik iletken polimer

Kullanım alanları yakıt pillerinden, şarj edilebilir bataryalara, ışık yayan diodlar dan (LED) elektrokromik cam uygulamalarına kadar pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. İyonik iletken polimerler pek çok farklı metot ile sentezlenme ve kolay işlenebilme özelliğine sahiptir. Bu polimerlerin dezavantajları ise düşük iletkenlik, neme karşı hassasiyet ve kurutma işlemi sonrasında iletkenliğinin yalıtkan materyaller seviyesine kadar düşmesidir (Dai, 2004).

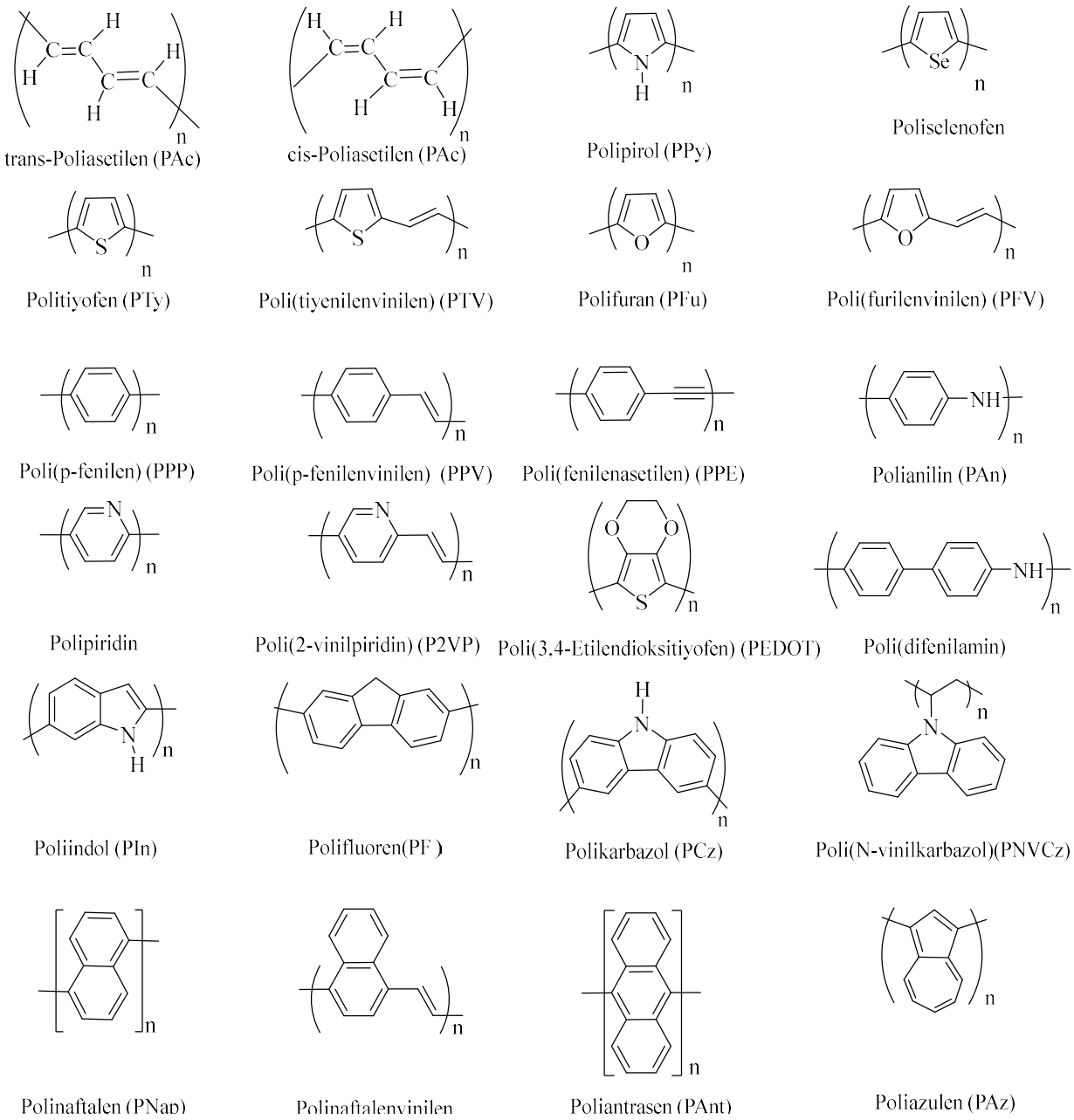
2. 2. 2. 3. Yük Aktarım Polimerleri

Bu malzemeler ilk kez 1950'lerde incelenmeye başlanmıştır ve moleküler seviyedeki yük aktarım komplekslerinin iletkenlik değeri 10^3 S/cm düzeyinde çıkması başlangıç çalışmaları için umut verici olmuştu. 1960 lara gelindiğinde benzer çalışmalar poli (vinilkarbazol) ün iyot ile doplanması üzerine yapılmıştır. Poli(vinilkarbazol)'e tri-(p-bromfenil)amonyum hekzakloroantimonat veya $SbCl_5$ gibi yükseltgenler eklenerek yük aktarım polimerleri elde edilmiştir. Yükseltgenler ve polimerler çeşitlendirilerek pek çok yük aktarım polimeri sentezlenmiştir. Yüksetgen ve yük aktarım grubunun derişimine göre malzemelerin iletkenlikleri kontrol edilmektedir. Bu tür malzemeler yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılık ve yüksek dielektrik dayanımı gösterir. Buna karşın en yüksek iletkenliğe sahip yük aktarım polimerinin iletkenliği ancak 10^{-5} S/cm'e ulaşabilmiştir (Zarras & Irvin, 2003).

2. 2. 2. 4. Konjuge İletken Polimerler

Polimer kimyasının önemli ve vazgeçilmez konularından biridir. Bu güne kadar pek çok iletken polimer sentezlenmiş ve bu sentezlenen polimerlerin özellikleri araştırılmıştır. En fazla bilinen ve en çok kullanılan iletken polimerler: poliasetilen (PAc), polianilin (PAn), polipirol (PPy), politiyofen (PTy), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT),

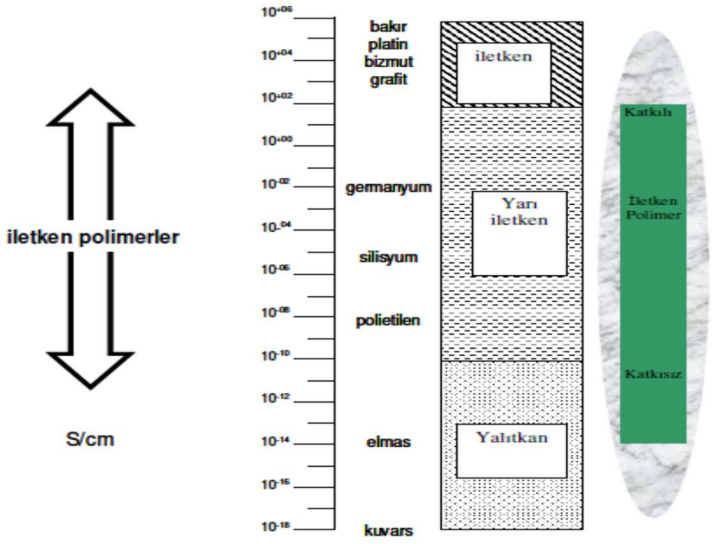
polikarbazol (PCz), poli(N-vinilkarbazol) (PVCz), poli(p-fenilenvinilen) (PPV) dir. Bu polimerlerin kimyasal yapıları şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2. 5. Önemli konjuge iletken polimerler

2. 3. 3. Polimerlerde İletkenlik

Polimerler elektrik akımını iletebilme kabiliyetine bağlı olarak iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılmaktadırlar. Moleküler yaplarında birbiri ardına tek ve çift bağ bulunduran konjuge iletken polimerler yarı iletkenler sınıfında yer almaktadırlar. Fakat poliastelien gibi bazı polimerler doplanma derecelerine göre iletkenlikleri metalik iletkenlik seviyesine kadar çıkmaktadır. Bu sebepten dolayı yarı iletken polimerler ifadesi ile birlikte iletken polimerler tanımıda kullanılır. Şekil 2.6'da konjuge iletken polimerlerin sahip olduğu iletkenlik verileri ile çeşitli iletken materyallerin iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 2. 6. Farklı materyallerin iletkenlik kıyaslaması

Ohm kanununa göre elektriksel akış miktarı, direnç ve iletkenlik terimleri kullanılarak aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$V = IxR \qquad (2.1)$$

Burada, I iletken cisim üzerinden geçen akımın 'amper' cinsinden değeri, V ise akımın geçtiği iki nokta arasında oluşan potansiyel farkın volt olarak değerini ifade etmektedir. Orantısal sabit olan R ise maddenin akım geçişine gösterdiği direnç olarak tanımlanır ve Ohm (Ω) cinsinden ifade edilir. Direnç bir materyale bir voltaj uygulandığında materyalin üzerinden geçen akım miktarının ölçülmesi ile belirlenir. Bir materyalin iletkenliği ise direncin tersi (R^{-1}) olarak tanımlanmıştır. Direnç, materyalin uzunluğu (l)

ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılıdır. Özdirenç (ρ) birim uzunluk ve kesit alana sahip bir iletkenin elektrik akımına karşı ne ölçüde direnç gösterdiğinin bir ölçüsüdür. Aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$R = \rho (l/A) \quad (2.2)$$

Öz direnç birimi de Ω.cm dir fakat SI birim sisteminde ise Ω.m olarak ifade edilir. İletkenlikle benzer şekilde öz iletkenlikte (σ) öz direncin (ρ^{-1}) tersidir. İletkenliğin birimi Simens ($S = \Omega^{-1}$), öz iletkenliğin birimide $S.m^{-1}$ olarak gösterilir.

Her madde Ohm kanununa uymamaktadır. İletken polimerler ve elektrolit çözeltiler bu kanuna tamamen uymazlar. Genellikle iletken polimerlerin direnci söz konusu olduğunda hacimsel öz direnç (ρ_v) ya da iç direnç kast edilmektedir. İç direnç birim hacimde iki farklı ara yüzey arasındaki direnci tarif etmektedir. Yüzeyden geçen akım, çoğunlukla yüzey öz direnci kullanılarak hesaplanır. Yüzeyden geçen akım, birim alanın karşılıklı kenarları arasındaki direnç ile ifade edilir. Yüzey öz direnci, yüzey büyüklüğünden bağımsızdır ve Ohm (Ω) ile gösterilir. Fakat $\Omega.cm^{-1}$ birimi ile yapılan hesaplamalarla daha kesin sonuçlar elde edilmektedir. Hacimsel özdirenç ile yüzeysel özdireç arasındaki ilişki aşağıda gösterilmiştir.

$$\rho_s = \rho_v / d \quad (2.3)$$

Buradaki d, maddenin kalınlığını ifade eder. Bu durumda yüzey öz direnci tüm materyalin özdirencinden ziyade sadece belirli bir kesitin özdirencini temsil eder. Bu yüzden yüzey özdirenci film kalınlığı ile birlikte kullanılmalıdır.

Polimerlerin iletkenlik ölçümlerinde 4 nokta prob tekniği en çok kullanılan yöntemdir. En dış yüzeydeki prob çiftinden belirli bir akım geçerken içerideki prob çiftinin arasındaki voltaj farkı belirlenir. Belirli bir yüzey şekline sahip numuneler için Van Der Pauw eşitliği (2.4) kullanılmaktadır.

$$\sigma = (\ln 2/\pi d)(I/V) \quad (2.4)$$

V, uygulanan potansiyel birimi volt; I, geçen akım birimi amper; d ise örneğin kalınlığı birimi cm cinsindendir (Guimard, Gomez & Schmidt, 2007).

Bir materyalin iletkenliğinin ölçüsü, polimer zinciri üzerindeki yük taşıyıcı miktarı (elektron sayısı, n) ve taşıyıcıların polimer zinciri üzerindeki hareket hızı (mobilite μ) ile orantılıdır (2.5). Denklikte e, elektron yükünü ifade etmektedir.

$$\sigma = n \mu e \quad (2.5)$$

Elektrolit çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde ise pozitif yük taşıyıcıların (katyon ve pozitif yüklü boşluklar) etkisi bu eşitlikte ihmal edilemez. Bu etkide eşitliğe dahil edilmelidir.

Metallerin iletkenliği, sıcaklığın artmasıyla azalır iken iletken polimerlerde metallerin aksine sıcaklık artışı ile iletkenlik artmaktadır (Şekil 2.7). Yeterince düşük sıcaklıklara ulaşıldığında bazı metaller süper özellik göstermektedir (Saçak, 2006).

Metallerin öz dirençleri sıcaklık artışı ile orantılı olarak artmaktadır (2.6) ve (2.7).

$$\sigma = 1/\rho \quad (2.6)$$

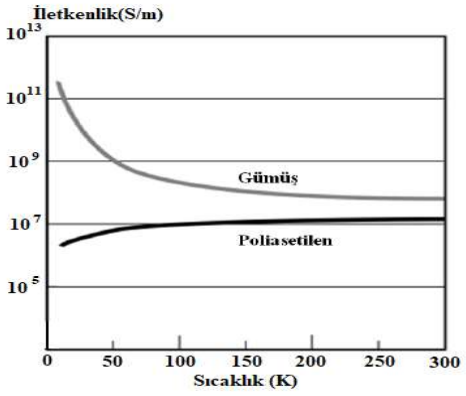
$$\rho = \rho_0(1+\alpha\Delta T) \quad (2.7)$$

ρ_0 : iletkenin belirli sıcaklıktaki öz direnci

ΔT: sıcaklık farkı

α : iletkene özgü sıcaklık sabiti

Metallerde sıcaklık artışı ile öz dirençlerindeki azalma sıcaklık sabiti α' nın negatif değer alması ile şekil 2.7'de açıklanmaktadır (Saçak, 2006).



Şekil 2.7. Sıcaklığın metal ve iletken polimerlerin iletkenliği üzerine etkisi

Yarı iletkenlerin sıcaklık değişimi karşı iletkenlikleri değişimi gösteren denklem (2.8) ile ifade edilmektedir.

$$\sigma = \sigma 0 \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] \quad (2.8)$$

İletken polimerlerin elektriksel iletkenlikleri ve bazı fiziksel özellikleri çizelge 2.1.' de mukayese edilmiştir (Harun, Saion, Kassim, Yahya & Mahmud, 2007).

Çizelge 2. 1. Metal, İletken polimer ve yalıtkanların fiziksel özelliklerinin mukayesesi

Özellik	**Metal**	**İletken Polimer**	**Yalıtkan**
Elektriksel iletkenlik (S/cm)	10^{-4}-10^{6}	10^{-11}-10^{3}	10^{-20}-10^{-12}
Yüklü tür	Yarı dolu bant değerlik orbitali	Konjuge çift bağ elektronları	-
Yüklü tür derişimi /cm^3	10^{22}-10^{23}	10^{12}-10^{19}	-
Sıcaklık etkisi	Sıcaklık ile azalır	Sıcaklık ile artar	-
Safsızlığın etkisi	Zayıf etki	Safsızlıklarda % 0,1–1 oranındaki değişiklik ile, 2–3 kat artan iletkenlik	Zayıf etki
Magnetik özellik	Paramagnetik	Ferro ve diamagnetik	Diamagnetik

2. 3. 3. 1. Polimerlere İletkenlik kazandırılması

Polimerler, kendini tekrarlayan uzun zincirlerden oluşan moleküllerdir. Elektriksel olarak iletken hale gelebilmesi için bir polimerin bir metali taklit etmesi gerekir, bu da demektir ki atomlara bağlı olmayan serbest elektronlara sahip olmalıdır.

2. 3. 3. 2. İletken olabilmek için iki şart

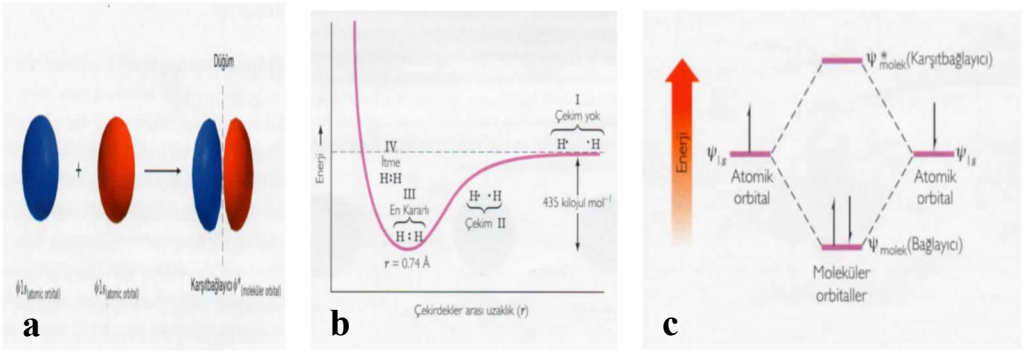
- İlk şart polimerin konjuge çift bağlar olarak isimlendirilen birbirini izleyen tek ve çift bağlara sahip olması gerekir. Konjugasyonda, her bağ bir lokalize ve güçlü

bir “sigma” (σ) bağı içerir. Buna ilaveten her çift bağ daha az lokalize ve daha zayıf bir “pi” (π) bağı içerir.

- İkinci şart polimerin konjuge zincirinden belirli bir sayıdaki elektronun uzaklaştırılması (oksidasyon), ya da yapıya elektron sokulması (redüksiyon) ile tahrip edilmiş olması gerekir. Bu işlem ***Doping*** olarak bilinir.

2. 3. 4. Bant Teorisi

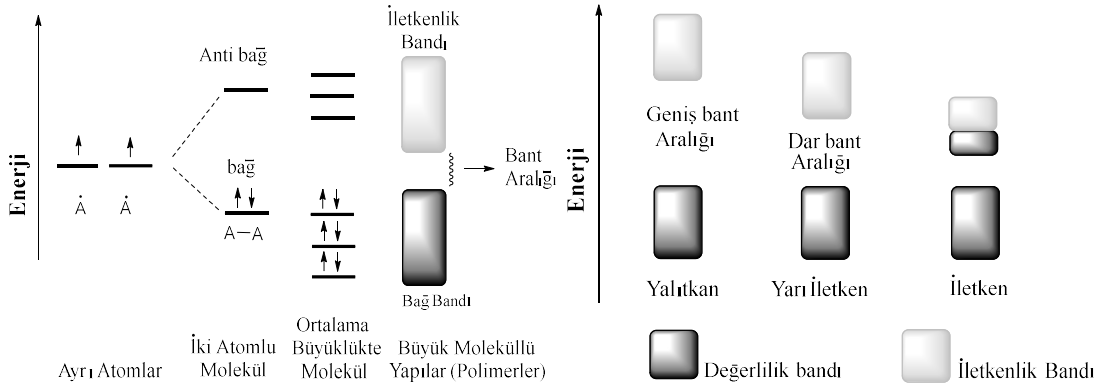
Katı materyaller, polimerler ve pek çok maddenin elektronik iletkenliği ve optik absorpsiyonunun anlaşılmasında bant teorisi büyük fayda sağlamaktadır. Bu teoriyi daha rahat şekilde açıklanmasını sağlamak için önce materyalleri oluşturan atom ve moleküllerin, atomik ve moleküler orbital teorilerine değinmekte gerekir. Bu teorideki en önemli nokta; molekülü oluşturan € sayıdaki atomik orbitalden dolayı, € sayıda moleküler orbitalin oluşacağıdır. Moleküler orbital oluşumu en basit örneği şekil 2.8’de zıt spinli elektronlara sahip olan iki H atomunun birleşerek H_2 molekülünün oluşumu üzerinden ifade edilir. Burada birer atomik orbitale sahip iki hidrojen atomu birbirine yaklaştıkça atomik orbitaller üst üste çakışıp moleküler orbitalleri oluşturur. H_2 molekülü için bağlayıcı moleküler orbital (HOMO) ve karşıt bağlayıcı moleküler orbital (LUMO) oluşur. (Solomon & Fryhle, 2002)



Şekil 2. 8. H_2 molekülünde moleküler bağ orbitallerininin oluşumu

Karmaşık moleküller arasında, moleküler bağ orbitallerinin oluşumu H_2 molekülününkine benzer şekilde açıklanmaktadır. Büyük moleküllerin yapısına katılan her atom için yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyi eklenir (Şekil 2. 9.). Molekül büyüklüğü artıkça bağ orbitalleri artmakta ve orbital enerji seviyeleri arasındaki fark azalış göstermektedir.

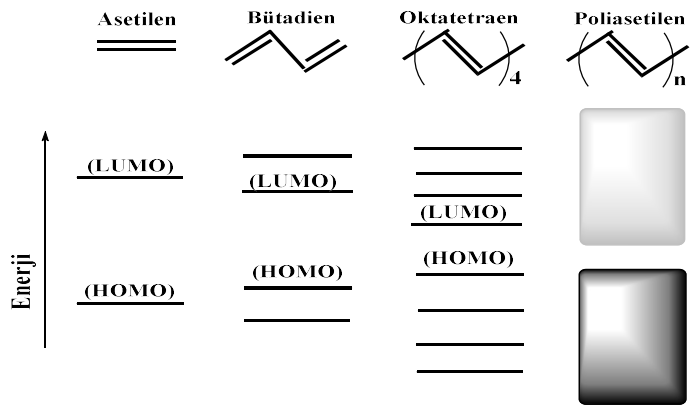
Bir noktadan sonra birbirinden bariz şekilde ayrılmış enerji düzeyleri yerine devamlı görünümdeki bir enerji bantı oluşur. Oluşan bu banta, bağ bantı veya değerlik bantı denilir. Bağ bantı içerisindeki elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek bant içerisinde hareketlidirler (Kittel, 1976).



Şekil 2.9. Moleküler orbitaller

Aynı şekilde bir polimerin sahip olduğu toplam orbital sayısı(∑), polimeri oluşturan monomerlerin moleküler orbital sayısının (€), polimerleşme derecesi (n) ile çarpımına eşittir. (Eşitlik 2. 9). Moleküler orbital oluşumu en anlaşılır olan polimerlerden biri poliasetilendir.(Şekil 2. 10)

$$\sum = € \times n \qquad (2.\ 9)$$



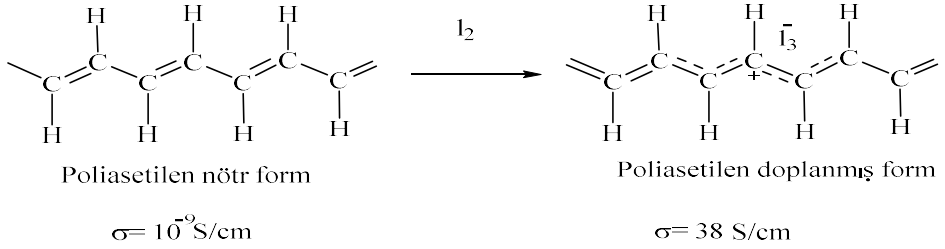
Şekil 2.10. Poliasetilen moleküler orbital diyagram oluşumu

Bant teorisine göre en yüksek enerji seviyesindeki dolu bant değerlilik bantı, en düşük enerji seviyesine sahip boş bant ise iletkenlik bantı olarak adlanmaktadır. Bu iki bant arasındaki fark ise bant eşiği veya bant aralığı olarak adlandırılır. Herbir bantta bulunan elektronlar belirli bir enerji seviyesine sahip olmaları gerekmektedir. Değerlik bantında bulunan bir elektronun iletkenlik bantına geçebilmesi için en az iki enerji seviyesi arasındaki farkı aşıp iletkenlik bantına geçebilecek kadar enerjiyi dışarıdan alması gerekmektedir. Aynı zamanda bir katının elektrik akımını daha iyi iletebilmesi için değerlilik bantı ve iletkenlik bantının yarı dolu olması gerekmektedir. Tamamıyla dolu veya tamamıyla boş bantlara sahip olan matereyallerin elektriksel iletkenlikleri sınırlıdır. Yalıtkanlarda ve yarı iletkenlerde enerji bantları tamamı ile dolu veya tamamı ile boştur. Geniş bir bant eşiği ile iki bant ayrılmıştır. Bir maddenin elektriksel özellikleri, iletkenlik bantı (İB) ile değerlilik bantı (DB) arasında kalan bölgeye göre tanımlanır (Yigitsoy, Varis, Tanyeli, Akhmedov, Toppare, 2007). Bu bölgeye boşluk bantı (gap bant) denir ve Eg ile gösterilir. Yalıtkanlar için boşluk bantı 3,0 eV tan büyüktür. Genel olarak yarı iletkenler için boşluk bant aralığı 0,5 eV ile 3,0 eV arasındadır. İletkenler için ise bu aralık 0 eV ile 0,5 eV arasındadır. İletken polimerlerde ise iki bant arasındaki fark (Eg) daha küçüktür ve genellikle polimerler 1,5 eV civarında ortalama bir değere sahiptirler.

Doplama işlemleri ile bant yapıları değiştirilebilmektedir. Böylece yalıtkan polimerlerin bant yapıları yarı iletken veya iletken materyallerin bant yapılarına benzetilerek yalıtkan polimerlerin elektriksel iletkenlik özellikleri iyileştirilmektedir. Elektron alan veya veren bir tür ile doplandığında iletken polimerlerin iletkenliğinde artmaktadır. Bu olay silisyum içeren yarı iletkenlerin arsenik veya bor ile doplanmasını anımsatmaktadır.

2. 3. 5. İletken Polimerlerde Doplama

Konjuge çift bağlı polimerler, yarı iletken ve metalik özelliklere sadece elektron verici veya elektron alıcı materyaller ile doplandıkları zaman ulaşabilirler. Doplama ajanı olarak çok geniş aralıkta materyaller kullanılmaktadır. $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5, $MoCl_5$ ve WCl_3 gibi geçiş metalleri ve ayrıca $FeCl_3$, $TeCl_4$, $TeBr_4$, TeI_4, $SnCl_4$ ve SnI_4 gibi metal halojenürler dopant olarak kullanılmıştır. Poliasetilen ile yapılan başlangıç çalışmalarında I_2, Br_2 ve AsF_5 dopant olarak kulanılmıştır. Poliasetilenin iletkenliğini katkılama ile 10^{11} kat artırmışlardır (Şekil 2. 11) (Shirakawa, Louis, MacDiarmid, Chiang, Heeger, 1977).



Şekil 2. 11. Poliasetilenin iyot anyonuyla katkılama reaksiyonu

Doplama işlemi gaz fazında ya da çözelti fazında konjuge polimerin, dopant ile doğrudan maruz bırakması ya da elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme basamaklarında da gerçekleştirilir. Polimerler pek çok farklı tekniklerle doplanabilir:

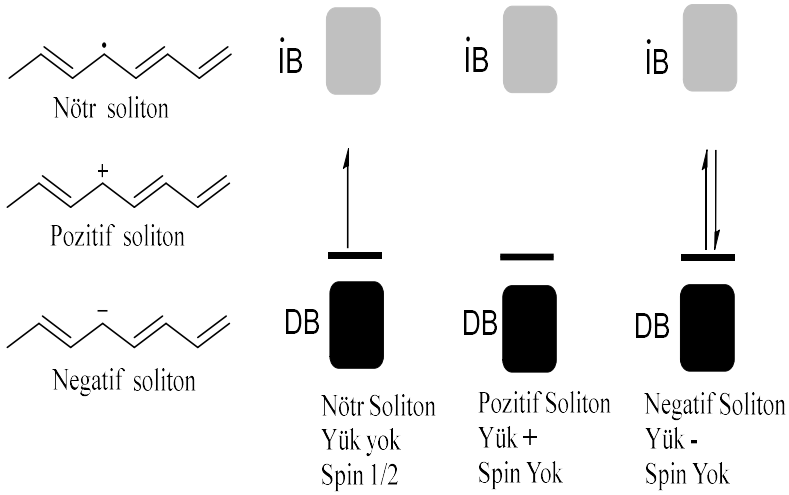
- Gaz fazında doplama
- Çözelti fazında doplama
- Elektrokimyasal doplama
- Kendiliğinden olan doplama
- Radyasyon ile doplama
- İyon değişimi ile doplama

Bunların ilk üçü düşük maliyeti ve kolaylığı nedeniyle daha sık kullanılmaktadır. Gaz halinde doplama sürecinde polimer vakum altında dopant buharlarına maruz bırakılır. Çözeltide doplama bütün doplama ürünlerinin çözündüğü çözücünün kullanımıyla yapılmaktadır. Polimerin doplanması polimer zincirinde soliton, polaron ya da bipolaron oluşumuna neden olur. X-ışınları kırınımı analizleri (XRD) ve Rahman spektroskopisi verilerine bakılarak, doplama işlemi esnasında polisetilen zincirinden elektron çekildiğinde C-C bağlarının kısaldığı, elektron yoğunluğu artırıldığında ise bağların uzadığı sonucuna ulaşılmıştır (Ateş Güvel, E, 2015 a). Doplama işlemi esnasında polimer zinciri üzerinde meydana gelen bölgesel bozunmalar, lokalize olmuş elektronik enerji düzeyleri oluştururlar. Bant aralığından daha küçük olan bu enerji düzeyleri polimerdeki yük iletimi için yeni yapılar oluştururlar (Kumar & Sharma, 1998).

2. 3. 5. 1. Yük Taşıyıcı Yapılar Polaron, Bipolaron ve Soliton

İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik davranışını sadece bant teorisi tek başına açıklamak için yeterli değildir. İletkenlik mekanizmasının daha iyi kavrayabilmek için

soliton, polaron ve bipolaron kavramlarının da bilinmesi gerekmektedir (Kanatzidis, 1990). Polimerin doplanması ile polimer ana zinciri yapısında radikaller, katyonlar ve anyonlar gibi yük taşıyıcı yapılar oluşur. Oluşan soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri çizelge 2.2. ve şekil 2.12' de gösterilmektedir.

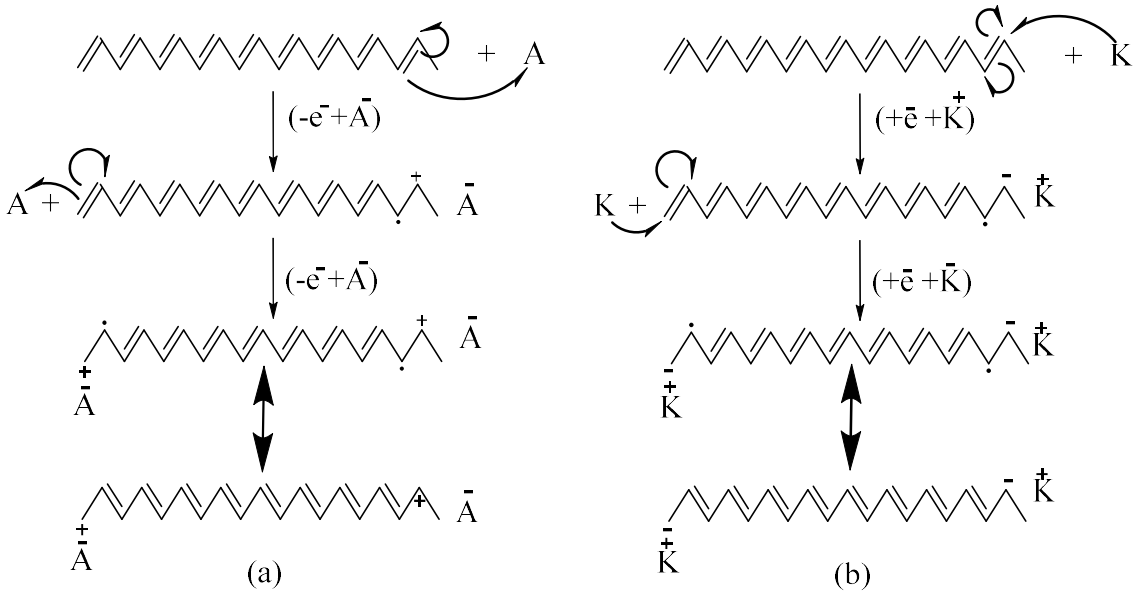


Şekil 2. 12. Nötr soliton, negatif soliton ve pozitif soliton özellikleri

Çizelge 2. 2. Soliton, polaron ve bipolaron özellikleri

Kusurlu yapı	**Spin**	**Yük**
Soliton	1/2	0
Soliton	0	+e veya -e
Polaron	1/2	+e veya -e
Bipolaron	0	+2e veya -2e

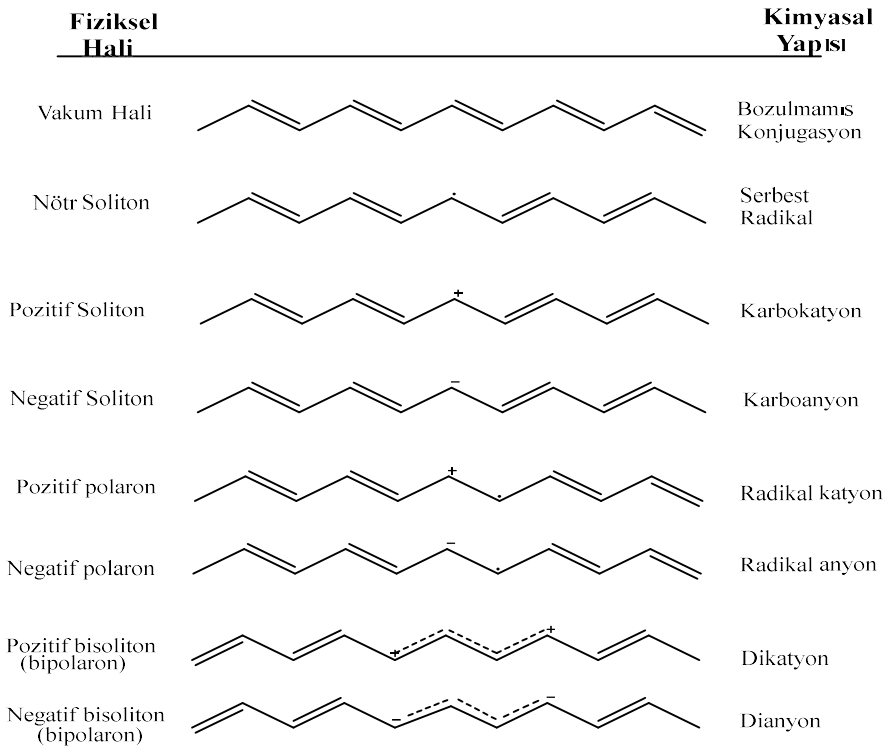
İletken polimerlere, hem p- tipi hemde n-tipi doplama uygulanabilmektedir. Poliasetilen polimerine bir yükseltgen (A) uygulandığında, dopant polimer zinciri yükseltgerken kendiside indirgenir, ana zincirde katyon veya katyonlar oluşturur. Doplama prosesi esnasında dopantın indirgenmesi ile oluşan anyonlar eş zamanlı olarak polimer zincirleri arasına yerleşir. Polimer zincirindeki karbokatyonlar dopantın anyonları ile dengelenir. Zinciri üzerinde hareketli polikarbonyum katyonları oluşması ile poliasetilen p-tipi iletkenlik özeliği kazanır. Doplama işlemi şekil 2.13'te gösterilmektedir.



Şekil 2. 13. Poliasetilende p-tipi doplama (a), n-tipi doplama (b)

p- tipi doplama işleninin başlangıcında nötr poliasetilen zincirinin π- sisteminden bir elekronun yükseltgen dopant geçmesi ile radikal katyon oluşur. Aynı şekilde polimer zincirinden ikinci bir elektronun uzaklaşması ile ikinci radikal katyon oluşur. Bir sonraki adımda radikal katyonlar birleşerek yeni bir π bağı ve spinsiz dikatyon oluşur. Yükseltgenme aynı şekilde ilerlediğinde spinsiz yük taşıyan pozitif solitonlar oluşur (Şekil 2. 13 a). Solitonlar arası sınır bölgeler, solitonları birbirlerinden ayırır.

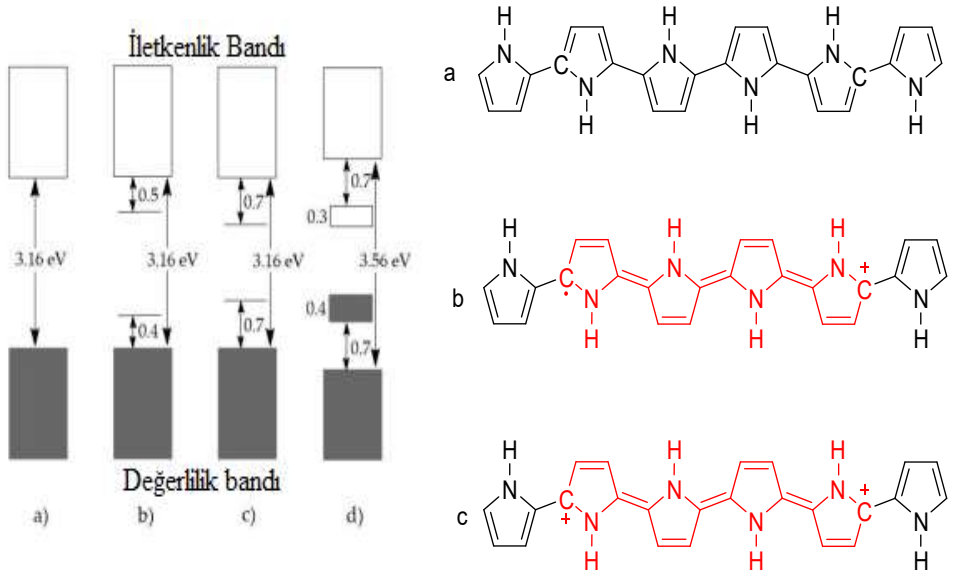
n- tipi doplama işleninin başlangıcında da nötr poliasetilen zincirinin π- sistemi üzerine indirgen dopantın bir elekronun aktarılması ile bir radikal anyon oluşur. Polimer zincirde indirgenmek ikinci bir radikal anyon oluşumu ile devam eder. Bir sonraki adımda radikal anyonlar birleşerek yeni bir π bağı ve spinsiz dianyon oluşur. Eş zamanlı olarak dopantın yükseltgenmesi ile belirli miktarda katyon oluşur. Oluşan katyonlar polimer zinciri arasına hareket ederek polimerin net yükünü dengeler. Bunun sonucu olarak negatif yüklü spinsiz solitonlar oluşur (Şekil 2.13 b).



Şekil 2. 14. Konjuge bir polimer üzerindeki bozunmaların yapıları ve isimleri

Hetero atoma sahip aromatik bileşiklerde faklı yük yapıları meydana gelmektedir. Örneğin polipirolün π-konjuge sisteminden bir elektron uzaklaştırıldığında polaron olarak bilinen radikal karbokatyon oluşur (Şekil 2.15b). Oluşan polaron aromatik polimer zinciri içinde kinon tipi bağ dizilişine sahip bir bölge oluşturur. Polimer zincirinden bir elektronun daha uzaklaşmasının ardından tekrar polaron yada spinsiz bir bipolaron oluşabilmektedir. Polaron spinsiz yapıyı aromatik bölgeden ayıran dikatyon özelliği göstermektedir.

Son zamanlarda sentezlenen polimerlerin hiç birisi, trans poliasetilenin yüzeyindeki bozunmayı göstermez. Bu nedenle bu yeni materyallerin yük taşıyıcı türleri soliton değil, polaron ve belki de bipolarondur (Şekil 2. 14). Manyetik ve spektroskopik veriler, orta seviyede doplanmış polipirollerde baskın oluşan türün bipolaron olduğunu açığa çıkartıştır (Scott, Pfluger, Krounbi & Street, 1983; Scott, Bredas, Yakushi, Pfluger & Street, 1984). Daha sonraki birçok çalışma konjuge polimer doplandığında en çok karşılaşılan türün bipolaron olduğunu göstermektedir. Şekil 2.15'te polipiroldeki polaron ve bipolaron yapıları aynı zamanda band yapılarıda görülmektedir (Le, Kim & Yoon, 2017).

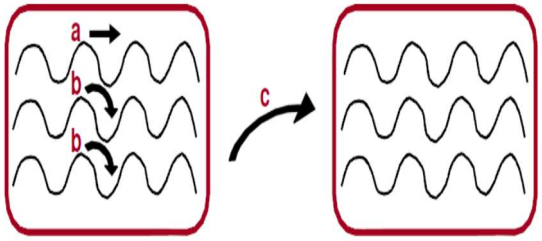


Şekil 2. 15. Nötr(a), polaron (b), bipolaron (c), tamamen doplanmış polipirolün (d) kimyasal ve bant yapısı

2. 3. 5. 2. Hoping Süreci

İletken polimerlerdeki zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğer bir moleküle yük taşıyıcıların hareketi hopping süreci ile açıklanmaktadır. Konjuge polimerlerin iletkenliğinin temel olarak yük taşıyıcıların hareket edebilme yetenekleri ile orantılı olduğu ifade edilmektedir. Şekil 2.16'da iletken polimerler amorf ve kristal bölgelerin birleşimi ile oluşan düzensiz bir yapıda olduklarından dolayı polimerde yük transferi üç şekilde gerçekleşmektedir (Wang, Scherr, MacDiarmid, Epstein, 1992)

- Kristal yapıdaki zincir üzerindeki elektriksel yükün hareketi
- Kristal yapıdaki zincirden diğer bir zincire elektriksel yükün haraketi
- Amorf yapıdaki zincirden diğer bir zincire elektriksel yükün haraketi



Şekil 2. 16. Kristal zincir üzerinde yükün taşınması (a), kristal zincirler arasında yükün taşınması(b), amorf partiküller arasında yükün taşınması (c)

2. 4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler pek çok farklı metotla sentezlenmektedirler. İyonomerik polimerlerin haricindeki iletken polimerler, standart polimerizasyon yöntemlerinin yanında polikondensasyon tekiniği, metal katalizli polimerizasyon teknikleri ayrıca da Witting, Horner ve Grignard reaksiyonlarının kullanıldığı bilimsel sentez yollarını içeren metodlarla da sentezlenebilirler.

Ayrıca aşağıdaki yöntemlerden biri ile de konjuge iletken polimerler sentezlenebilir.

- Kimyasal Polimerizasyon
- Elektrokimyasal Polimerizasyon
- Fotokimyasal Polimerizasyon
- Enzimatik Polimerizasyon
- Buhar Fazı Polimerizasyonu
- Konsatre Emülsiyon Polimerizasyonu
- Plazma Polimerizasyonu
- Metatez Polimerizasyonu
- Piroliz
- Katı-Hal Polimerizasyonu
- Teplate Tekniği İle Polimerizasyon
- Diğer Yöntemler

2. 4. 1. Kimyasal Polimerizasyon

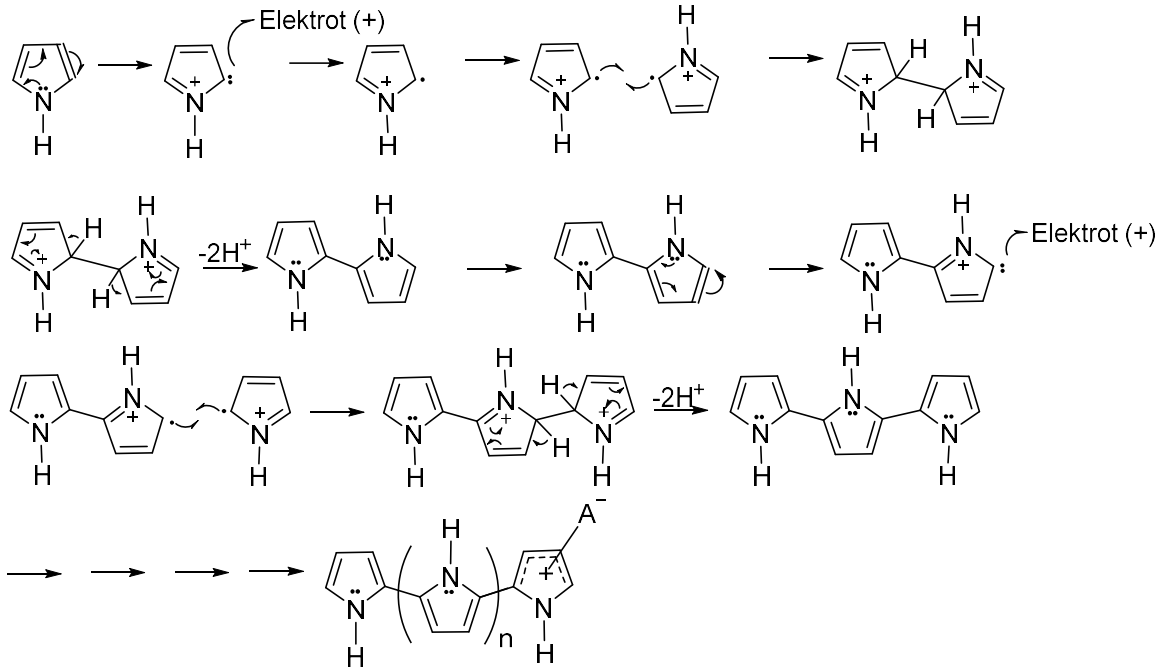
Kimyasal Polimerizasyon, bahsedilen tüm yöntemler arasında geniş ölçekli iletken polimer sentezi için en kullanışlı metottur. Elektrot kullanmaksızın polimerizasyon gerçekleştirilir. Düşük maliyetli, basit ve uygulanması kolay olması sebebiyle en çok kullanılan metottur (Okada, Ogata & Ueda, 1996). Kimyasal sentez ile elde edilen polimerlerin iletkenliği pek çok parametreye bağlıdır. Polimerin iletkenliğini etkileyen başlıca parametrelerin başında yükseltgen/monomer oranı, yükseltgen ve dopantın yapısı, çözücü seçimi, reaksiyon süresi ve ayrıca reaksiyon sıcaklığı gelmektedir.

Kimyasal polimerizasyon tekiği ile pirol polimerleştirilmesi ile sensörler (Chethan, Prakash, Ravikiran, Vijayakumari & Thomas, 2019), elektroaktif hidrojeller (Kashi, Baghbani, Moztarzadeh, Mobasheri, Kowsari, 2018) sentezlenmiştir. Pirol, furan ve tiyofen ile modifiye edilmiş polimerler ile fenol gibi aromatik bileşiklerin adsorpsiyonu ve potansiyel gaz adsorpsiyon uygulamaları yapılmış (Wang, Ou, Huang, 2018) ve yüksek performanslı güneş hücreleri üretilmiştir (Shahida vd., 2019). Kimyasal polimerizasyon tekniği günümüzde hala popülerliğini sürdürmektedir.

2. 4. 2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon genelde üç noktalı prob konfigürasyonuna uyumlu tek veya çift elektrokimyasal hücre kabında monomer ve destek elektrolit uygun çözücü ile çözülür. Elektrokimyasal polimerizasyon basit bir teknik olmasının yanı sıra kendiliğinden doplanmış iletken polimer sentezlenebildiği için bilim dünyasında büyük ilgi uyandırmıştır. Bununla birlikte elektrokimyasal polimerizasyon işlemi geniş aralıkta anyonun ve katyonun dopant olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. Arzu edilen kalınlığa ve geometriye sahip iletken polimerler sentezlenebilir. PPy, PAn, PTy ve polimerik kompozit malzemeler gibi pek çok farklı iletken polimerler üretilebilmektedir (Kumar & Sharma,1998). Elektrokimyasal polimerizasyon çalışmalarında en çok kullanılan monomerlerden birisi de piroldur. Bu metodun bir avantajıda pirol monomerinin asetonitril ve su ortamında farklı dopantlarla sentezine olanak sağlamasıdır. Elde edilen bu polimerlerin mekanik ve kimyasal dayanımı yüksek olması ile birlikte yüksek bir iletkenliğe sahiptirler. Şekil 2.17'de pirolün dopant varlığında elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması görülmektedir (Diaz vd., 1979).

Elektrokimyasal oksidasyon ile üretilen polimerlerde çözünürlük özellikleri yoktur ve bu yüzden elektriksel iletkenler gibi genel kullanıma uygun değildirler. Buna ek olarak yan zincir reaksiyonları her zaman kontrol edilemez. Polipirol örneğinde olduğu gibi 2-5 konumundan bağlanma baskındır. Fakat 3-4 konumundan olan bağlanma ihmal edilecek boyutta değildir (Bargon, Mohmand & Waltman, 1983).



Şekil 2.17. Polipirolün elektrokimyasal sentezi

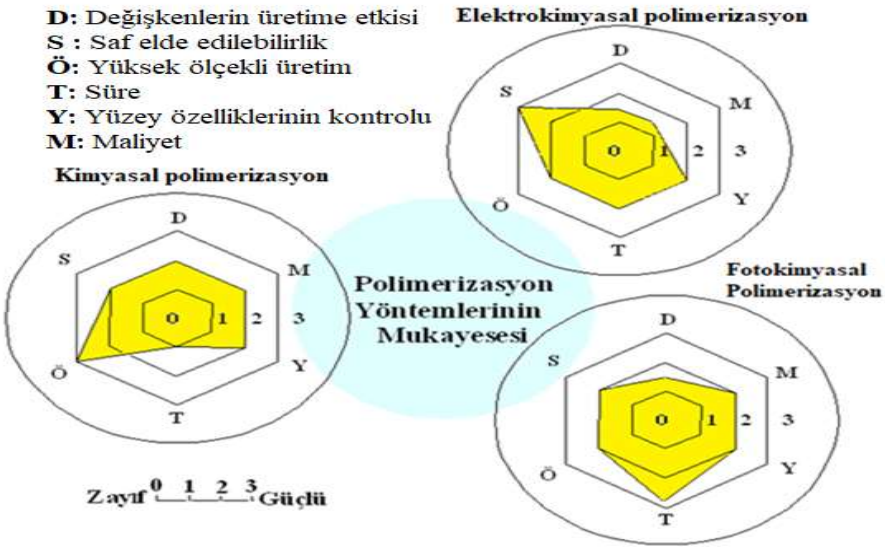
Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme en çok kullanılan yöntemlerdir. Çizelge 2.3'te iki yöntem kıyaslanmıştır (Guimard vd., 2007).

Çizelge 2. 3. Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyonun avantajları / dezavantajları

Polimerleştirme Tekniği	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Kimyasal Polimerizasyon Tekniği	• Büyük Ölçekli Üretim • Üretim sonrası kovalent modifikasyon imkânı • Düşük maliyetli bir yöntem • Polimer iskeletinde modifikasyon imkanı	• İnce film elde edilemez • Daha karmaşık sentez
Elektrokimyasal Polimerizasyon Tekniği	• İnce film elde etme imkânı • Sentez kolaylığı • Polimer yapısına molekül hapsetme • Eş zamanlı doplama	• Filmlerin elektrot yüzeyinden uzaklaştırması zordur • Üretim sonrası kovalent modifikasyon zordur

2. 4. 3. Fotokimyasal polimerizasyon

Fotokimyasal polimerizasyon metodunun temel prensibinde fotonlar, monomerin fotokimyasal oksidasyonunu başlatacak olan foto başlatıcıların aktive edilmesinde kullanılırlar (Kumar & Sharma, 1998). Fotokimyasal polimerizasyon tekniği ile iletken polimer üretiminde farklı foto aktiviteye sahip metal tuzları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Pirolün, tris(2,2`-bipiridin rutenyum(II) $-$ Ru$(bpy)_3^{+2}$ foto başlatıcısı kullanılarak polimeriazsyonu etkili şekilde gerçekleştirildiği rapor edilmiştir (Segawa, Shimidzu & Honda, 1989). Benzer şekilde 150 W lamba ışığı altında Cu$(dpp)_3^{+2}$(dpp:2,9-difenil-1,10-phenanthrolin) başlatıcısı kullanılarak polipiroller sentezlenmiştir (Kern & Sauvage, 1989). Son zamanlarda U.V ışık altında sadece nitrat iyonları varlığında polianilinin fotokiyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Barros, Areias & Azevedo, 2010). Bu metodun en önemli avantajlarından biriside ışınlanma süresine bağlı olarak farklı iletkenliğe sahip iletken polimerler sentezlenebilir. Ayrıca seramik, tekstil, kâğıt, plastik ve tahta gibi geniş yüzeylere pürüzsüz ve zahmetsizce iletken polimerle kaplanmasına olanak sağlar (Ohnishi, Naruse, Yoshimoto, Kimura & Natsume, 1999). Şekil 2. 18 de ise kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve fotokimyasal polimerizasyon yöntemleri karşılaştırılmıştır (Agobi, Louiz, Magu & Dass, 2019).

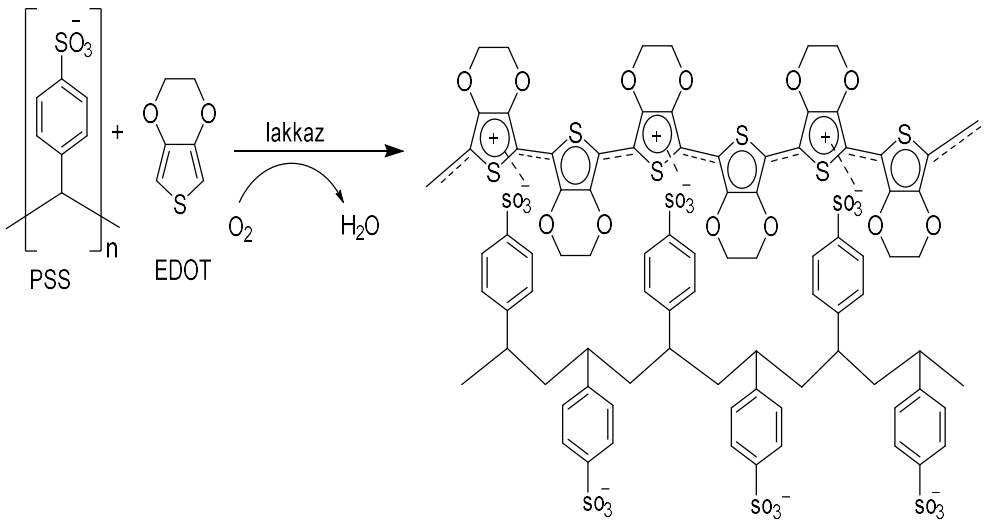


Şekil 2. 18. Kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve fotokimyasal polimerizasyon yöntemleri karşılaştırılması

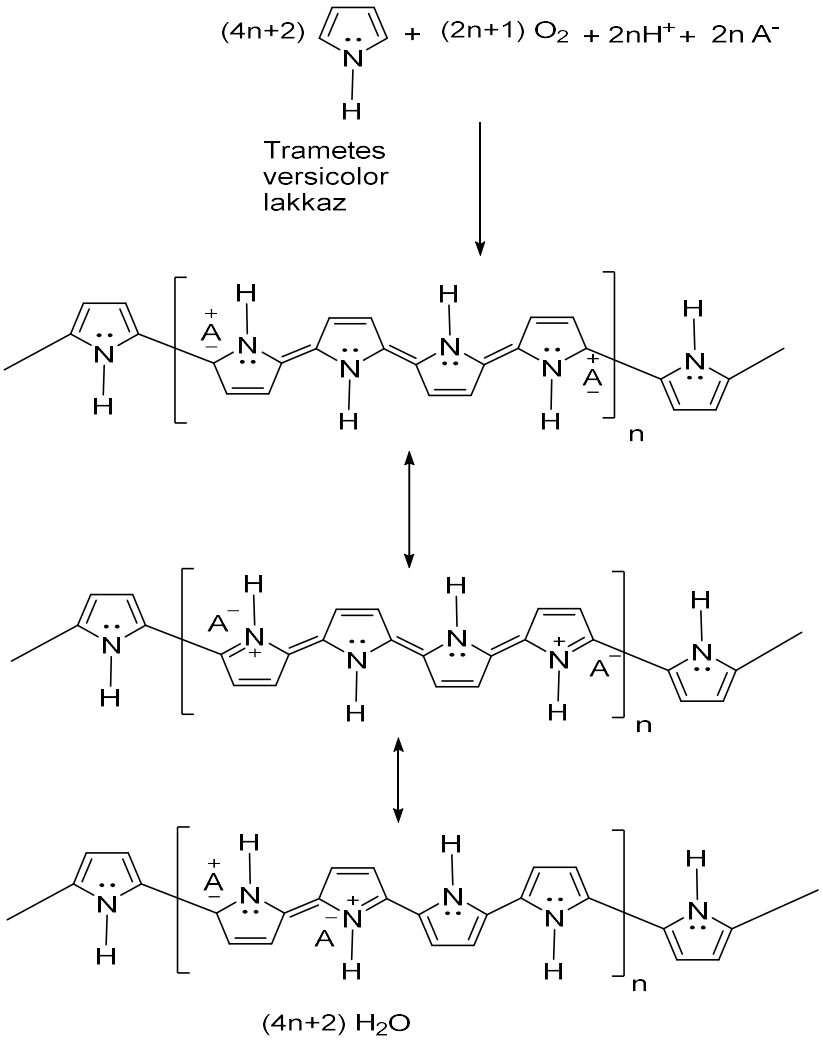
2. 4. 4. Enzimatik polimerizasyon

Enzimatik polimerizasyon, iletken polimer sentezi için gelişime açık yeni bir yöntemdir. Kimyasal polimerizasyon tekniğine göre daha az oranda oksidanta gereksinim duyar. Kimyasal oksidasyonda indirgenme sonrası oluşan türlerin yeniden değerlendirilememesi çevre kirliliği yaratırken enzimatik reaksiyonda böyle bir durum söz konusu değildir. İlaveten monomerlerin yükseltgenmesi ile insan sağlığına zararlı yan ürünler oluşabilmektedir (Otrokhov vd, 2013). Özellikle iletken polimerlerin biyomedikal uygulamalarında Zn, Al, Sn veya Ge organometalik katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Ayrıca elektrokimyasal polimerizasyonda olduğu gibi pahalı eletrotlar kullanılması gerekmez ve bu metotta elde edilen polimerin kullanılan elektronun yüzey alanı ile sınırlı olması önemli avantajdır. Enzimatik polimerizasyon uygun pH aralığında ve oda sıcaklığında, doğal katalizörler ile düşük maliyetli iletken polimer sentezlenmesine olanak sağlamaktadır (Lee vd., 2019)

Şekil 2.19' da EDOT monomerinin ve şekil 2.20'de pirol monomerinin enzim katalizli polimerizasyonları görülmektedir



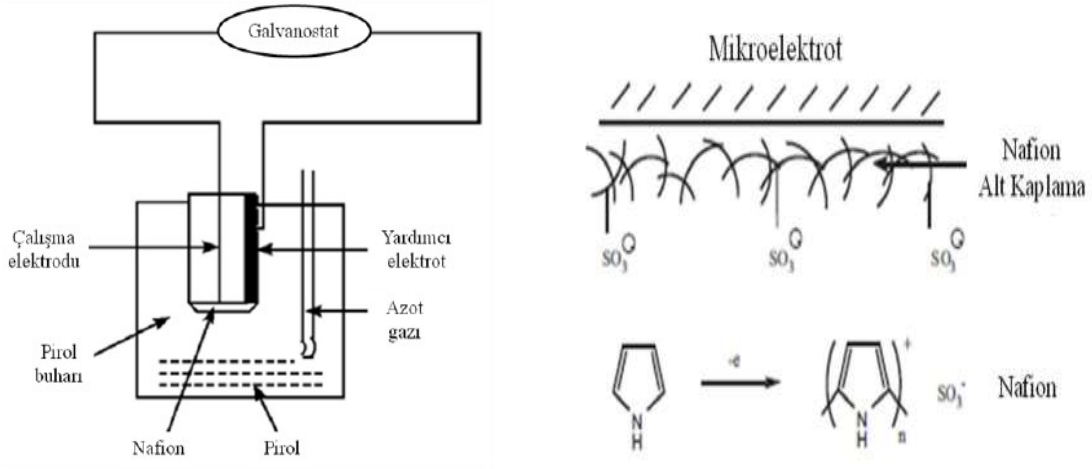
Şekil 2.19. PSS tamplate varlığında EDOT lakkaz katalizli polimerizasyon gösterimi (Vasil'eva vd., 2018)



Şekil 2. 20. O_2 ve Tv Lakkaz katalizörlüğünde pirolün polimerizasyonunun stokiyometrik eşitliği

2. 4. 5. Buhar fazı polimerizasyonu

Buhar fazı polimerizasyonu (VPP) tekniğinde, yükseltgen kaplanmış veya kendisi monomerleri yükseltgeyebilecek (elektrot gibi) bir yüzey üzerine monomer buhar fazında gönderilir. Şekil 2.21. a'da görüldüğü gibi polimerizasyon reaksiyonu, monomer buharı ve yükseltgen ara yüzeyinde meydana gelir (Lawal & Wallace, 2008). VPP, kimyasal buhar fazı polimerizasyonu ya da elektrokimyasal buhar fazı polimerizasyonuda olabilir.



(a) (b)

Şekil 2. 21. Buhar fazı polimerleşme hücresi(a), polimerizasyon esnasında pirole polielektrolitin katılması (b)

Farklı substuratların üzerine ince ve yüksek iletkenliğe sahip düzgün polimer tabakaları, CVPP tekniği ile çözücü kullanımına gerek kalmadan kaplanabilir. Stussi ve diğerleri, yaptıkları çalışmalarda, yalıtkan substrat üzerine istenilen şekil ve incelikte, düzgün polimer filmi kaplanmasına olanak sağlayan yenilikçi metot geliştirdiklerini bildirmişlerdir (Stussi, Stella & DeRossi, 1997). Buhar fazı biriktirme işleminin diğer iletken polimer biriktirme metotlarına göre bazı avantajları vardır. Çözücü kullanmak yerine biriktirme işlemi monomerin buharlaştırılması ile gerçekleştirildiğinden dolayı çözücünün ortamdaki parçacıkları taşıma özelliğinden kaynaklanan tanecik yığılması (agglomeration) denilen olay gerçekleşmez. Birçok polimerin yetersiz iletkenliğe sahip olmasından dolayı elektronik cihazlarda kullanım alanı kısıtlıdır. Ancak VPP yöntemi ile bu zorluğu aşacak çalışmalar yoğun olarak sürdürülmektedir. VPP tekniği ile yüksek iletkenliğe sahip, çözücü kullanılmadığı için neredeyse tanecik yığılması hiç olmayan polimerler sentezlenmiştir. Tanecik yığılması olmadığı için VPP tekniği temiz ince bir film aynı zamanda çok pürüzsüz yüzeyler elde edilmesine mümkün kılan yöntemlerden birisidir (Winther-Jensen, West, 2004).

Dekstrant sülfat, kondroitin, heparin ve Nafion gibi fonksiyonel polielektrolitler aynı zamanda dopant gibi davranırlar. Polimerin yapısına dahil olup doğal biyolojik aktivitelerinide korurlar (Adeloju & Wallace, 1996). Ayrıca Nafion (perflorlanmış sülfonat)

ve diğer polielektrolitler de hem çözelti polimerizasyonunda hemde VPP'da dopant olarak da davranırlar (Lawal & Wallace, 2008; Lawal& Wallace, 2011; Adeloju,&Lawal, 2011).

2. 4. 6. Konsantre Emülsiyon polimerizasyonu

Konsantre emülsiyon polimerizasyonu, mikron altı parçacıkların sentezini mümkün kıldığı için akademik ve sanayi çevreleri tarafından ilgi ile takip edilen bir konu başlığıdır. Konsantre emülsiyon polimerizasyon yönteminde, ana mekanizma radikal polimerizasyon mekanizması ile aynıdır. Heterojen sistem içinde başlatıcı reaktifin bozunması ile oluşan radikaller monomer ile reaksiyona girer. Bu metotta ilk olarak yüzey aktif kimyasalı, sulu çözeltide miselleri oluşturur. Hem suda hem de yağda çözünebilen başlatıcı radikallerin oluşumu ile polimerizasyon reaksiyonu başlar. Reaksiyon sonunda lateks, sentetik lateks veya polimer dispersiyonları elde edilir. Ürünler hem monomerde hem de çözücüde çözünebilirler (Yamak, 2013; Kumar, Singh & Yadav, 2015). Geleneksel emülisyon polimerleşmesinin aksine, konsantre emülisyon polimerleşmesinde dispersiyon fazının toplam hacme oranı daha fazladır. Bu oran 0,74 ten başlayıp 0,99 a kadar ulaşmaktadır (Ruckenstein & Hong, 1994).

Genellikle reaksiyonlar sulu çözeltilerde gerçekleştirildiği için çevre dostu bir yöntemdir. Bu yöntemde monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, çözücü ve reaksiyon sıcaklığı gibi değişkenler emülsiye polimerlerin özelliklerini etkiler (Kumar, 2015). 2001 yılındaki yapılan bir çalışmada, su fazı konsatrasyonunun, konsatre emilüsyon polimerizasyonu ile sentezlenen PANI nin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Su fazının %20-%30 fraksiyonlarda en iletken polimerler sentezlendiği rapor edilmiştir (Pan, Chen, Huang & Huang 2001).

2. 4. 7. Plazma polimerizasyonu

İletken polimer yüksek reaktiviteye sahip konjuge π- bağlarından oluşmasından dolay çevresel kararlılıkları düşük, esneklikleri ve ışık geçirgenlikleri sınırlıdır. Bu sınırlı özellikleri geliştirilmesinde en çok dikkat çeken metotlardan bir tanesi de Plazma polimerizasyonudur. Bu metotta seçilen gaz ve başlatıcılara alternatif elektrik alanı uygulanması ile plazma hali olarak tanımlanan yüksek enerji halinde, gaz iyonları, moleküller ve

radikaller oluşturulur. Plazma ve monomerin çarpışması ile monomer aktifleşir ve polimerizasyon başlar (Dams, Vangeneugden, Vanderzande, 2013). Plazma polimerizasyonu metodu ile substrat özellikleri ve geçirgenliği korunurken substurat yüzeyinin modifikasyonu mümkündür. Ayrıca plazma polimerizasyonu ile ultra ince, boşluksuz iyi birleşmiş filmler kolayca üretilebilir (Ogumi, Uchimoto, Takehara, ,1989).

Plazma polimerizasyon kuru bir metottur çözücü gerektirmez. Bir yüzeyin ne kadar pürüzlü olması fark etmeksizin her hangi yüzey polimer ile kaplanabilir (Liu, Goeckner, Walker, 2017). Sentezlenen iletken polimerin özellikleri basınç, sıcaklık, gaz akış hızı veya elektriksel alan kuvveti ayarlanarak belirlenebilir (Friedrich, 2011). Ancak elektron, radikal ve iyon gibi pek çok farklı türün bir arada bulunmasından dolayı bu türler arasında istenmeyen bağlanmalar olması bir dezavantajdır. Sonuç olarak, plazmaya maruz kaldıktan sonra yüzeyin kesin kimyasal yapısını tahmin etmek oldukça güçtür (Friend & Giles, 1984). Pek çok monomerin plazma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi üzerine çalışmaları hala devam etmektedir (Groenewoud, Engbers, Terlingen, Wormeester, Feijen, 2000; Dams, Vangeneugden & Vanderzande, 2006).

2. 4. 8. Metatez polimerizasyonu

Metatez, iki bileşiğin birer parçasının kendi aralarında kimyasal reaksiyona girerek yeni iki bileşik oluşturdukları kimyasal bir reaksiyondur. Metatez polimerizasyon yönteminde, bu tanıma uygun reaksiyonlarla polimerler elde edilir. Bu yöntemde, monomerin yapısındaki çift bağlar değişmeden, sentezlenen polimerde yapılarını koruyarak kalırlar. Bu yönü ile metatez polimerizasyonu diğer metotlardan ayrılmaktadır. Metatez polimerizasyonu, Ziegler-Natta polimerizasyonunun bir alt koludur. Her iki reaksiyonda da çoğunlukla organometalik bileşikler veya geçiş metal bileşikleri gibi çok benzer veya aynı katalzörler kullanılmaktadır(Kumar & Sharma 1998). Literatürde farklı metatez polimerizasyon uygulamaları mevcuttur ve bunlardan en popüler olanlarından bir iki tanesi halka açılma matatez polimerizasyonu (ROMP) ve halka kapanma metatez polimerizasyonudur (RCMP). Metatez polimerizasyonu ile asetilen temelli konjuge polimerler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu yöntemle yüksek molekül ağırlığına ve çözünürlüğe sahip poliasetilen temelli polimerleri başarılı şekilde sentezlemişlerdir (Masuda, Abdul Karim, Nomura, 2000).

2. 4. 9. Piroliz

Piroliz, muhtemelen iletken polimerler sentezlemek için kullanılan en eski yaklaşımlardan biridir. Isı etkisinde, polimerin yapısında heteroatomlar uzaklaşır bunula birlikte genişlemiş aromatik yapılar oluşur. Piroliz işlemi sırasında şartlara bağlı olarak polimerin hidroliz olması sonucunda lifli yapıda, toz veya film polimerler elde etmek mümkündür (Kumar & Sharma 1998).

2. 4. 10. Katı hal polimerizasyonu

Katı hal polimerizasyonu, monomerin fonksiyonel gruplarının oksijen bulunmayan ortamda ısı veya ışık etkisiyle reaksiyona girecek kadar hareketlendirmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem, basıncı kontrol etmek ve yan ürünleri gidermek için vakumla veya inert bir gazın geçirilmesiyle gerçekleştirilir (Vouyiouka, Karakatsani, Papaspyrides, 2005). Katı hal polimerizasyonu ile üretilen malzemelerin çoğu gelişmiş özelliklere sahiptir, çünkü diğer yan reaksiyonlar düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle azaltılabilir hatta önlenebilir. Polimerin reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri sıcaklık, basınç ve yan ürünlerin difüzyonunu kontrol ederek ayarlanabilir. Polimerin fiziksel özelliklerini geliştirmek için en çok kullanılan metot eriyik polimerizasyonundan sonra polimerin üflemeli enjeksiyon ile kalıplanması ile yapılır (Staiti & Lufrano, 2005.). Pek çok araştırmacı iletken polimerlerini katı hal polimerizasyonu ile hazırlamaktadır. Katı hal polimerizasyon tekniği ile elde edilen PANI HCl, H_2SO_4 ve H_3PO_4 gibi asitlerle doplanarak yapısal ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır (Abdiryim, Xiao-Gang, Jamal, 2005). Bir başka çalışmada polimerlerin kristal yapısının, polimerin iletkenlik ve optik özelliklerine etkisi araştırılmıştır ve polimerin kristal yapısının direk iletkenlik üzerine etkili olduğu gözlenmiştir (Kim vd., 2012). Bir diğer çalışmada Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve poli(3,4-etilenditiyotiyofen) (PEDTT) katı hal polimerizasyonu ile hem vakum altında hem de hava atmosferi altında sentezlenmiş ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir (Chen, Xu, Kong, Lu, Duan, 2011).

2. 4. 11. Template (Şablon) tekniği ile polimerizasyon

Basit vinil monomerlerin polimerizasyonu için "kopya" polimerizasyonu terimi ilk olarak 1954'te Szwarc tarafından kullanılmış ve daha sonra "matris" veya "şablon" polimerizasyonu olarak Bamford tarafından 1979'da yeniden adlandırılmıştır (Szwarc, 1954; Bamford, Haward, 1979). Günümüzde Template tekniği, nano yapılı materyallerin

hazırlanmasını temel alan bir yaklaşımdır. Nanomateryallerin sentezi için template olarak kullanılacak nanozarların içindeki gözenekler şablon olarak işlev görür. Bu sayede homojen çapta, tek tip nanosilindirik malzemeler elde edilir. Nanomateryaller bu yöntemde soft template veya hard template olmak üzere iki yoldan elde edilebilirler. Hard template yönteminde polimerik mebranlar yada gözenekli alümina kullanılmaktadır (Li, Lu, Li, 2002). Kalıp olarak kullanılan materyaller organik çözücü, kuvetli asit, kuvvetli baz veya yüksek sıcaklık uygulanarak uzaklaştırılır. Bu işlemler çevre kirliliğine sebep olmanın yanında üretilmek istenen materyalin yapısını bozabilir. Aynı zamanda üretim maliyetini artırır. Soft template yönteminde bir kalıp materyal olmaksızın istenilen mikro/nano tüpler sentezlenir. Bu yöntemde yüzey aktif miselller, organik asitler, sıvı kristaller veya ters mikro emülsiyonlar kullanılarak istenilen materyaller sentezlenir. Soft template tekniği üretilen polimerlerin, tüpler halinde büyümesine olanak sağlar ve templeytin uzaklaşmasına gerek olmayabilir. Fakat bu teknikte kullanılan kalıpların yumuşak olmasından dolayı üretilen nanotüplerin farklı şekillere sahip olabilir. Bu uniform yapıyı bozan istenmeyen bir sonuçtur. Bir diğer olumsuzluk ise kullanılacak template sistemleri çeşitliliğinin sınırlı olmasıdır. 2013 yılında yapılan bir çalışmada soft template tekniği ile düzgün yapılı PPy'leri başarılı şekilde sentezlediklerini ileri sürülmüştür (Li, Li, Liu & Yao, 2013.)

2. 4. 12. Diğer yöntemler

İletken polimer sentezinde kullanılan diğer teknikler polimer–metal kompleks hazırlama, zincir büyüme polimerleşmesi ve basamaklı polimerleşmedir. Fakat bu yöntemler uzun süren meşakkatli işlemler ve pahalı kimyasallar kullanımını içermektedirler (Kumar & Sharma, 1998).

2. 5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler konusu üzerine yapılan çalışmaların en temel amacı elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın olan, gelişmiş mekaniksel ve termal özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay işlenebilen malzemeler üretebilmektir. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojide pek çok uygulama alanına sahiptirler.

İletken polimerlerin kullanım alanları iki ana gruba ayrılmaktadır. İlk grupta temel olarak polimerin iletkenlik özelliklerinden yararlanılmaktadır. İkinci grupta ise polimerin

elektroaktif özelliklerinin kullanımı öne çıkmaktadır. Bu kullanım alanları aşağıda çizelge 2. 4'te gösterilmektedir.

Çizelge 2. 4. İletken polimerlerin iletkenliğine ve elektroaktivitesine göre kullanım alanları

İletkenliğine göre kullanım alanları	**Elektroaktivitesine göre kullanım alanları**
• Elektrostatik Materyaller • İletken yapıştırıcılar • Elektromanyetik kalkanlar • Baskılı devre kartları • Yapay sinirler • Antistatik kaplamalar • Termal sensörler • Piezoseramikler • Diyotlar ve transistörler • Uçak materyalleri	• Moleküler elektronik materyalleri • Elektriksel görüntüleme cihazları • Kimyasal, biyokimyasal ve ısıl sensörler • Şarj edilebilir piller ve katı elektrolitler • İlaç salınım sistemleri • Optik bilgisayarlar • İyon değiştirci mebranlar • Elektromekanik işlemciler • Akıllı yapılar

2. 5. 1. Şarj Edilebilir Piller

Günümüzde dünyanın enerji ihtiyacı her yıl %2,5 oranında artmaktadır. Enerjiye olan bu bağımlılık ve fosil yakıtların kullanımına bağlı çevresel sorunlar araştırmacıları yüksek verimliliğe sahip güvenilir enerji kaynakları araştırmaya sevk etmektedir. Tüm bu gereksinimler göz önüne alındığında daha verimli ve güvenilir elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının geliştirilmesinin önemi artmaktadır ve 2025 yılına gelindiğinde ise sarj edilebilir pil üretimi tüm dünyada yaklaşık 100 milyar dolarlık bir pazar büyüklüğü olacağı öngörülmektedir (Eshetu, Mecerrees, Forsyth, Zhang, Armand, 2019).

İletken polimerlerin dünya çapında ilgi uyandıran ilk uygulamalarından biriside düşük ağırlığa sahip pil uygulamalarıdır. Polipirol ve polianilinin anot olarak Li-Al alaşımının katot olarak kullanıldığı pil sistemlerinde diğer konjuge polimerlere göre daha

başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Ramakrishnan, 1997). Mg-S ve Poli(antrokinolinilsülfür)-Mg çift elektrotlu hücre düzeneğinde sahip piller üzerine (Bitenc vd., 2015; Bitenc vd., 2016), silikon (Si) anot veya lityum (Li) metal anot ve kükürt katotlu yüksek enerji yoğunluklu batarya uygulamalarında karşılaşılan güçlükler ve çözümünde supramoleküler kimya kavramlarını ile yeni bir bakış açısı ile çözüm yoları önerilmiştir (Kwon, Choi & Coşkun, 2019).

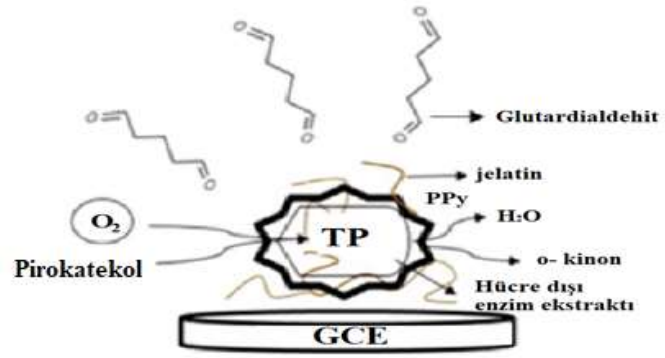
Yüksek kapasiteli pillerin üretimi için geçiş metal oksitleri, polianilin, politiyofen, polipirol gibi iletken polimerler ve onların nanokompositleri üzerine yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde kullandığımız pillerin gelişimine yaptıkları eş katkılardan dolayı Prof. Dr. John B. Goodenough, Prof. Dr. M. Stanley Whittingham ve Prof. Dr. Akira Yoshino 2019 yılı Nobel Kimya Ödülüne layık görüldüler (Nobel, 2019).

2. 5. 2. Kimyasal ve biyolojik Sensörler

Modern dünyada, nem sensörleri gibi akıllı teknik cihazlara olan talep her geçen gün artmaktadır. Medikal endüstrisinden, gıda üretimi ve depolanmasına, meteoroloji endüstrisinden, tarımsal üretime, kütüphaneler ve müzelerden, nükleer santraller kadar pek çok tesiste ekonomik ve güvenli üretim yapabilmenin yolu pek çok farklı parametrelerin kontrolünden geçmektedir (Chethan, Ravikiran, Vijayakumari, Rajprakash, Thomas, 2018; Chethan vd, 2019). Seramik, alümina ince filmler ve metal oksit gibi materyallerden üretilen endüstriyel nem sensörlerinin yüksek enerji tüketimi, cihazın karmaşık yapısı, yüksek çalışma sıcaklığı ve yüksek maliyet gibi dezavantajları bulunmaktadır (Fang, Futter, Markwitz, Kennedy, 2009; Fang vd, 2011). Bu dezavantajları aşmak için, basitçe üretilebilen, oda sıcaklığında çalışabilir, nem hassasiyeti yüksek olan iletken polimer temelli sensörler geliştirilmiştir (Kotresh vd, 2016; Feng, Sun, Wang, Sekre, Stetter, 1997; Ren vd., 2017; Ravikiran, Kotresh, Vijayakumari, Thomas, 2014). Tüm iletken polimerler arasında PPy, özel taşıma özellikleri, mükemmel işlenebilirliği, düşük maliyeti ve hafifliği nedeniyle elektronik cihazlar ve kimyasal sensörler gibi birçok alanda geniş uygulamalara sahiptir (Ramaprasad, Rao, 2010; Janata, Josowicz, 2003; Joulazadeh, Navarchian, 2014; Geng vd., 2007).

PPy / metal oksit bazlı nem sensörleri (Delin, Chang, Wu, 2013), PPy / çinko (II) oksit bazlı nem sensörleri (Najjar, Nematdoust, 2016; Shukla, Kushwaha, Shukla, Dubey, 2018); PPy / TiO_2 kompoziti (Su & Huang, 2007) ve PPy ve Tantal pentaoksit (Ta_2O_5) nem sensörleri (Chethan vd., 2019) üretilmiştir.

PPy ve PPy/ MnO_2 komposit sensör ile amonyak (Kulkarni, Navale, Navale, Stadler, Patil, 2019), PPy ince film temelli sensör ile laktik asit (Jaferi, Amini, 2018), PPy/Nmwcnt temelli sensör ile NO_2 gazı (Liu vd,. 2019), PPy/doğal kauçuk sensör ile doğrusal ve açısal gerginlik (Tjiahyono, Aw, Sejdic, 2012) ölçümlerini başarılı şekilde gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Şekil 2.22' de özetlenen çalışmada ise PPy-TP biyosensörünün biyolojik katmanların görülmektedir (Apetreia, Cârâc, Bahrim, Camurlu, 2019).



Şekil. 2. 22. PPy-TP biyosensörünün biyolojik katmanların dizaynı.

2. 5. 3. Korozyonu Önleyen Kaplamalar

İletken polimerlerin korozyonu önleyebileceklerini ilk defa MacDiarmid 1985 yılında öne sürmüştür. Aynı yıl DeBerry yayınladığı makalede iletken polimerler ile metallerin korozyona karşı etkili olduklarını belirtmiştir (DeBerry, 1985). İletken polimerin korozyonu metal ve polimerin birbirine temas ettiği arayüzde oluşan elektrik alanının, metalden yükseltgen bileşene doğru oluşabilecek elektron akışını önleyerek korozyonu tamamen önlediği veya azalttığı kabul edilmektedir. Polipirol, çeşitli metal yüzeylerinin korunması için önerilmiş olsa da (Gelling, West, Tallman, 2001; Ferreira, Aeiyach, Aaron, 1996) korozyon koruması üzerine yapılan araştırmaların büyük çoğunluğu, polianilinin (PANI) uygulamaları oluşturmaktadır. (Camalet, Lacroix, Aciyach, 1998; Sathiyanarayanan, Muthukrishnan, Venkatachari, 2006; Jeyaprabha, Sathiyanarayanan, Venkatachari, 2006).

2. 5. 4. Fotovoltaik Hücreler (Güneş Panelleri)

İletken polimerlerin optik ve yarı iletkenlik özelliklerine dayanan bir başka uygulama alanı güneş enerjisi çevirimini sağlayan güneş panellerinde kullanılmasıdır. Güneş panelleri güneşten gelen enerjiyi hareketli bir parça olmaksızın elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. Bu olayda güneş ışınlarının içerdiği her bir fotonun absorplanması ile bir uyarılma olur. Santa Barbara (Lee vd., 1993) ve Cambridge (Halls, Pichler, Friend, Moratti & Holmes 1996) çalışma grupları tarfından ilk defa ispat edilmiştir.

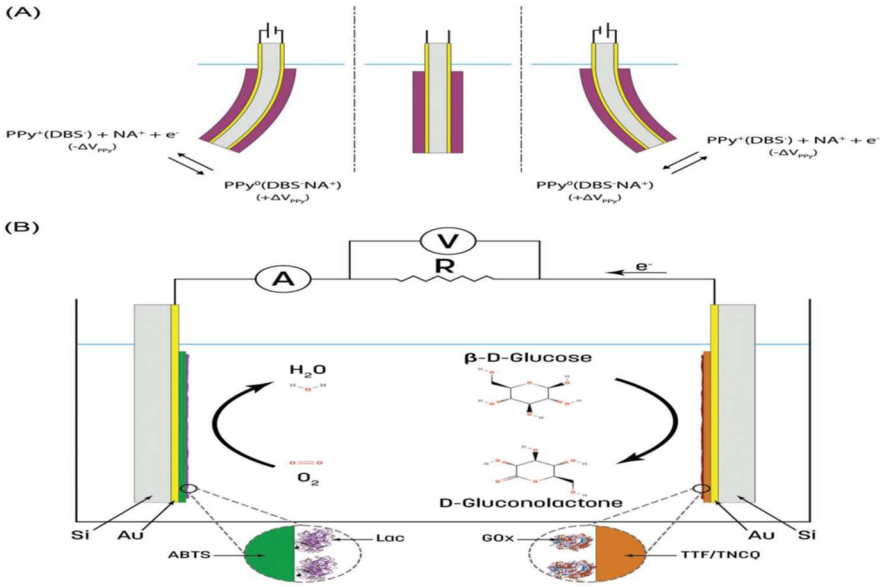
Fotovoltaik cihazlar, yenilenebilir enerji üretim teknolojileri içerisinde en önemlilerinden birine dönüşmektedir (Dudley, 2017). Silisyum temelli fotovoltaik modüller, göreceli yüksek üretim maliyetleri ve yüksek verimleri sayesinde yaygın olarak kullanılırlar (Shah, 1999; Brabec, 2004) diğer taraftan organik yarı iletkenlere dayalı fotovoltaik modüller (OPV) ise hafif, estetik ve ucuz oldukları için çekici bir alternatif olarak öne çıkmaktadır (Leo, 2016). Yakın zamanda bu alanda yapılmış olan çalışmada PEDOT:PSS ve Fullerene temelli (Patel vd., 2019), grafen tabanlı (Mahmoudi, Wang, Hahn, 2018) ve üç polimerin kullanıldığı kompozit temelli (Cui vd., 2019a; Cui vd., 2019b) güneş panelleri üretilmiştir

2. 5. 5. Yapay Dokular

Son yıllarda nanoteknolojideki hızlı gelişme ile birlikte elektroaktif yapay kasların performansını iyileştirmek için çeşitli nanoyapılar kullanılmaktadır (Liu vd., 2012; Kosidlo vd., 2013; Jeong vd, 2019; Yang vd., 2019). Nano ölçekteki malzemelerin özellikleri ile normal yapıdaki materyalin özellikleri birbirlerinden oldukça farklıdır (Wang, Wu., Hu, Guo, Ma, 2017; Ebadi, Fakhrali, Gharehaghaji, Mazinani, Ranaei-Siadat, 2016; Ebadi vd., 2015; Liao, Loh, Tian, Wang, Fane, 2018; Teodoro, Shimizu, Scagion, Correa, 2019). Elektroaktif nano lifli yapıların, son derece yüksek spesifik yüzey alanı ve gözenekliliği ve doğal kaslara benzerliği, yapay kaslar olarak kullanım için onları iyi bir seçenek haline getirir (Gu vd., 2009; Kwon, Yoo, Cho, 2013; Zhang vd., 2019; Asai, Okumura, Sakamoto, Nakane, 2019; Bar-Cohen, 2001; Bar-Cohen, Zhang, 2008). Doğal bir kas sisteminde, beyin tarafından gönderilen bir elektrik sinyali kasa ulaştığında, kalsiyum iyonları sarkarlara salınır ve sonuçta ortaya çıkan kimyasal reaksiyonlar, aktin ve miyosin doğal polimer zincirlerinin düzenini değiştirerek kas hacminde bir değişikliğe yol açarken

(Conzuelo, Arias-Pardilla, Cauich-Rodrigues, Smit, Otero, 2010) yapay kaslarda da elektriksel uyarım üzerine boyut veya hacim değişimleri olur. Araştırmacılar yapay kas uygulaması için çeşitli elektroaktif polimerler geliştirdiler (Smela, 2008;Liu vd., 2017; Shigemune vd., 2018; Wallace, Teasedale, Spinks, Kane-Maguire, 2008; Roth & Carroll, 2015; Guimard vd., 2007; Smela, 2003; Ebadi, Semnania, Fashandi, Rezaei, 2019).

Şekil 2. 23'te görülen çalışmada, enerji kaynağı olarak glikozun oksijen varlığında elektrokimyasal olarak tüketilmesiyle üretilen elektrik akımı ile hareket edebilen polipirol tabanlı üç katmanlı yapay kas sistemi oluşturulmuştur (Mazar vd.,2019).



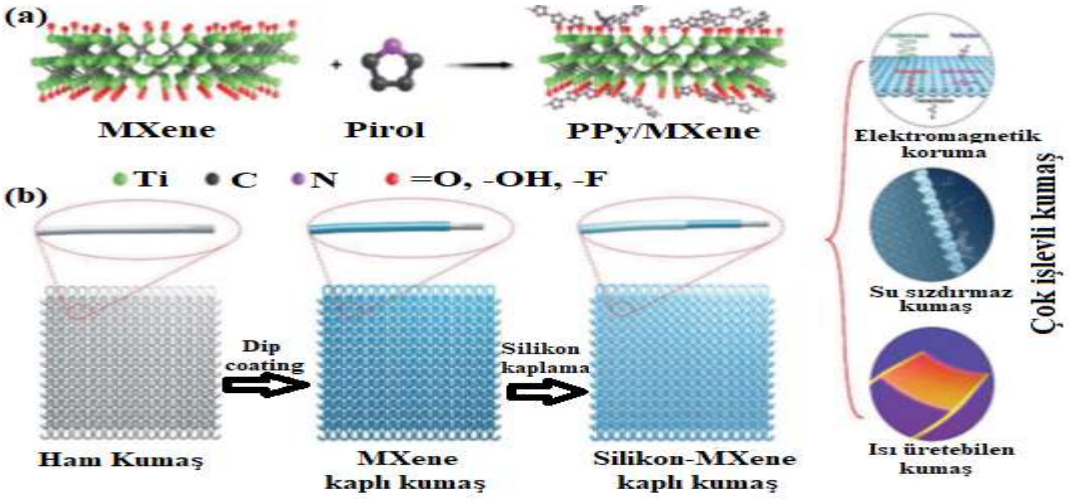
Şekil 2. 23. Üç katmanlı yapay kas (a) ve biyoelektrotların çalışma prensibi üç katmanlı iletken polimer yapay kas yapay kasa güç sağlayan biyo eletrot çifti(b)

2. 5. 6. İletken Kumaşlar

Son 10 yılda, yüksek katma değerli tekstil elyaflarının geliştirilmesine yönelik çalışmaların sayısı muazzam bir şekilde artmıştır. Bu tip tekstil ürünlerinin elektro iletkenlik özellikleri gibi çok fonksiyonelliğe sahip olması artık kıyafetleri sadece insan vücudunu düşük sıcaklıklardan koruyan bir malzeme olmaktan çıkarmıştır. Bu yaklaşım ile birlikte yenilikçi elektronik tekstiller; sensör (Mazar vd., 2019), enerji depolama cihazları (Hu vd., 2010; Shao vd., 2016; Sun vd., 2016; Yang vd., 2017; Yong, Owen, Beeby, 2018), tıbbi elektrotlar (Mostafalu vd., 2017), termal düzenleyici (Cui, Gong, Wang, Li, Bai, 2018; Gao vd., 2017; Hsu vd., 2015; Hazarika vd., 2018; Gao vd., 2017) mikrodalga emilimi ve elektromanyetik girişim (EMI) koruyucu malzemeler olarak tasarlanmaya

başlanmıştır (Zhang vd., 2018; Lee vd., 2017; Wang vd., 2017; Zhao, Hou & Lu, 2016; Ghosh vd., 2018; Lin vd., 2017; Tian vd., 2017). Bu tür malzemelerle üretilmiş kıyafetler hastanelerden fabrikalara, günlük kullanımdan askeri alanda hatta uzay giysilerine kadar pek çok amaçla kullanılmaktadır(Wang vd., 2018) (Şekil 2.24).

Vücut ısısını elektrik enerjisine çevirip depolayan giyilebilir materyaller üzerine çalışma yapmışlardır (Elmoughni, Menon, Wolfe & Yee, 2019).



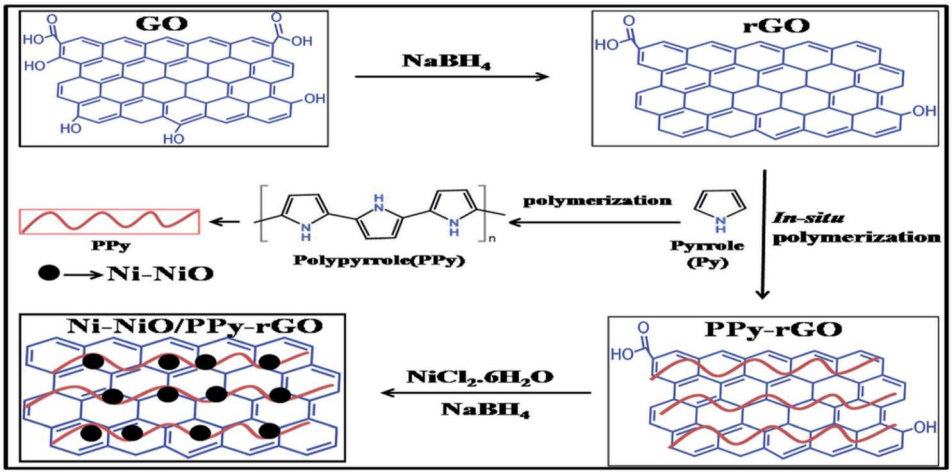
Şekil 2. 24. MXene, polipirol ile kaplanarak foksiyonellik kazandırılması (a), Ham kumaşın PPy/MXene ile kaplanması ardından silikon ile kaplanarak su geçirmezlik sağlanması (b)

2. 5. 7. Katalizörler

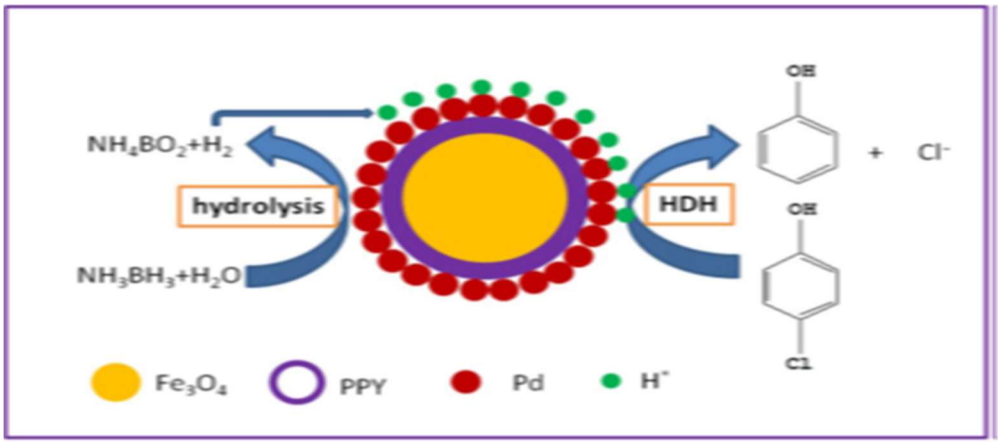
İletken polimerlerin katalizör olarak kullanımı, diğer kullanım alanlarının biraz gerisinde kalmaktadır. Yayınlanmış olan güncel makalelerde iletken polimerlerin kendisinin katalizör olarak kullanılmasından daha çok kompozitleri hazırlanarak katalitik özellikler incelenmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda su ve topraktaki kirleticilerin parçalanması, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal elektrotların geliştirilmesi yoğun olarak odaklanılan çalışmaların başında gelmektedir.

İletken polimerler yakıt hücrelerinde (Zhang, Tao, Tan, Jin & Zhang, 2019; Pattanayak, Papiya, Kumar, Pramanik & Kundu, 2019), komposit katalizörlerde (Liu vd., 2019), suların ozon ile dezenfekyonunda (Ali vd., 2018), sularda ve toprakta kalıcı kirlilik yaratan klorofenollerin (CPs) (Wei vd., 2019), paraklorofenollerin (PCP) (Wang, Cui,

Xin, Zheng, Zhang, 2018) giderilmesinde ve UV. vis bölgede verimli çalışan PPy/TiO_2 nonokomposit foto katalizör üretiminde (Krehula vd., 2019) kullanılmıştır.



Şekil 2.25. Katalizör sentez şeması (Pattanayak vd., 2019)



Şekil 2.26. p-kloro fenolün indergenme mekanizması

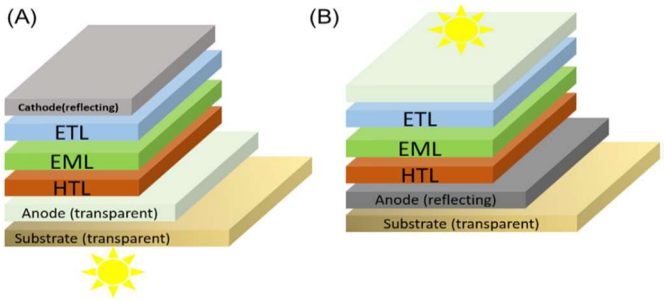
2. 5. 8. Elektrokromik Cihazlar

Bir materyale farklı voltajlar uygulanması ile oluşan tersinir optik değişimler elektrokromizm olarak adlandırılmaktadır. Bu değişiklikler bir renkten başka bir renge olabileceği gibi aynı renk tonları içinde de görülebilir. Bu tür renk değişimlerinin gözlenebilmesi için en az bir redoks tepkimesi oluşması gerekir. Bu tür malzemeler polielektrokromik malzeme olarak adlandırılmaktadırlar (Rowley & Mortimer, 2002). Doplama işlemi, elektron transferi için gerekli olan enerjinin görece azalmasına sebep olur. Bu değişimler aynı zamanda polimerin renginde değişimlere yol açar. Akımın geçmesiyle meydana gelen renk değişimleri, görünür bölgede gerçekleşir (DePaoli, Gazotti, 2002).

N–sübstitüe pirollerin (Ahmad, Gülsoy, Kazim & Uygun, 2012), ferrosen içeren Poli(N-ferrosenilmetil-o-fenilendiamin)'in (Gülce, Yetkin, Akgül, Gülce, 2013), polimerik temelli polielektrolitlerin (Shaplov, Marcilla, Mecerreyes, 2015) elektrokromik özellikleri ve kullanım potansiyeli araştırılmıştır (Casini, 2018).

2. 5. 9. Işık Yayan Diyotlar (LED)

İletken polimerlerin ışık yayan diyotları ortaya çıkışı 1990 yılında Cambridge Üniversitesindeki Richard Friend in başkanlığındaki çalışma grubu, poli(fenilen vinilen) polimerinin elektro – optik özelliklerini araştırması ile başlamıştır (Burroughes vd., 1990). Işık yayan diyot (LED) uygulamalarında, iletken polimerlerin fotolüminesans ve elektrolüminesans özelliğinden yararlanılır. Son yıllarda akıllı telefon ekranlarından televizyonlara kadar pek çok farklı akıllı aksesuarın üretilmesinde kullanılan gittikçe popülerleşen bir teknolojidir. Hatta geleneksel ışık kaynaklarının yerini alma potansiyeli bir hayli fazladır. Şekil 2.27'de OLED'in genel yapısı görülmektedir(Kuş vd., 2018).



Şekil 2. 27. Alt yüzeyinden (a) ve üst yüzeyinden ışık yayan organik diotun (OLED) (b)genel yapısı

2. 5. 10. Elektromanyetik Bariyerler

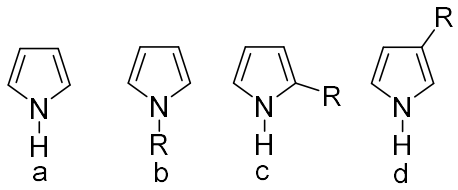
Genellikle iletken polimerlerler ile metaller arasında iletkenlik, hafiflik, işlenebilirlik, korozyon ve maliyet gibi konularda kıyaslama yapılmaktadır. İletken polimerler pek çok açıdan metallere üstün gelmektedir. Tüm bunlara ek olarak metaller elektromanyetik dalgaları tamamen yansıtırken, iletken polimerler ise elektromanyetik dalğaları sadece yansıtmazlar ayrıca seçici olarak onları absorbe edebilirler (Unsworth, Kaynak, Lunn & Beard, 1993).

Polianilinden üretilen malzemenin mükemmel bir elektromanyetik bariyer özelliği gösterdiği bildirilmiştir. (Wan, Li, Li, 2001; Saini, Choudhary, Singh, Mathur, Dhawan, 2009; Phang, Tadokoro, Watanabe, Kuramoto, 2008). İndirgenmiş grafen oksit ve su bazlı poliüretan r-GO/WPU ile yüksek iletkenliğe sahip ve mükemmel elektromanyetik koruma sağlayan komposit ürettiklerini bildirmişlerdir (Hsiao vd., 2014; Sadeghi, Moeini, Yeganeh 2018). Yapılan başka bir çalışmada termal kararlı polipirol/Hematite kompozitlerin elektromanyetik kalkan olarak kullanabileceğini belirtmişlerdir (Batool vd., 2019; Wang vd., 2018)

2. 6. Pirol

(C_4H_4NH) formülü ile gösterilen beşli halkaya yapıya sahip olan, heterosiklik aromatik bileşikler ailesinin en basit (temel) üyelerinden biri olan pirol, 131°C'de kaynamaya başlayan, hava ile temas ettiğinde kararan renksiz bir sıvıdır. İlk zamanlarda basit maddelerden kemik, boynuz vb. gibi hayvansal artıklardan daha sonraları ise taş kömüründen elde edilen katrandan, kemik siyahı üretimi sırasında oluşan yağda bulunduğu tespit edilmiştir. Pirolün yağda bulunup bulunmadığı, ısıtılan yağ buharlarının, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarını kırmızıya boyaması ile saptanır. Pirole özgü olan bu özellik pirol ve basit türevlerinin tanınmasında kullanılmaktadır. Pirol, 17. yy.'ın ortalarında saf olarak elde edilmeye başlanmıştır (Ün, 1977).

Pirol halkasına bağlı bulunan substituentler ya azot atomu ya da karbon atomu üzerinde bulunabilir. Substitue piroller reaksiyon şartlarının değiştirilmesi ile sentezlenebilirler. Pirol ve substitue pirollerin yapısı aşağıda gösterilmektedir.



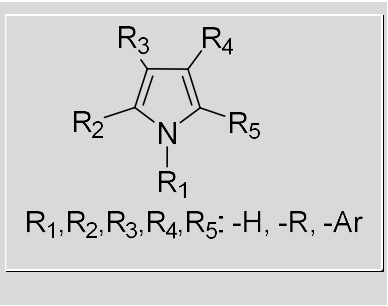
Şekil 2. 28. Pirol(a), N-Substitue Pirol(b), C2-Substitue Pirol (c), C3-Substitue Pirol (d)

Şekil 2.28 b,c,d'de sacede tek bir sübstitüent bağlı olan piroller görülmektedir. Sübstitüent sayısı birden fazla olabilir.

2015 yılında yayınlanan çalışmada medikal alanda kullanılan pirol ve substitue pirollerin kullanım alanları şekil 2.29'da sıralanmıştır (Bhardwaj, Gumber, Abbot, Dhiman, Sharma, 2015).

- anti-mikrobiyal
- anti-viral
- anti-enflamatuar
- anti-malaryal
- anti-konvulsant
- anti-hipertansif
- anti-psikotik
- anti-kanser



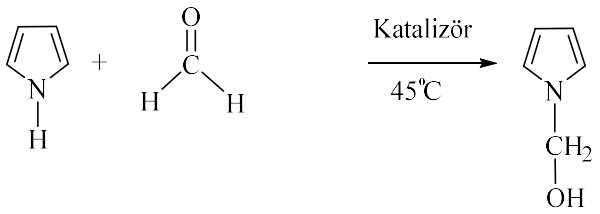


Şekil 2. 29. Substitue pirollerin medikal kullanımı

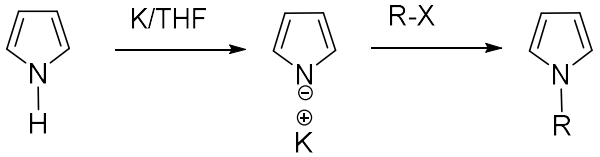
2. 6. 1. N-Substitue Piroller ve N-Substitue Pirol sentezi

2. 6. 1. 1. Pirol Azotuna Bir Elektrofilin Bağlanması ile N-Substitue Pirol sentezi

Bu metotta pirol hakasına bağlı olan Azotun hidrojeni kopartılarak oluşturulan nükleofil istenilen bir elektrofil (R-X veya formaldehit gibi) ile reaksiyona sokularak istenilen nihayi ürün elde edilir. Literatürde pek çok örneği mevcüttur (Chadwick & Westfield., 1948: Kim vd., 2009: Liu vd 2014). Kullanılan katalizör, çözücü ve reaksiyon şartları farklılık gösterebilir. Reaksiyon şekil 2.30 ve şekil 2.31'de genel hatlarıyla görülmektedir.



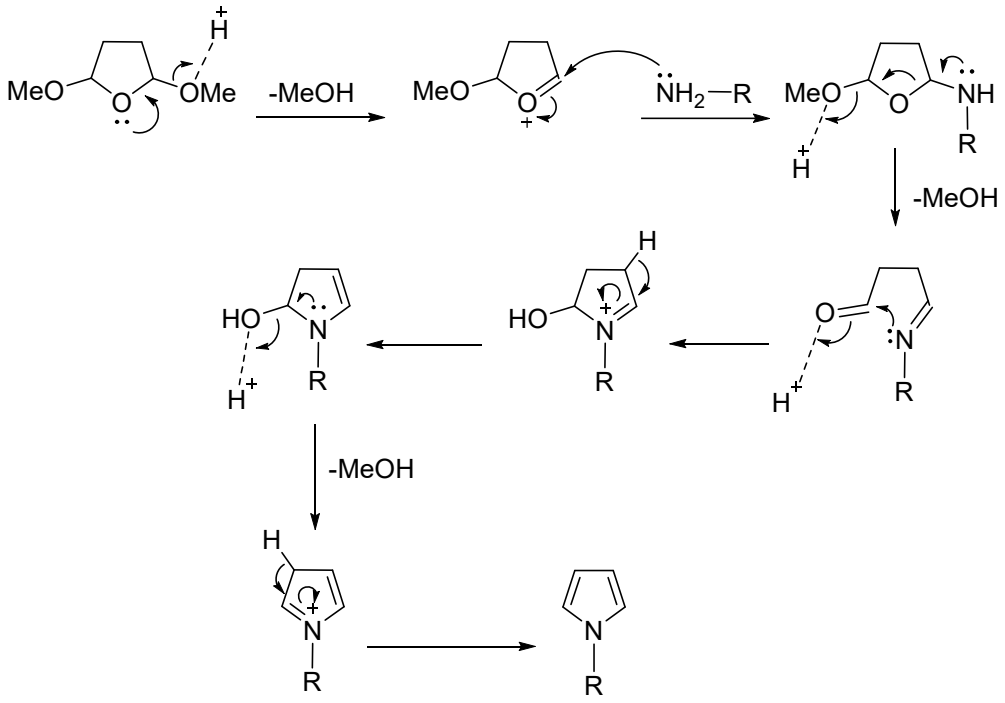
Şekil 2. 30. Para-formaldehit kulanılarak N-metilol pirol sentezi



Şekil 2. 31. Aril halojenür kulanılarak N-aril pirol sentezi

2. 6. 1. 2. Clauson-Kaas N-Substitue Pirol Sentezi

Primer amin ve 2,5-dimetoksitetrahidrofuranın, asetik asit çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla N-substitue piroller sentezlenebileneceğini ilk defa Clauson-Kaas tarafından önerilmiştir (Clauson-Kaas & Tyle, 1952). N-substitue pirollerle ilgili leteratürde pek çok çalışma yapılmıştır. Önerilen reaksiyon mekanizması şekil 2.32'deki gibidir.

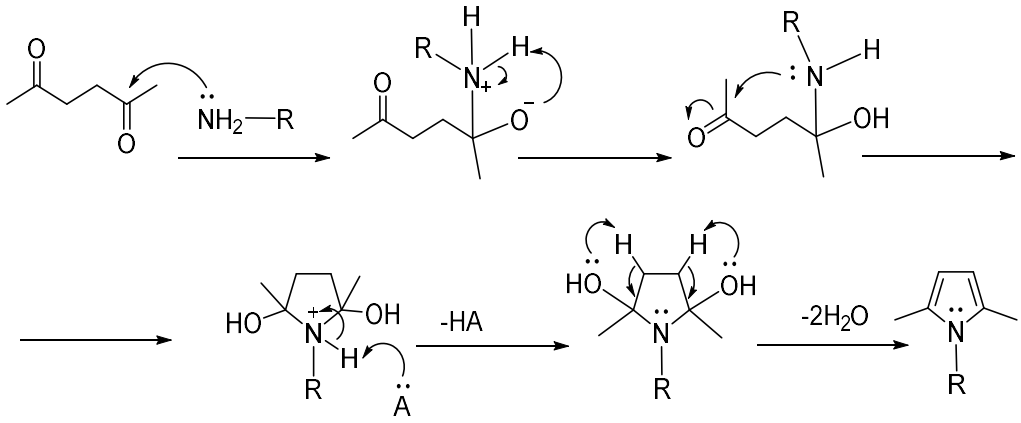


Şekil 2. 32. Clauson – Kaas reaksiyonunun mekanizması

2. 6. 1. 3. Paal-Knorr N-Substitue Pirol eldesi

Paal-Knorr yönteminde, 1,4-dikarbonil bileşiklerinin amonyak ya da bir primer amin varlığında reaksiyona sokulmasıyla pirol bileşikleri sentezlenebildiği yöntemlerden biridir. Sentez reaksiyonu nötr veya zayıf asidik koşullar altında gerçekleştirilebilir. Paal-Knorr sentezinin önerilen reaksiyon mekanizması şekil 2.33. de görülmektedir (Amarnath vd., 1991). Karbonil grubuna bir primer aminin saldırması ile hemiaminal oluşturur. Aminin diğer karbonile saldırması ile halkalaşma gerçekleşir, ve sonrasında da suyun yapıdan

ayrılması ile aromatiklik sağlanarak reaksiyon sonlanır. Bu yöntemde reaktif olarak kullanılan primer amine bağlı fonksiyonel grupların değiştirilmesi çeşitli N-substitue pirollerin elde edilmesine olanak sağlar.



Şekil 2. 33. Paal- Knorr reaksiyon mekanizması

2. 7. Polipirol

Polipirollere olan ilginin kaynağının pek çok neden vardır. Bu nedenlerden en önemlilerinden biriside diğer iletken polimerlere göre kimyasal ve termal kararlılığının görece fazla olmasının yanında ayrıca kolay elde edilmeleridir. Bu yüzden üzerinde en çok çalışılan polimerlerden bir tanesidir. Son yıllarda yapılan aştırmalar, PPy sentez yöntemleri ve yeni katkı maddelerinin geliştirilmesine odaklanmış, bu da PPy ve PPy ün geliştirilmiş özelliklere sahip kompozitlerin üretimini kolaylaştırmıştır (Shi vd., 2018; Wang vd., 2018).

Pirol siyahı olarak bilinen, polipirollerle üzerine yapılan ilk çalışma, asit ihtiva eden pirol/H_2O_2 çözeltisinde, çözünmeyen katı partikül olarak sentezlenmiştir (Angeli, 1916). Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda sulu H_2SO_4 çözeltisinde pirol elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir (Dall'Olio, Dascola, Varacca & Bocche, 1968). Devam eden çalışmalarda elektrokimyasal metotlarla yüksek iletkenlikli filmler sentezlenmiş ve polipirollere olan ilgi artmıştır (Diaz vd., 1979).

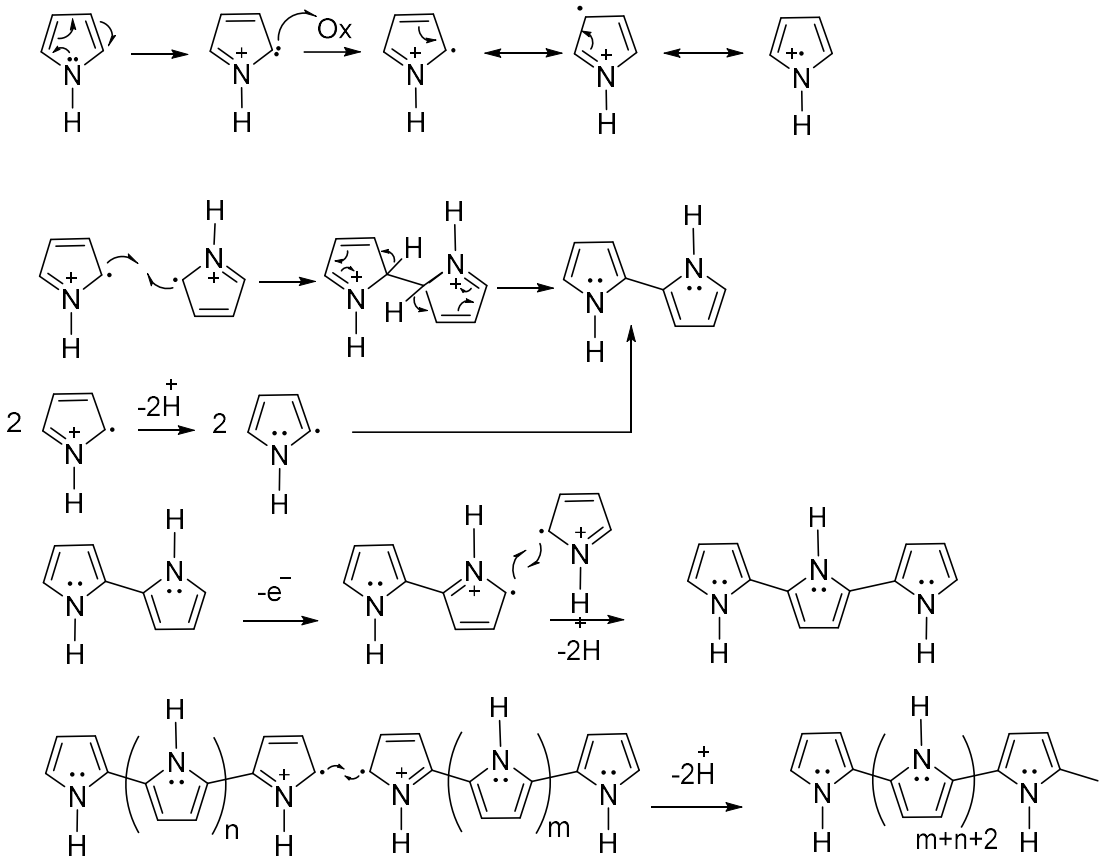
İletken polimerler arasında en çok çalışılan polimerlerden olan polipirollerin uygulamalarına bölüm 2.5' de detaylı olarak değinilmektedir.

2. 7. 1. Polipirol Sentezi

Polipirolller, pirol veya sübstitüe pirol monomerlerin oksidatif polimerizasyonu ile üretilirler. Oksidatif polimerizasyon işlemlerinin çok büyük çoğunluğu, elektrot gibi iletken yüzeye dışarıdan bir potansiyel fark uygulanması ile gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon veya bir kimyasal oksidant çözeltisinin kullanıldığı kimyasal polimerizasyon teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kimyasal polimerizasyon tekniği kullanılarak daha yüksek verim ile polipirolller sentezlenmektedir (Taunk, Kapil &Chand, 2010). Fotokimyasal başlatıcıların ve enzim katalizli polimerizasyon metotlarıda gibi pekçok metot ile farklı formlarda polipiroller üretilebilmektedir. Kimyasal oksidasyon ile toz formunda polipiroller sentezlenirken elektrokimyasal sentezde eletrot yüzeyinde filmler ve enzimatik polimerizasyonda ise sulu dispersiyonlar şeklinde polipirolller elde edilir. Sentezlenen iletken polimerler farklı elektriksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler (Wallace vd, 2009).

Pirollerin oksidadif kimyasal polimerizasyonuna etki eden pek çok parametre bulunmaktadır. Oksidantın yapısı, miktarı, oksidant/pirol mol oranı, çözücü ortamı, dopant, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenler polimerizasyona ve sentezlenen polimerin özelliklerine etki eder.

Pirolün polimerleşmesinde, bir pirol molekülünden bir elektronun oksidanta aktarılması ile bir radikal katyon oluşur. Bu radikal katyonun bir başka radikal katyona bağlanması ile 2,2-bipirol molekülü oluşur. Polimerizasyonun ilerlemesi ile uzun polipirol polimer zincirleri oluşmaktadır (şekil 2.34) (Reinisch, Gohlke & Ulrich, 1979; Planche, Thieblemont, Mazars & Bidan, 1994, Bidan, 2010).



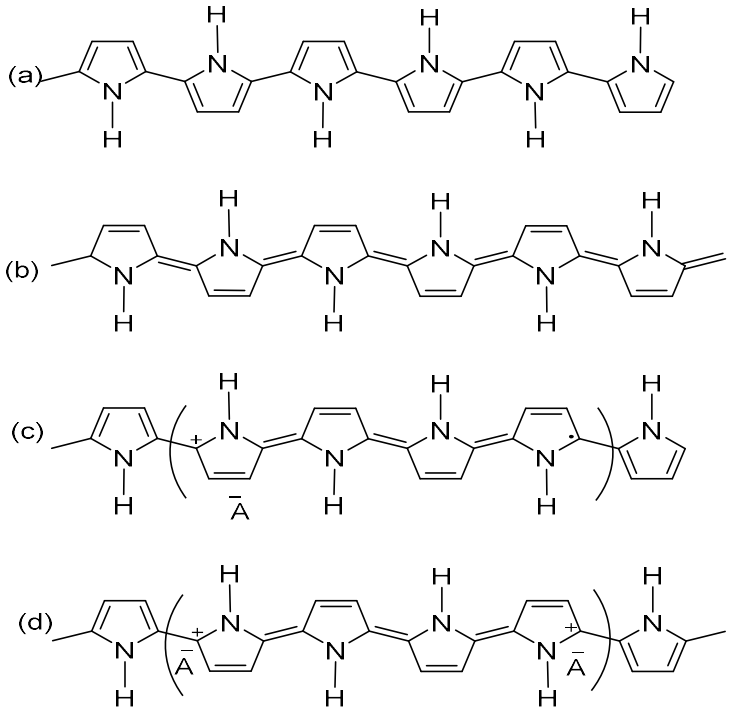
Şekil 2. 34. Pirol monomerinin polimerizasyon mekanizması

İleri sürülen polimerizasyon mekanizmalarında monomerin bir radikal katyona yükseltgenerek başladığı kabul edilmektedir. Ancak polimerizasyonun ilerleyen basamakları için farklı görüşler de ortaya atılmıştır. Bilim insanlarının bazıları iki radikal katyonun birleştiğini ve dikatyonik dimerden kendiliğinden iki protonun uzaklaşması ile aromatik kararlılığın tekrar kazanıldığını ileri sürmektedirler. Düşük oksidasyon potansiyeline sahip dimer, tekrar yükseltgenerek radikal karbokatyon oluşturduğu ve diğer oluşmuş radikallerle birleşip polimeri oluşturduğu öne sürülmüştür. Diğer bilim insanları ise radikal katyon ile nötr monomerin elektrofilik katılma ile birleşerek polimer oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Önerilen her iki mekanizma sonucunda doplanmış polimerler elde edilmektedir. Bu polimerleri nötrlemek için kimyasal ve elektrokimyasal teknikler kulanılması gerekmektedir (Pron & Rannonu, 2002).

Pirolün polimerizasyonunun oksidasyon, deprotonasyon ve çapraz bağlanma gibi karmaşık reaksiyonlar içermesinden dolayı ve elektropolimerizasyonunun daha kontrol edilebilir olması nedeniyle, kimyasal kinetik çalışmaları için elektrokimyasal metotları

kimyasal metotlara göre daha fazla dikkat çekici kılmaktadır (Villarreal, Morales, Otero, Acosta, 2001; Das, Agrawal, Gupta, Rastogi, 2009).

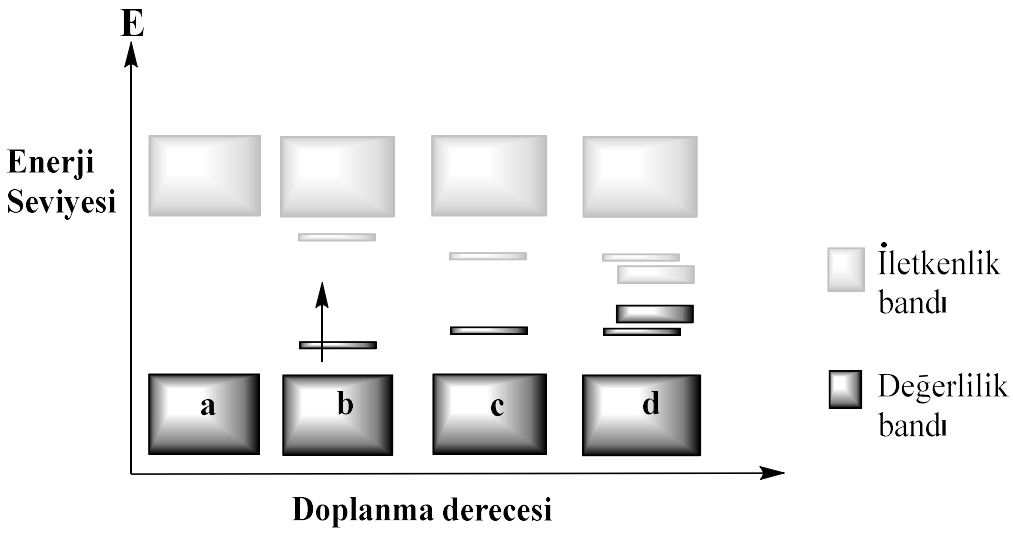
Polipirolllerin yükseltgenmesi esnasında polimer zincirinden bir elektron uzaklaşması ile serbest bir radikal ve spinsiz pozitif yük oluşur (şekil 2. 35). Katyon ve radikal, lokal rezonanstan dolayı eşleşmiş bir şekilde birlikte bulunurlar. Polaron olarak adlandırılan bu yapı kinoit benzeri halkalar oluşturmaktadır. Polimer iskeletinde kısmı olarak oluşan bu bozunmuş yapının enerjisi, polimerin bozunmamış olan kısımlarından daha fazladır.



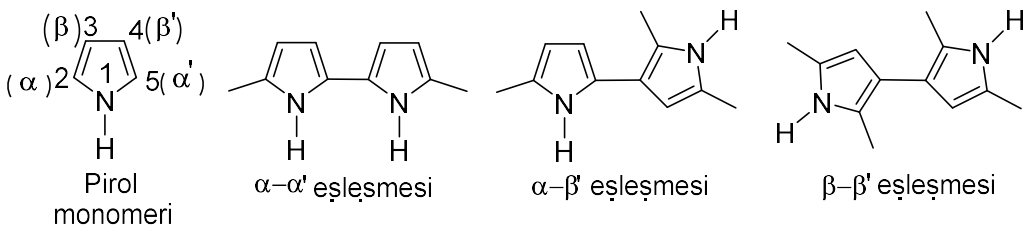
Şekil 2. 35. Polipirolün nötr aromatik (a), kinoit (b), yükseltgenmiş polaron (c) ve bipolaron (d) yapıları

Kusurlu yapının oluşması ve ayrı bulunması fazla enerji gerektirmektedir. Bu sebepten belirli sayıda pirol halkası kinoit formunda bulunur. Kinoit formunda bulunan pirol halkası sayısının en fazla dört adet olacağı düşünülmektedir. Polaronlarda bulunan eşlenmemiş elektronlar, polimerin bant aralığında daha az enerjiye sahip yeni bölgesel elektronik düzeyleri meydana getirir. Polipirol için polaronlar, bant kenarlarında 0,5 eV

luk boşluklar ile simetrik olacak biçimde oluşur. Oksidasyonun devam etmesi ile polarondan bir elektron uzaklaşması ile bipolaron olarak adlandırılan spinsiz kusurlu yeni bir yapı oluşur. Bu yeni yapının oluşumu için iki farklı polaron oluşumu için gerekli enerjiden daha az bir enerji gerekmektedir. İleri düzeyde doplanma olduğunda iki polaronun birleşmesi ile bir bipolaron oluşmaktadır. Polipirol zincirinde oluşan bipolaronlarda bant kenarlarında 0,75 eV luk enerji boşluklarının simetrik olarak bulunur. Doplanma derecesi yükseldikçe sürekli bipolaron bantları oluşur ve bipolaron sayısı artar, bantlar genişler. İleri derecede bozunmuş yapıların bulunduğu polimer zincirinde LUMO ve HOMO enerji seviyelerine en yakın bipolaronların oluşturduğu bantlar sırası ile iletkenlik bantı ve değerlilik bantı ile birleşerek (SOMO) kısmen dolu, yeni enerji seviyelerine sahip bantlar meydana getirirler (Şekil 2.36). Bunun sonucu olarak polimer yapının metallerinkine yakın bir iletkenlik göstermektedir (Wallace vd., 2009).

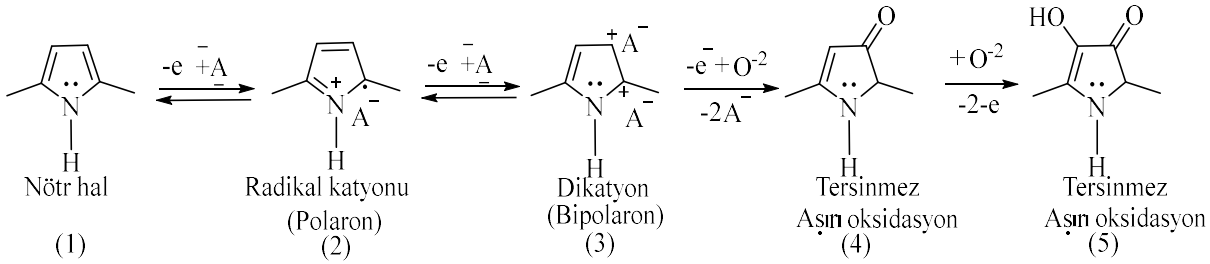


Şekil 2. 36. Polipirol doplanma derecesine göre hesaplanan bant aralıkları nötr polimer(a), polaron orbital formu(b), bipolaron orbital formu(c), bipolaron bant formu (d)

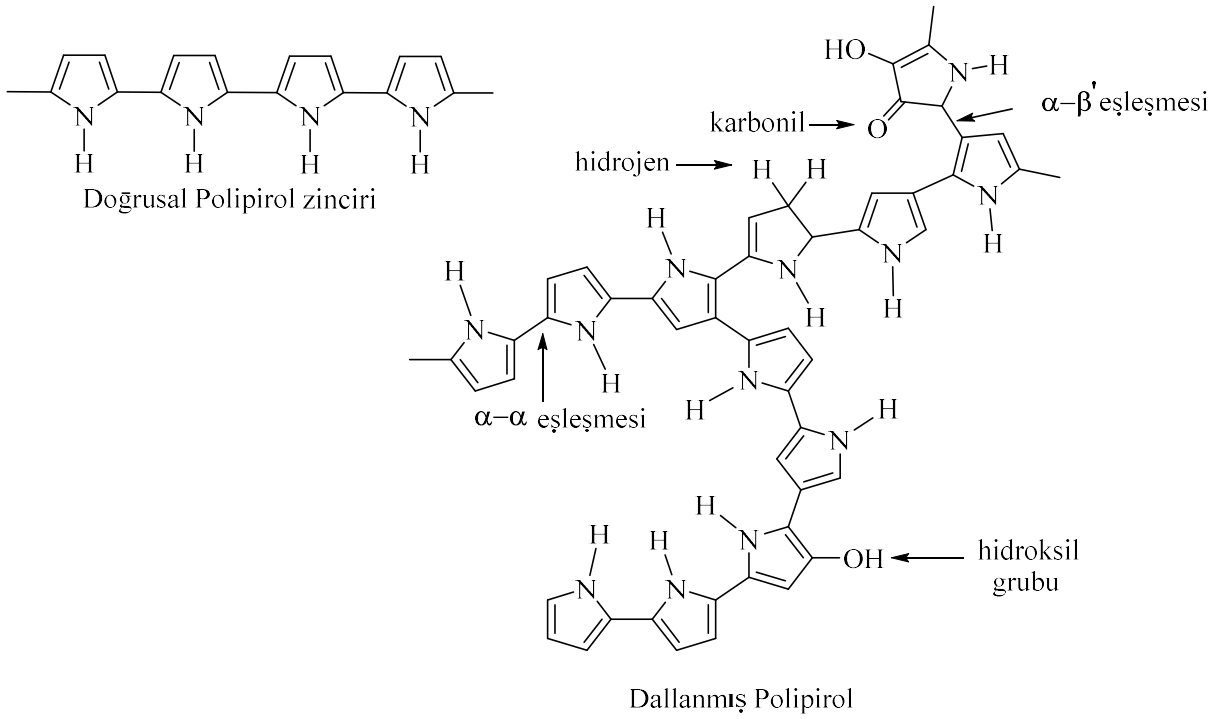


Şekil 2. 37. Pirol monomeri ve pirol dimerinin olası bağlanma pozisyonları

İdeal şartlar altında sentezlenen polipirollerin 2,5 konumundan (α-α`) bağlanarak, doğrusal polimer zincirleri oluşması beklenmektedir. Fakat polimerizasyon sırasında yüksek reaktifliğe sahip pirol radikallerinin oluşması ve bu radikallerin seçiciliğinin düşük olması sebebi ile pirol halkaları arasında ideal bağlanma olan 2,5 (α-α`) konumunu yerine 2,3 (α-β`) veya 3,4 (β-β`) konumundan bağlanma gerçekleşir (Şekil 2.37). Bunun sonucunda doğrusal olmayan çapraz bağlı polipirol zincirleri oluşur. Çapraz bağlanma ve doğrusal olmayan zincir oluşumu iletkenliğe ve işlenebilirliğe etki eden istenmeyen bir durumdur (Şekil 2. 39), (Trivedi, 1999). Anodik oksidasyonun ileri aşamalarında polimerin yapısında tersinmez bozunmalar oluşur(Şekil 2. 38) (Michalska, Lewenstam, Ilaski & Huanicki, 1993; Beck, Barsch & Michaelis, 1993).



Şekil 2. 38. Polipirolün yüksetgenme kademeleri

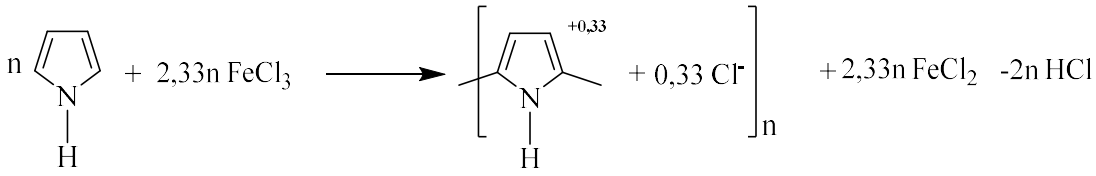


Şekil 2. 39. Polipirol zincirindeki doğrusal ve dallanmış yapı

2. 7. 1. 1. Pirolün Polimerizasyonuna Başlatıcının Etkisi

Kimyasal polimerizasyon reaksiyonu için uygun bir başlatıcıda bulunması gereken özelliklerden biri polimerin dayanıklığını düşürmeden iletkenliğini azaltacak yan reaksiyonlara sebep olmadan polimer zincirini indirgeyebilmeli veya yükseltgeyebilmedir. Örneğin klor, brom, iyot gibi kuvvetli bir yükseltgen varlığında sp^2 hibritleşmiş karbonlara katılma yaparak, sp^3 karbonların oluşumuna sebep olurlar. Kimyasal polimerizasyon tekniğinde sentezlenen polipirollerin iletkenliklerini ve kararlılıklarını arttırmak amacı ile pek çok kimyasal yükseltgen denenmiştir. Bu amaç için $FeCl_3$, Cl_2 (granür PPy hazırlamak için), $Cu(II)(ClO_4)_2$, $Fe(BF_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cu(BF_4)_2$ ve $[Fe(CN)_6]^{-3}$ (yüksek iletkenlikli polimer hazırlamak için), $Fe(ClO_4)_3$ ve $Cu(BF_4)_2$ (modifiye PPy üretiminde) ve ayrıca $(NH_4)_2S_2O_8$, piridinyum klorokromat, $[(Et)_4N(BF_4)]$ ve $NH_4Fe(SO_4)_2$ (yüzey aktif kararlı kolloidal dağılmış polipirol sentezlemek için) kullanılmaktadır. Burada sözü edilen kimyasalların bir bölümü ile sentezlenen polimerlerin iletkenliklerinin düşük olması, uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulması, zorlu şartlarda reaksiyonların gerçekleşmesi, yan ürünlerin uzaklaştırılmasındaki güçlükler aynı zamanda katkı materyallerinin polimerin özelliklerine etki etmesi gibi eksiklikler bulunmaktadır (Saravanan ve diğ., 2006). En yaygın kullanılan başlatıcılar $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ ve $FeCl_3$ dir. İndirgen olarak kullanılan kimyasallardan biri ise sodyum naftalen olarak bilinmektedir. Kullanılan yükseltgen veya indirgen çeşidine göre uygun yükseltgen (veya indirgen)/pirol mol oranı değişiklik göstermektedir (Ayad, 1994a).

Geçiş metal tuzları: geçiş metallerinin (Ag^+, Cu^{+2}, Fe^{+3}, Ce^{+4}, Cr^{+6} ve Mn^{+7}) organik veya inoganik bileşikleri kullanılmaktadır. Aynı zamanda Fe^{+3} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) birlikte kullanıldığında reaksiyon sonucu oluşan yan ürün sadece su olduğu için çevreci bir yöntemdir. Yapılan bir çalışmada metal temelli yükseltgen ile sentezlenen polimerlerin IR spektrumları incelendiğinde benzer iskelete sahip olduğu gözlenmiştir (Chao & March, 1988). Pirolün kimyasal oksidatif polimerizasyonunda genellikle demir (III) klorür kullanımı tercih edilmektedir. Polimerizasyon mekanizması tek elektron aktarımı ile gerçekleşen $FeCl_3$ gibi yüksetgenler için (yükseltgen)/pirol molar oranı 2.3 olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirilmelidir. Çünkü iki adet elektron bir adet pirol halkasını yüksetgerken, kalan 0.3 tane elektron PPy zincirindeki üç pirol halkasından bir tanesinde oluşan yükü dengelemek için kullanılır (Şekil 2.40) (Ansari, 2006).



Şekil 2. 40. Pirolün ve demir (III) klorürün polimerleşme stokiometrisi

Bir başka çalışmada pirolün demir (III) klorür ile polimerleştirilmesinde susuz demir (III) klorür ve sulu demir (III) klorür kullanılarak bir mukayese yapılmış ve sulu demir (III) klorürün, susuz olana nazaran daha hızlı reaksiyon verdiği tespit edilmiştir (Ayad, 1994b). Polipirol sentezinde farklı demir (III) tuzlarının ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Fe(OH)_3$ vb) kullanımı literatürde bulunmaktadır (Ayad, 2003: Ohtani & Shimidzu, 1989).

Peroksitler: Polipirolün ters emülsiyon polimerleştirme tekniği ile polimerizasyonunda ilk defa benzoil peroksit yükseltgen olarak denenmiştir (Saravanan, Shekhar & Palaniappan, 2006). Benzoil peroksitin kullanımı yüzey aktif maddeler ile reaksiyonun kontrol edilebilmesi olanak sağlamaktadır. Sentezlenen polimerin yüzey aktif maddeler veya asitler ile doplanabilir olmasının yanında sentezin oda sıcaklığında ve kısa sürede yapılabilmesi önemli avantajlarındandır.

Persülfatlar: İletken polimer sentezinde sıklıkla kullanılan bir diğer oksidant çeşiti de persülfatlardır. Yapılan çalışmaların bazılarında kullanılan yükseltgen/monomer mol oranı 1,25 olarak önerildiği görülmektedir. 0.3-1.5 aralığında yükseltgen/monomer oranı ile gerçekleştirilen polimerizasyonlarda iletkenliğin önemli ölçüde değişiklik göstermediği belirtilmiştir. Sentezlenen polianilin için iletkenlik 100 S/cm olur iken polipirolde ise 10^{-2}-10^{-1}S/cm değerleri arasında olduğu görülmüştür. Bu aralıkların dışında ki oranlarda ise her iki polimer için iletkenlik değerlerinde düşüş görülmüştür. Amonyum persülfat (APS) kullanarak suda çözünebilen PPy ve PAn polimerleri sentezlenmiştir (Aleshin, Lee, Lee, Kim & Kim, 1999). Yapılan başka bir çalışmada HCl, APS ve dopant olarak Nonilphenol polyoxyethylene ether sulfate (NPES) kullanarak sıvı kristal özellik gösteren polipirolller sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen polipirolün oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda sıvılar gibi akış özellikleri gösterdiği bildirilmiştir. İletkenlik değeri ise 11 S/cm olarak ölçülmüştür (He vd., 2018). Aynı yıl yapılan bir başka çalışmada HCl ve APS kullanılarak sentezlenen PAn ve PPy lerin farklı oranlarda karışımları hazırlanarak

çeşitli özellikleri incelenmiştir (Tikish, Kumar & Kim, 2018). APS oksidant sistemlerinin polimerizasyonu başlatma mekanizması pek çok çalışmada ayrıntılı olarak ortaya konsa da sulu ortamdaki kinetiği üzerine hala tam bir görüş birliği sağlanamamıştır.

Polimerizasyonda kullanılan diğer bileşikler: Birçok organik yükseltgen kimyasal ile iletken polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. 2,3–dikloro–5,6–disiyano–p–benzokinon (DDQ) ve kloranil asetonitril ve su polimerizasyonları gerçekleştirilmiş ve her iki oksidantta birbirlerine paralel olarak sulu ortamda asetonitrile göre daha iyi sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir. Gözlenebilen en iyi iletkenlik değeri 7 x 10^{-2} S/cm olarak rapor edilmiştir (Kang, Neoh, Tan & Ong, 1987). Halojenlerinde oksidant olarak kullanıldığı ve halolen iyonun (X^-) dopant olarak polimerin yapısında bulunduğu PPy/X ürünlerin gözlendiği bildirilmiştir (Wallace vd., 2009).

Hipervalent iyot reaktiflerinden PİFA ile iletken polimer sentezine dair çok az çalışma bulunmaktadır. IBX ile yapılmış çalışma hiç bulunmamaktadır. Bununla birlikte hipervalent iyot reaktifleri kullanılarak özellikle doğal ürünlerin sentezinde (Silva & Olofsson, 2011), asimetrik sentezlerde (Liang & Ciufolini, 2011) ve heterosiklik kimyada yeni karbon-karbon, karbon-heteroatom ve heteroatom-heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarının (Tellitu & Domínguez, 2012) sayısı artmaktadır. Tüm bu veriler gözönüne alındığında hipervalent iyot bileşikleri oksidatif kimyasal polimerizasyonda büyük potansiyel taşımaktadır.

2. 7. 1. 2. Pirolün Polimerizasyonuna Dopant Etkisi

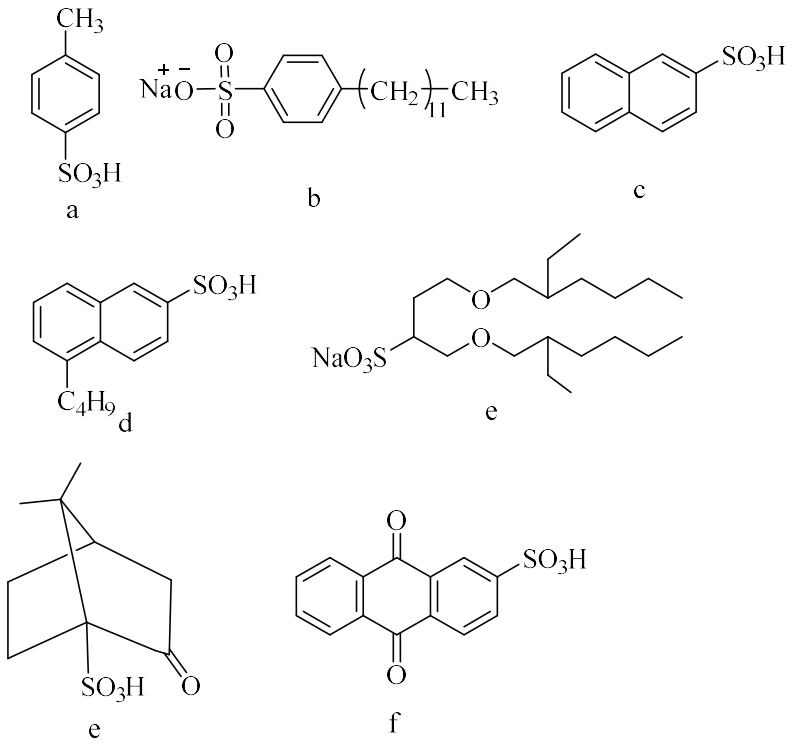
Dopant anyonlarının (A^-), iletken polimerlerin zincirleri arasına bulunması, polimerizasyon işlemini ve elde edilen polimerin özelliklerini etkilemektedir. Dopantlar elektroaktif polimerlerin belirli özelliklerini iyileştirmek amacı ile kullanılmaktadır. Kullanılan dopant çeşidine göre elektroaktif polimerlerin iletkenlikleri, çözünürlükleri, mekaniksel ve ısısal davranışlarını iyileştirmeler yapmak aynı zamanda elektroaktivitesini, elektroptik özelliklerin geliştirmek ve polimerizasyon reaksiyonunun verimini artırmak mümkündür. Kimyasal polimerizasyon çalışmalarının başlangıcında dopant iyonlarını sadece $FeCl_3$ ve $(NH_4)_2S_2O_8$ gibi başlatıcıların bozunması ile oluşan (Cl^-) ve ($HSO4^-$ veya $SO4^{-2}$) gibi karşıt iyonlarla kısıtlıydı. Bu iyonlar çoğu durumda, iyon değişimi veya redoks çevrimi yoluyla başka anyon ile değiştirilebilir (Wallace vd., 2009).

1995 yılında yapılan çalışmada sodyum dodesilbenzensülfonat (şekil 2. 41. b) gibi yüzey aktif maddeleri dopant olarak kullanılması ile substitue olmayan ve organik çözücülerde çözünebilen polipiroller sentezlenmiştir. Polipirol/sodyum dodesilbenzensülfonat polimeri m-kresolde iyi çözünebilir iken kloroform ve diklorometan gibi zayıf polar çözücülerde ise sodyum dodesilbenzensülfonat mol oranın arttırılması ile çözünebilirlik kazandırılmıştır (Lee, Kim & Kim, 1995)

Sodyum dodesilbenzensülfonat dopantının kullanılması ile polipirol zincirleri arasındaki etkileşimi azaltırken uzun zincirli dodesil grubu polimerin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmıştır. Takip eden çalışmalarda da polimerizasyon sırasında ilave edilen farklı sülfonik asit türevlerini içeren yüzey aktif maddelerin benzer etkiyi gösterdiği görülmüştür. (Shin vd., 1996; Adeloju & Wallace, 1996; Lawal & Wallace, 2008). En çok kullanılan yüzey aktif dopantlar arasında β-naftalensülfonik asit (NSA, şekil 2. 41. c), 5-butilnaftalensülfonik asit (BNSA, şekil 2. 41. d) ve antrakinonülfonik asit (AQSA) (şekil 2. 41. f) bulunur (Huang, Zhou, Deng, Zhai, 2008).

Kamformik asit (şekil 2. 41. e), sülfonik asit (şekil 2. 41. a) dopantı yerine kullanıldığında elde edilen PPy lerin (15 S/cm) iletkenliği yüksek iken polimerin çözünürlüğünde bir iyileşme görülmemiştir (Shin vd., 1996). Sentezlenen bu PPy polimerleri kloroform, THF veya nitrometan gibi organik çözücülerde çözünebilen türevleri hazırlanmıştır. Fakat iletken olmadıkları anlaşılmıştır. Aynı zamanda polimerizasyon çözücüsünün üretilen PPy ürünün özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Benzer bir çözücü etkisi PPy/ Kamformik asit polimerinin H_2O_2 ve $FeCl_3$ ile sentezinde gözlenmiştir (Lawal & Wallace, 2011). 1996 yılında yapılan çalışmada sulu $Fe_2(SO_4)_3$ oksidant, yüzey aktif maddelerin ise dopant olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır (Kudoh, 1996).

Başka bir çalışmada ilk defa alkolde çözünür PPy'ler amonyum persülfat oksidant ve di (2-ettilhesil) sülfosuksinat sodyum tuzu (NaDEHS) dopant olarak kullanılarak sentezlenmiştir (Adeloju & Wallace, 1993). Dopantın hem apolar alkil zincirine sahip olması hemde polar oksijen merkezleri bulunduması sayesinde alkollerle H bağları oluşturduğu ve böylece çözünmenin kolaylaştırdığı düşünülmektedir.



Şekil 2. 41. Dopant olarak sıklıkla kullanılan bazı sülfonik asit bileşikleri

2. 7. 1. 3. Pirolün Polimerizasyonuna Çözücü Etkisi

İletken polimer sentezinde, reaksiyonun gerçekleştirildiği çözücünün türüne veya çözücü karışımının bileşimine bağlı olarak elde edilen polimerlerin özelliklerinde değişikler gözlenmektedir. Tüm reaksiyonlarda çözücü dışındaki diğer değişkenler sabit tutularak çözücülerin polimerizasyon reaksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda genellikle oksidant olarak $FeCl_3$ kullanılanılarak çözücülerin etkisi araştırılmıştır (Whang, Han, Nalwa, Watanabe & Miata, 1991a; Myers, 1986; Huang, Wang, Li & Wang, 2012; Rahman, Kudin, Ali & Yahya, 2012). Su ve farklı alkollerden oluşan çözücü ortamındaki reaksiyonlar ile polipiroller sentezlenmiştir. Çözücü olarak benzen, THF, kloroform ve asetonitrilin kullanıldığı reaksiyonlar sonucu sentezlenen polipirollerin yüzey özellikleri ve iletkenlikleri incelenmiştir (Whang vd., 1991a). 2012 yılında yapılmış olan başka bir çalışmada hacimsel olarak farklı oranlarda karıştırılan asetonitril: H_2O çözücü ile elde edilen polipirollerin yüzey özelliklerinde farklılıklar olduğu rapor edilmiştir (Huang vd., 2012). Asetonitril oranı artırıldıkça polimerin ortalama tanecik boyutunun küçüldüğü de gözlenmiştir. Tanecik boyutundaki küçülmenin asetonitrilin missel yapısındaki değişikliklerden meydana geldiği ileri sürülmüştür. Asetonitril: H_2O karşımında gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında en yüksek verim ve iletkenlik

değerleri (1:9) oranında yakalanmıştır. Aynı zamanda bu iletkenlik ve verimlerinin, sadece su içeren çözücü ortamında yapılan reaksiyondan daha iyi olduğu da ifade edilmiştir. Sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri karşılaştırılmış sonuçlar çizelge 2.5 görülmektedir.

Çizelge 2. 5. $FeCl_3$ oksidantı ile pirolün polimerleşmesine çözücü etkisi

Çözücü	% verim	İletkenlik (S/cm)
Dietileter	130	45
Tetrahidrofuran	30	$<10^{-6}$
Asetonitril	60	3×10^{-5}
Nitrometan	140	7×10^{-2}
Dimetilsülfoksit	0	0
Benzen	130	2×10^{-2}

Bir diğer çalışmada ise HCl, Asetonitril ve H_2O gibi farklı çözücüler kullanılarak sentezlenen PPy'in iletkenliğine, reaksiyon verimine ve yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. En yüksek iletkenlik değerleri ve verimler HCl ile sentezlenen polipirollerde gözlenmiştir. Yüzey yoğunluk özellikleri bakımından sıralama ise H_2O > Asetonitril > HCl şeklindedir. Yüzey yoğunluğu ile polimerin amorf yapısı ve iletkenliği arasında ters orantı gözlenmiştir. Tabakalar arası artan uzaklık ile birlikte elektron transferi azalmış buna bağlı olarak iletkenliğin düştüğü sonucuna varılmıştır (Rahman vd., 2012).

Üç farklı çözeltide (asetonitril, su ve asetonitril + su) elektrokimyasal metotla sentezlenen polipirol (PPy) filmlerin elektrokimyasal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak. Elektrolit ve biriktirme süresi dahil olmak üzere pek çok deneysel parametrenin sentezlenen polipirol filmlerinin morfolojisine etkileri araştırılmıştır (Carquigny, Segut, Lakard, Lallemand & Fievet, 2007).

2015 yılında yapılan çalışmada su ve farklı su/DMSO oranlarındaki çözücüler kullanılarak sentezlenen PPy'lerin verim ve iletkenliği üzerine çözücü etkisi incelemiştir.

DMSO oranının artması ile polimerizasyon veriminde ve sentezlenen polimerin iletkenliğinde düşüş olduğunu belirtilmiştir (Ateş Güvel, 2015a).

Korozyona karşı dirençli kaplama filmler geliştirmek için su, asetonitril ve nitrometan çözücülerini kullanarak potansiyostatik metot ile polimerler sentezlemiştir. En yüksek korozyon direnci gösteren filmin nitrometan çözeltisinde sentezlendiği belirtilmiştir.

APS ve dodesilbenzen sülfonat anyonu ile katkılı 1.0 Scm^{-1} elektrik iletkenliğine sahip polipirolleri kimyasal olarak sentezlenmişlerdir. Çeşitli organik çözücüler içinde çözünmüş polimer filmler hazırlanmış, filmlerin iletkenlikleri ve katkılanma oranları çizelge 2. 6'de verilmiştir.

Çizelge 2. 6. Çözücülerin polarite indeksi, filmlerin iletkenlikleri ve doplanma yüzdeleri

Çözücü	Polarite İndeksi	İletkenlik (S/cm)	Doplanma seviyesi
m-kresol	7.4	3.1 x 10-2	19
DMSO	7.2	1.6×10^{-2}	21
NMP	6.7	3.7×10^{-2}	16
Kloroform	4. 1	1.7	24
Klorobenzen	2.7	1.5	24
Tetraklorometan	1.6	1.6	23
Toz Polipirol (çözücusüz)	-	1	22

2. 7. 1. 4. Pirolün Polimerizasyonuna Sıcaklığın Etkisi

Pirolün kimyasal metotlar ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonları genellikle 0°C ile oda sıcaklığı aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. $FeCl_3$ varlığında farklı sıcaklıklarda ve farklı iki çözücü içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlar ile sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda elde edilen polipirollerin iletkenlik değerleri çizelgede 2.7'de görülmektedir (Myers.,1986). Yapılan çalışmalarda sıcaklığın artışına paralel olarak düzensizliğin artığı gözlenmiştir. Bunun

sonucunda elde edilen polimerlerin iletkenliklerinde düşüş meydana gelmiştir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise daha yüksek molekül ağırlığına sahip konjuge polimerler elde edilmiştir. Bunu sonucunda iletkenlik değerlerinde artış gözlenmiştir. İletken polimer sentezine sıcaklığın etkisinin sistematik olarak araştırıldığı az sayıdaki çalışmalardan birini de 1991 yılında yapmıştır (Whang vd.,1991). 2003 yılında yapılan çalışmada pirol $FeCl_3$ katalizörlüğünde metanol çözücü ortamında -20 C ile 60 C sıcaklıkları arasında polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerler içinde en yüksek iletkenlik değeri 0ºC'de gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda gözlendiği rapor edilmiştir (Wallace vd., 2003)

Çizelge 2. 7. Pirolün $FeCl_3$ ile polimerleşmesine sıcaklığın etkisi

Çözücü	**Sıcaklık (K)**	**İletkenlik (S/cm)**
Dietileter	295	45
Dietileter	273	115
Tetrahidrofuran	295	$<10^{-6}$
Tetrahidrofuran	273	3×10^{-2}

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

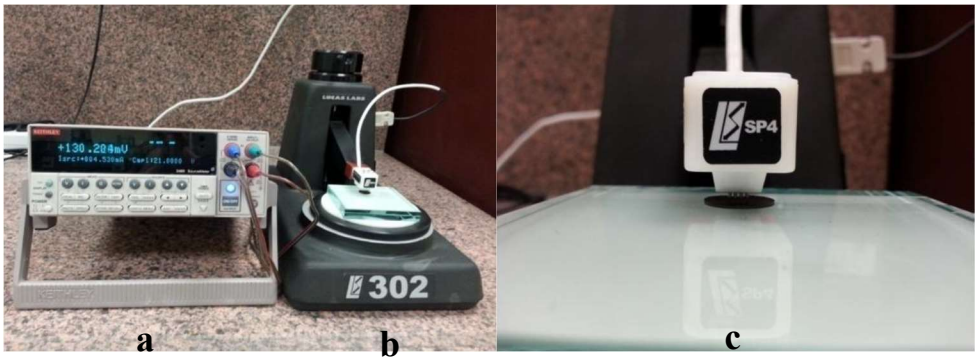
- 2,5-Dimetoksitetrahidrofuran (Acros Organics)
- 2-İyodobenzoik asit (Merck)
- 3-Amino-4-hidroksi benzen sülfanilik asit (Merck)
- 4-Amino fenol (Merck)
- 4-Amino-2,6-dikloro fenol (Across Organik)
- 4-Vinil anilin (Merck)
- Allil amin (Across Organik)
- Asetik anhidrit (Merck)
- Aseton (Merck)
- Demir (III) klorür tetrahidrat (Tekkim)
- Dietil eter (Merck)
- Diklorometan (Merck)
- Dimetil sülfoksit (Merck)
- Etil 4-Amino benzoat (Merck)
- Etil asetat (Merck)
- Fenil iyodür (III) bis(trifloroasetat) (PIFA) (Merck)
- Glasiyal asetik asit (Merck)
- Hidroklorik asit %37 (Merck)
- Kloroform (Merck)
- Magnezyum sülfat (Merck)
- Metanol (Merck)
- N,N-Dimetil formamid (Merck)

- n-Hekzan (Merck)
- N-Metil pirolidon (Merck)
- Okson (Merck)
- Paraformaldehit (Merck)
- Paratoluen sülfonik asit (p-TSA) (Merck)
- Pirol (Merck)
- Potasyum karbonat (Merck)
- Potasyum persülfat (Merck)
- Seryum (IV) amonyum nitrat (Sigma-Aldrich)
- Sodyum lauril sülfat (Merck)
- Sülfanilik asit (Merck)
- Toluen (Merck)
- Trietilamin (Merck)

3. 2. Kullanılan Cihazlar

3. 2. 1. İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmeden önce sentezlenen polimerler öğütülerek toz haline getirildi ve 10 tonluk basınç altında preslenerek 13 mm çapında diskler elde edildi. 4 noktalı prob tekniği kullanılarak iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 3. 1. İletkenlik ölçüm sistemi (a- Multimetre, b- Stand, **c**- 4 noktalı prob ve polimer disk)

Ölçümlerde lucas 4 nokta prob resistivity stand (S-302-4) üzerine yerleştirilen polimer disklerin Signatone 4 nokta prob başlığı (SP4-40-085-TFS) kullanılması ile elektrik

akımıyla temas sağlandı. Keithley 2400 marka programlanabilir multimetre ile 4 nokta prob başlığının en dıştaki probları ile numuneden geçen sabit akım ölçülürken en içteki iki prob ile oluşan potansiyel fark ölçüldü (Şekil 3. 1). Elde edilen veriler ve Van Der Pauw deklenmi kullanılarak polimerlerin iletkenlik değerleri hesaplandı.

$$\sigma = (\ln 2/\pi d)(I/V) \quad (3.4)$$

V, uygulanan potansiyel birimi volt; I, geçen sabit akım birimi amper; d ise örneğin kalınlığı birim cm cinsindendir (Guimard vd., 2007).

3. 2. 2. FTIR Ölçümleri

Perkin Elmer Frontier FT-IR Spektrofotometre kullanılarak homojen toz haline getirilen örneklerden ölçümler alındı.

3. 2. 3. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Ölçümleri

Varian Oxford Marka Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi kullanılarak ^{1}H-NMR spektrumları 300 MHz'te, ^{13}C-NMR spetrumları 75 MHz'te TMS referansına karşı kimyasal kayma değerleri ppm olarak kayıt edildi.

3. 2. 4. DSC Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin T_g ve T_m değerleri Mettler Toledo GS 200 marka cihaz kullanılarak belirlendi. Her örnek için 3–4 mg alınarak azot atmosferi altında 300 °C/10 dk metodu uygulandı.

3. 2. 5. TGA Ölçümleri

EXSTAR 6300 marka cihaz ile termogravimetrik analizler gerçekleştirildi.

3. 2. 6. SEM ve EDX spektrum Ölçümleri

Örneklerin yüzey özellikleri Zeiss EVO®LS 10 taramalı elektron mikroskobu ile incelendi.

3. 2. 7. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometre (HRMS) Ölçümleri

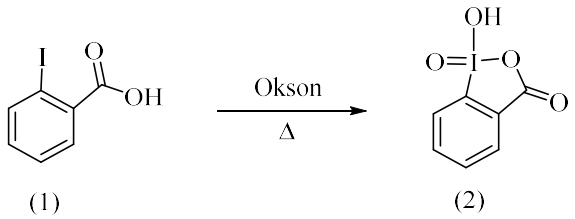
Sentezlenen örneklerin Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometrik ölçümleri Abi-Sciex 4600 Triple Quadrapol TOF cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. 2. 7. Kullanılan Diğer Araç Gereçler

- Hassas terazi: Percisa XB 220A,
- Analitik terazi: Pioneer, dört haneli
- Azot tüpü
- Argon tüpü
- Buz makinesi: Scotsman AF80,
- Etüv: Memmert 0-300°C,
- Erime noktası tayin cihazı: Electrothermal IA9100,
- Thermocouple ısıtıcı: Heidolph; 450 ºC termostatlı ısıtıcı
- Isıtıcı: Heidolph MR Hei-Tec manyetik karıştırıcılı PT1000 sıcaklık sensörlü ısıtıcı 0-300 °C,
- Isıtıcı: Electrothermal 100 °C termostatlı ceketli ısıtıcı,
- Isıtıcı: Elektro-Mag 100 °C termostatlı ısıtıcı,
- Vakum pompası: Edwars E2M2,
- Vakum pompası: Brook Crompton,
- Saf su cihazı: Purelab option-Q ELGA
- Vakum Etüvü: Vacucell, (-760 mmHg) (300 ºC)
- Döner Vakum Evaporatör: Heidolph 0-100 °C, 0-1000 mbar

3. 3. Kullanılan Sentez Yöntemleri

3. 3. 1. İyodoksibenzoik Asit (IBX) (2) Sentezi



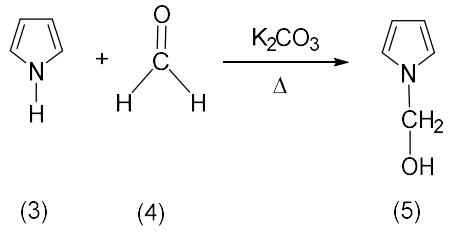
Şekil 3. 2. İyodoksibenzoik asit (IBX) (2) eldesi

Öncelikli olarak pirolün oksidatif polimerizasyonunda oksidant olarak ilk defa kullanılacak olan IBX Şekil 3.2'ye göre ılımlı koşullarda, Okson ($2KHSO_5$-$KHSO_4$-K_2SO_4) ile 2-iyodobenzoik asit **(1)'** in sulu ortamdaki reaksiyonuyla sentezlendi (Jacobsen vd., 2013).

3. 3. 2. N-Substitue Pirollerin Sentezi

N-Substitue Pirollerin Sentezi, pirol'ün türevlendirilmesi ve Clauson-Kaas metodu kullanılarak gerçekleştirilebilir.

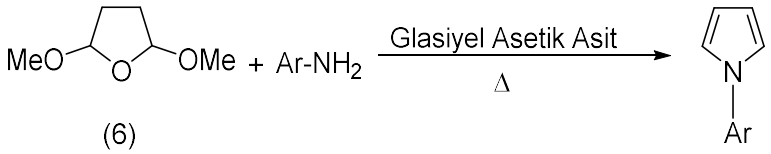
Şekil 3.3'te görüldüğü gibi ilk olarak pirolün **(3)** formaldehitle **(4)** baz katalizli reaksiyonuyla 1-(hidroksimetil)pirol **(5)** sentezi denendi (Chadwic & Westfield, 1948). Fakat ürün saf bir şekilde elde edilemedi.



Şekil 3. 3. (1H-pirol-1-il)metanol eldesi **(5)**

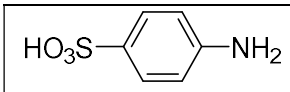
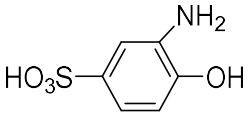
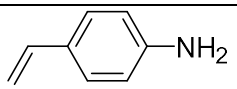
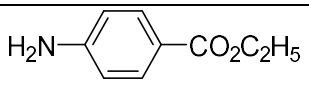
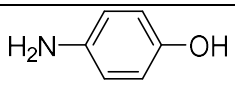
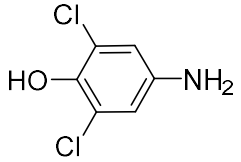
Diğer N-substitue pirol monomerlerinin sentezleri Clauson-Kaas yöntemi ile 2,5-dimetoksitetrahidrofuran **(6)** ve çeşitli primer aril aminler kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.4). Sentezlerde çizelge 3.1'te yapısı ve adı verilmiş olan aminler; sülfanilik asit

(7), 3-amino-4-hidroksi-sülfanilik asit **(8)**, 4-vinil anilin **(9)**, etil-4-aminobenzoat **(10)**, 4-aminofenol **(11)** ve 4-amino-2,6- dikloro fenol **(12)** kullanıldı.



Şekil 3. 4. Clauson-Kaas metodu

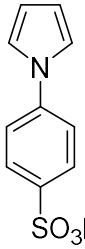
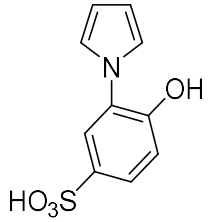
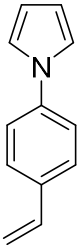
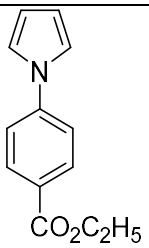
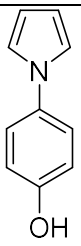
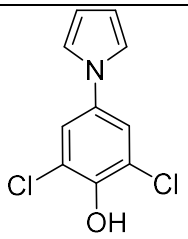
Çizelge 3. 1. Clauson-Kaas metodunda kullanılacak primer aminler

 Sülfanilik asit (7)	 3-amino-4-hidroksi benzensülfonikasit (8)	 4-vinil anilin (9)
 Etil-4-aminobenzoat (10)	 4-aminofenol (11)	 4-amino-2,6-dikloro fenol (12)

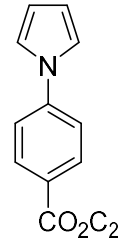
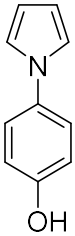
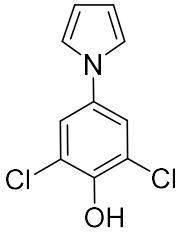
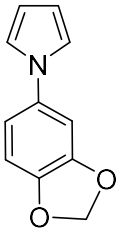
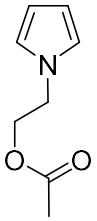
Seçilen primer aminlerden sülfanilik asit (7), 4-amino-3-hidroksi-sülfanilik asit (8), 4-vinil anilin (9) ile yapılan sentez reaksiyonlarında çizelge 3.2'de görülen 4-(1H-pirol-1-il)benzensülfonik asit (13), 4-hidroksi-3-(1H-pirol-1-il) benzen sülfonik asit (14),1-(4-vinilfenil)-1H-pirol (15) bileşikleri sentezlenemez iken, etil-4-amino benzoat (10), 4-aminofenol (11) ve 4-amino-2,6- dikloro fenol (12) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda hedeflenen etil-4-(1H-pirol-1-il) benzoat (16), 4-(1H-pirol-1-il)fenol (17), 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol (18) N-substitue pirol monomerlerinin sentezi başarıyla gerçekleştirildi. Bu monomerlere labortatuvarda önceden sentezlenmiş olan (1-

(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol) (19) ve 2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) (20) ilave edilerek çizelge 3.3'teki tüm bileşikler polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı.

Çizelge 3. 2. Clauson-Kaas metodu ile sentezlenecek N-substitue piroller

 4-(1*H*-pirol-1-il) benzenesülfonik asit (13)	 4-hidroksi-3-(1*H*-pirol-1-il) benzensülfonik asit (14)	 1-(4-vinilfenil)-1*H*-pirol (15)
 etil 4-(1*H*-pirol-1-il) benzoat (16)	 4-(1*H*-pirol-1-il)fenol (17)	 2,6-dikloro-4-(1*H*-pirol-1-il)fenol (18)

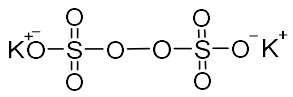
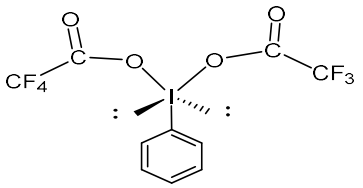
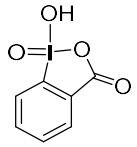
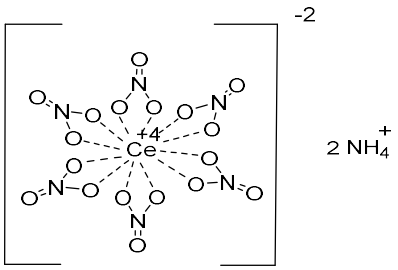
Çizelge 3. 3. Polimerleşme reaksiyonlarında kullanılan N-substitue piroller

 etil 4-(1*H*-pirol-1-il) benzoat (16)	 4-(1*H*-pirol-1-il)fenol (17)	 2,6-dikloro-4-(1*H*-pirol-1-il)fenol (18)
 1-(benzo[*d*][1,3]dioksol-5-il) -1*H*-pirol (19)	 2-(1*H*-pirol-1-il)etil asetat (20)	

3. 3. 3. Kimyasal Polimerizasyon

Tez çalışmasının en orijinal yönlerinden biri polimerleşme reaksiyonlarında oksidant olarak IBX'in kullanılmasıdır. İlk aşamada IBX'in pirolün oksidatif polimerizasyonunu gerçekleştirip gerçekleştirmeyeceğini belirlemek ilerideki çalışmalar için önem taşımaktadır. Böylece N-substitue pirollerin polimerleşme reaksiyonlarında IBX'in kullanılıp kullanılmayacağına karar vermek için öncelikle pirolün polimerizasyonu IBX ile gerçekleştirildi. IBX'in pirolün polimerizasyonunu yüksek verimlerle gerçekleştirdiği belirlendi. Sonuç olarak, polimerleşme reaksiyonlarında kullanılacak olan potasyum persülfat (KPS) (21), demir (III) klorür tetrahidrat ($FeCl_3$) (22), fenil iyodür (III) bis (trifloroasetat) (PİFA) (23), seryum amonyum nitrat (CAN) (24) gibi oksidantlara IBX (2)'de ilave edilmiş oldu. Bu oksidantlar çizelge 3.4'te görülmektedir.

Çizelge 3. 4. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan oksidantlar

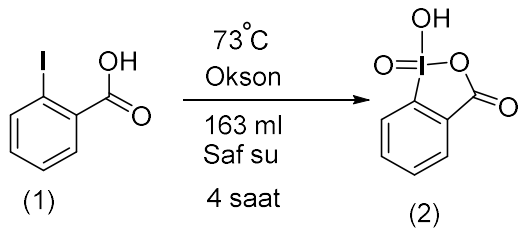
 KPS (21)	 PIFA (23)
 IBX (2)	 CAN (22)

Kimyasal polimerizasyon aşamasında öncelikle her bir monomer için uygun olan çözücü-oksidant sistemi belirlendi. Belirlenen çözücüde, oksidant: monomer mol oranı değiştirilerek farklı reaksiyon sürelerinde ve farklı reakiyon sıcaklıklarında çalışılarak polimerizasyon gerçekleştirildi. Dopant olarak p-TSA kullanılarak tüm deneyler dopantlı ortamda tekrarlandı. Literatürde özellikle p-TSA ile IBX birlikte kullanımının IBX'in reaktivitesini arttırdığı belirtilmektedir (Yusubov vd, 2017). Uygulanılan tüm parametrelerin reaksiyon verimine, polimerlerin yüzey özelliklerine ve iletkenliğine etkisi araştırıldı.

4. BÖLÜM

DENEYLER VE BULGULAR

4. 1. IBX sentezi (2)

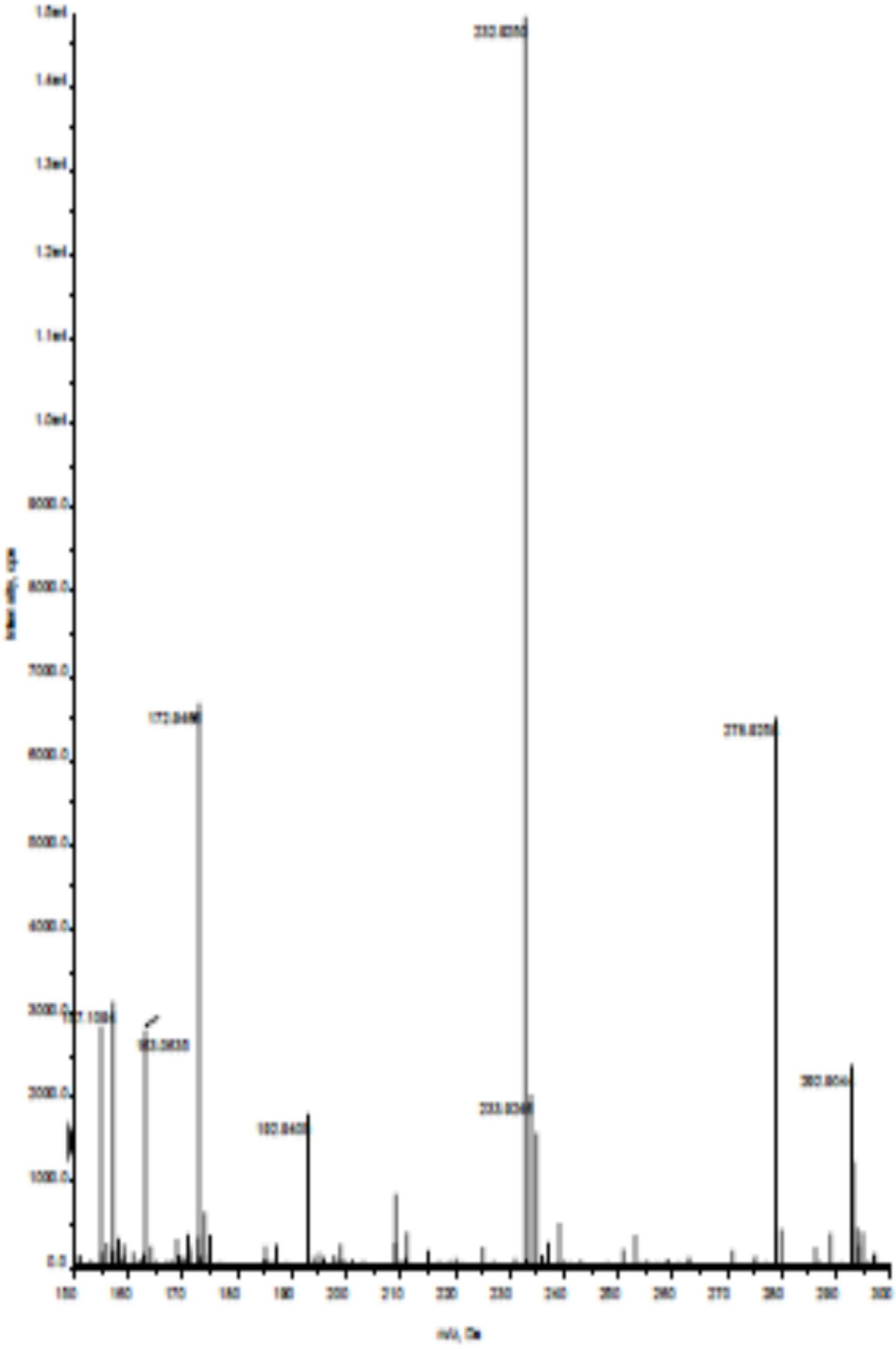


Şekil 4. 1. IBX sentezi **(2)**

250 mL bir cam balona geri soğutucu adapte edildi. 40.28 g (65.5 mmol) okson 163 mL saf suda çözülerek balona alındı. Üzerine 12.50 g (50.0 mmol) 2-iyodo benzoik asit **(1)** eklendi. Karışım 73 ℃'de 4 saat süre ile hızlı şekilde manyetik olarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra balon buz banyosuna oturtularak 1,5 saat bekletildi. Çöken beyaz renkli kristaller mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Çökelek önce saf su ile sonrada aseton ile yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu. 12.18 g beyaz renkli kristal yapılı IBX **(2)** elde edildi (şekil 4.1).

Verim: % 87

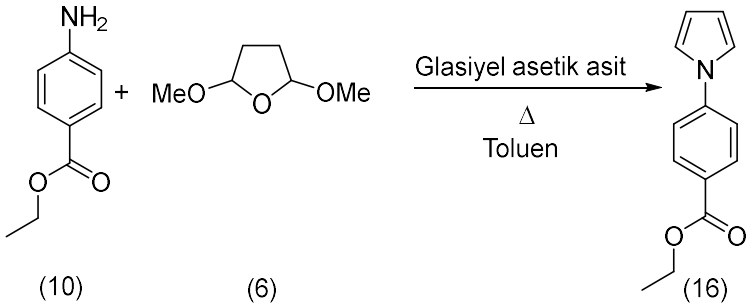
HRMS (ESI) m/z: $[M-H]^-$ $C_7H_4O_5I$ için hesaplanan: 278.9154; bulunan: 278.9258 (şekil 4.2)



Şekil 4. 2. Sentezlenen IBX'in HRMS spektrumu

4. 2. Monomerlerin sentezi

4. 2. 1. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat sentezi (16)



Şekil 4. 3. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat sentezi (16)

250 mL tek boyunlu balona Dean-Stark tuzağı ve geri soğutucu adapte edilerek 50 mL toluen, 50 mL Glasiyal asetik asit ve 15.54 mL (0.12 mol) 2,5-dimetoksitetrahidrofuran **(6)** eklendi. Manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı. Ardından 15.85 g (0.10 mol) Etil-4- aminobenzoat **(10)** eklenerek yağ banyosunun üzerinde 110°C'de 6 saat karıştırıldı. Toluen vakum altında uzaklaştırıldı. Balonda kalan koyu renkli katı bakiye etil asetat ile çözülerek 2 kez 50 mL saf su ve ardından 50 mL doygun $NaHCO_3$ ile yıkandı. Etilasetat uzaklaştırıldıktan sonra kalan bakiye izopropil alkolde 2 defa kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen açık renkli kristaller vakum etüvünde kurutuldu. 17.23 g açık sarı renkli bileşik elde edildi (Şekil 4.3-şekil 4.7).

Verim: % 80

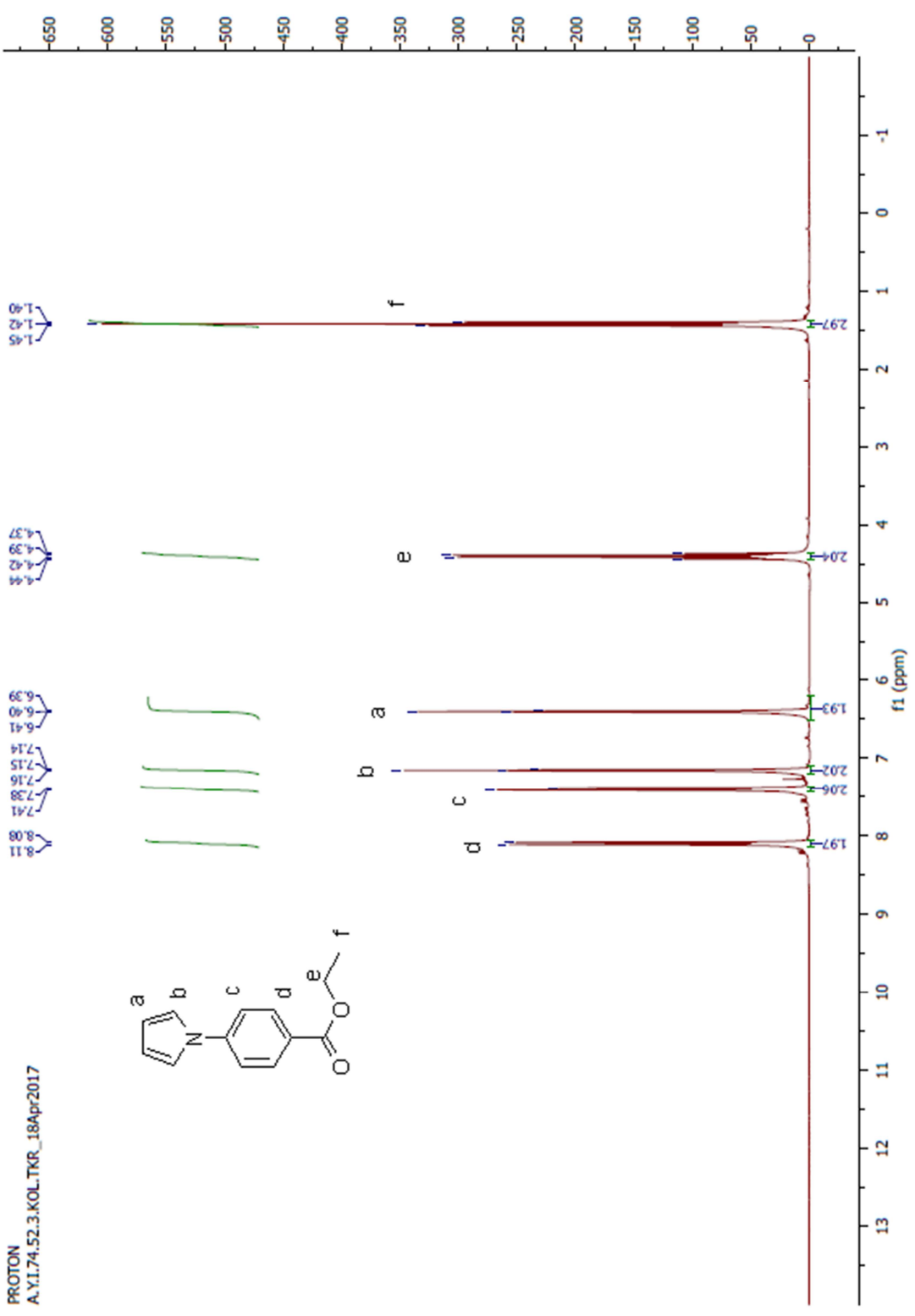
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.09 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.15 (t, *J* = 3 Hz, 2H), 6.40 (t, *J* = 3 Hz, 2H), 4.40 (q, *J* = 7.1, Hz, 2H), 1.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 166.1, 144.0, 131.5, 127.4, 119.4, 119.2, 111.8, 61.3, 14.7.

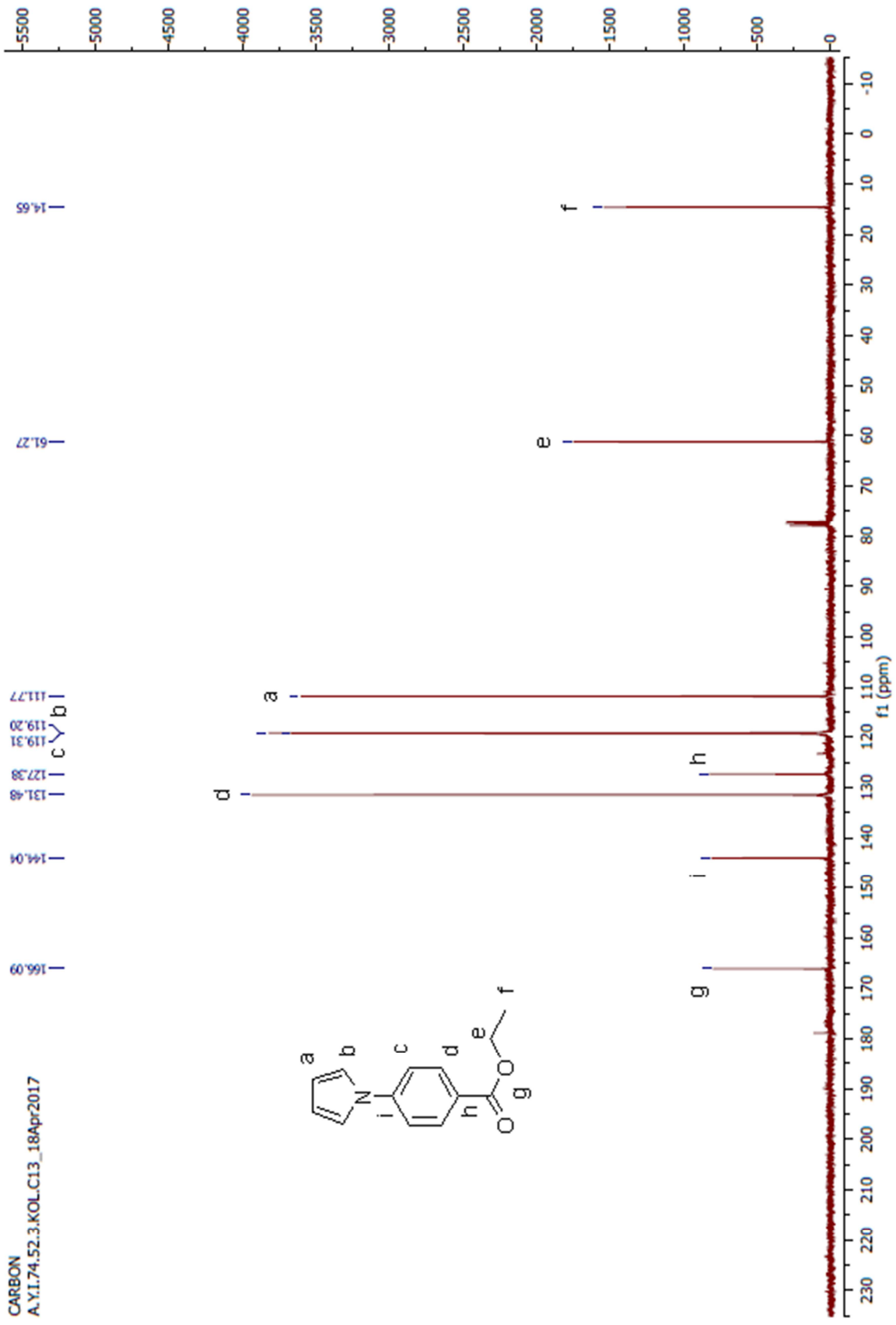
IR spektrumu (ATR) (cm^{-1}): 3143, 2981, 2936, 1701, 1605, 1329, 1277, 1190, 1106.

HRMS (ESI) m/z: $[M+H]^+$ $C_{13}H_{13}O_2N$ için hesaplanan: 216,1025; bulunan: 216,1195.

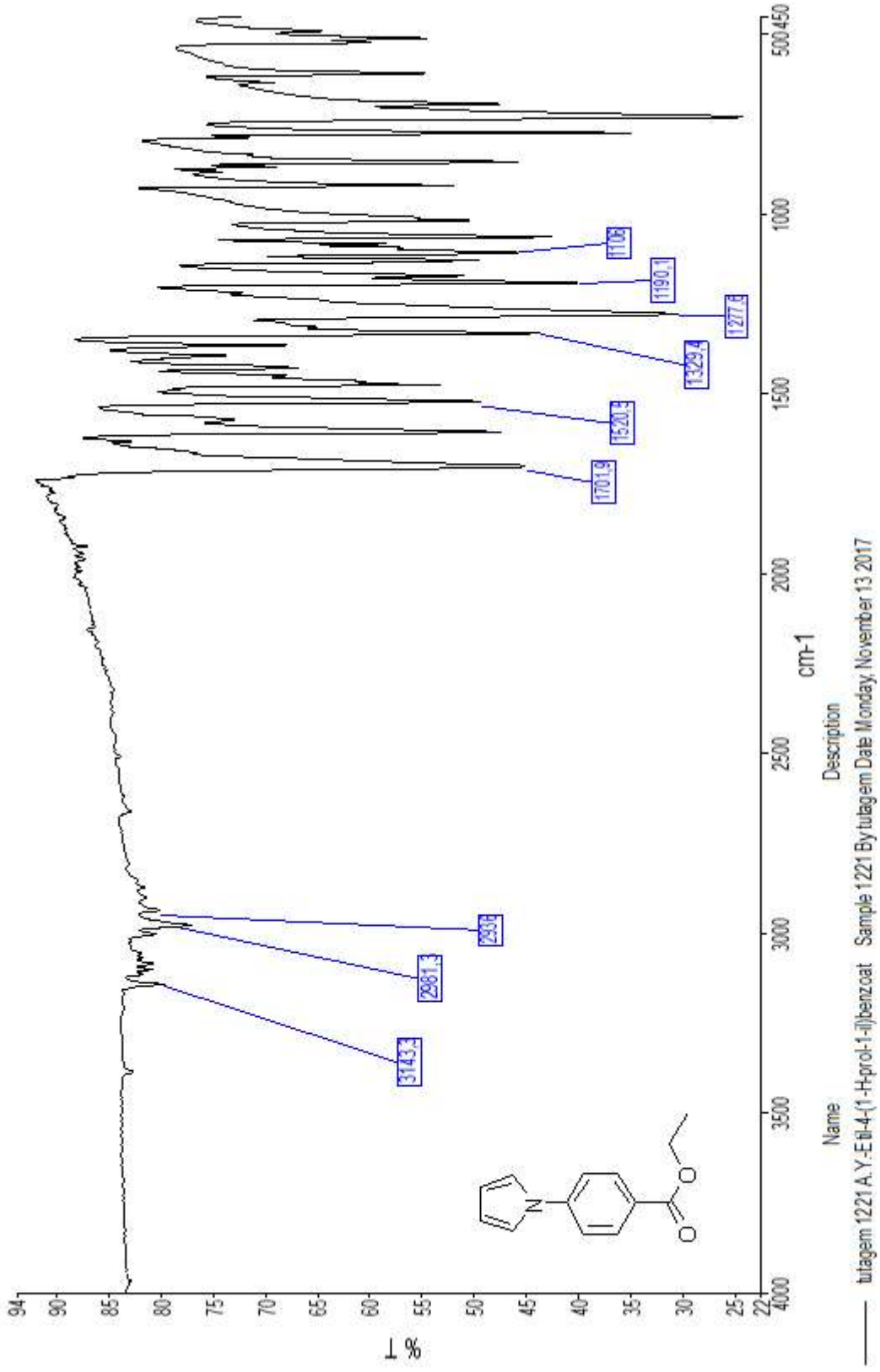
E. N. 75-76°C ve lit. 74-75°C (Zanka, Nishiwaki, Morinaga & Inoue, 1998).



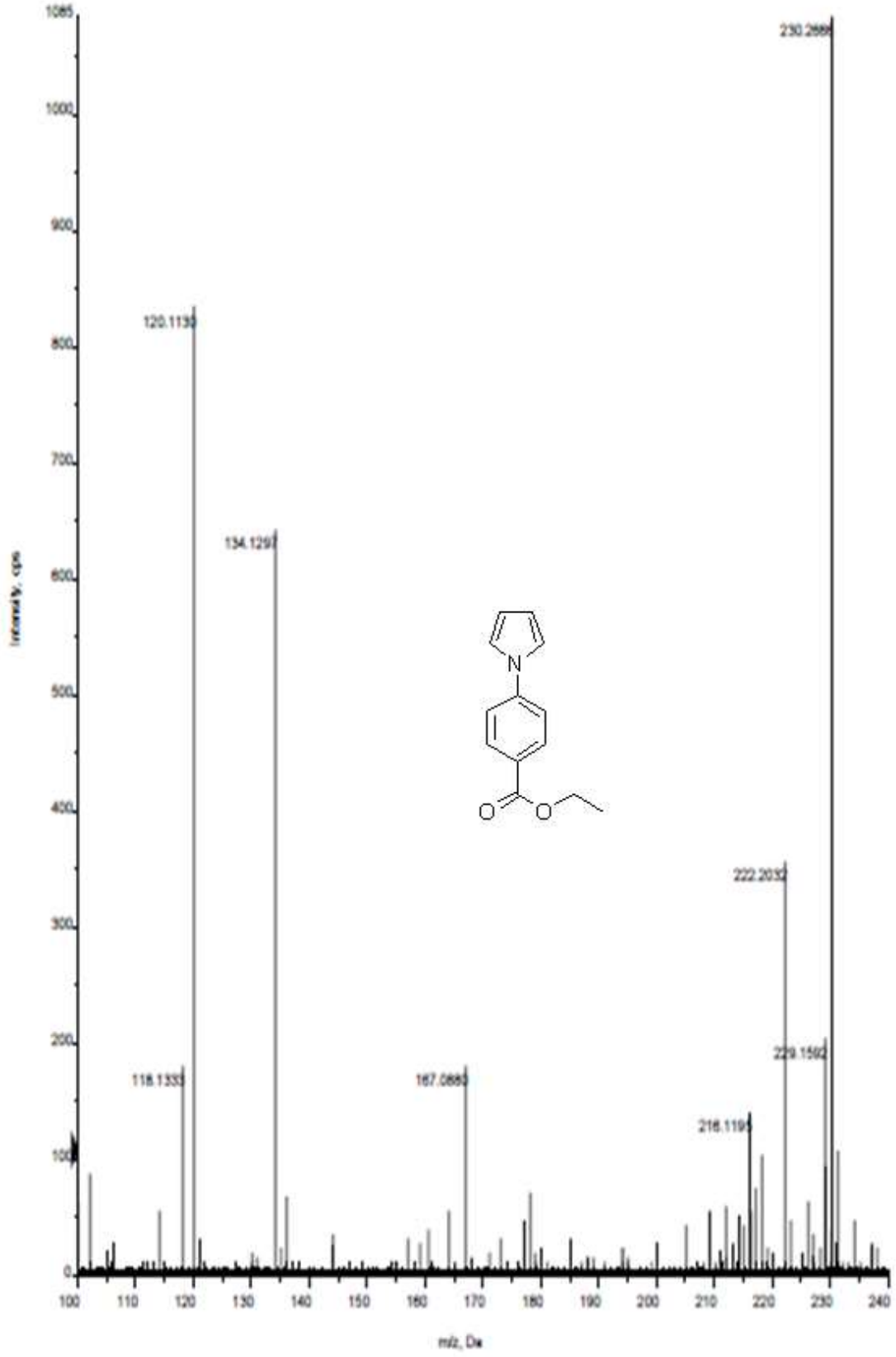
Şekil 4. 4. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat **(16)** ^{1}H NMR spetrumu



Şekil 4. 5. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoat **(16)** ^{13}C NMR spetrumu

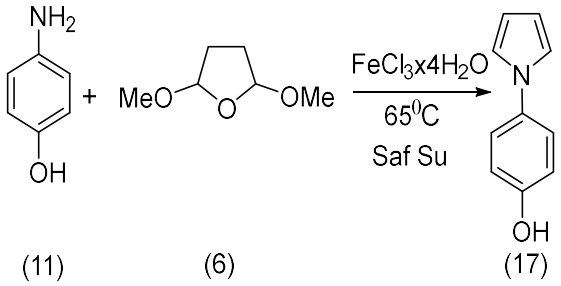


Şekil 4. 6. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoatın **(16)** IR spetrumu



Şekil 4. 7. Etil 4-(1H-pirol-1-il)benzoatın (16) HR-MS Spektrumu

4. 2. 2. 4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (17)



(11) (6) (17)

Şekil 4. 8. 4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (17)

250 mL'lik bir cam balona 60 mL saf suda çözünmüş 0.49 g (2.5 mmol) $FeCl_3$ ilave edildi. Üzerine 7.77 mL (60 mmol) 2,5- dimetoksitetrahidrofuran **(6)** eklendi ve 10 dakika karıştırıldı. Karışıma 5.45 g (50 mmol) 4 - amino fenol **(11)** yavaş yavaş eklendi. Yağ banyosunun sıcaklığı 65-70 ˚C' ye getirilerek 20 saat süresince manyetik olarak karıştırıldı. Karışım bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı ve ayırma hunisine alındı. 2 defa 100 mL dietil eter ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan eter fazı $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Vakum altında dietil eter uzaklaştırıldı. Ürün etüvde vakum altında kurutuldu. Hekzan: etilasetat: metanol (10: 2: 1) karışımında kolon kromotografisi ile saflaştırıldı. 4.14 g beyaz kristal yapılı ürün elde edildi. (Şekil 4.8-şekil 4.12)

Verim: % 52

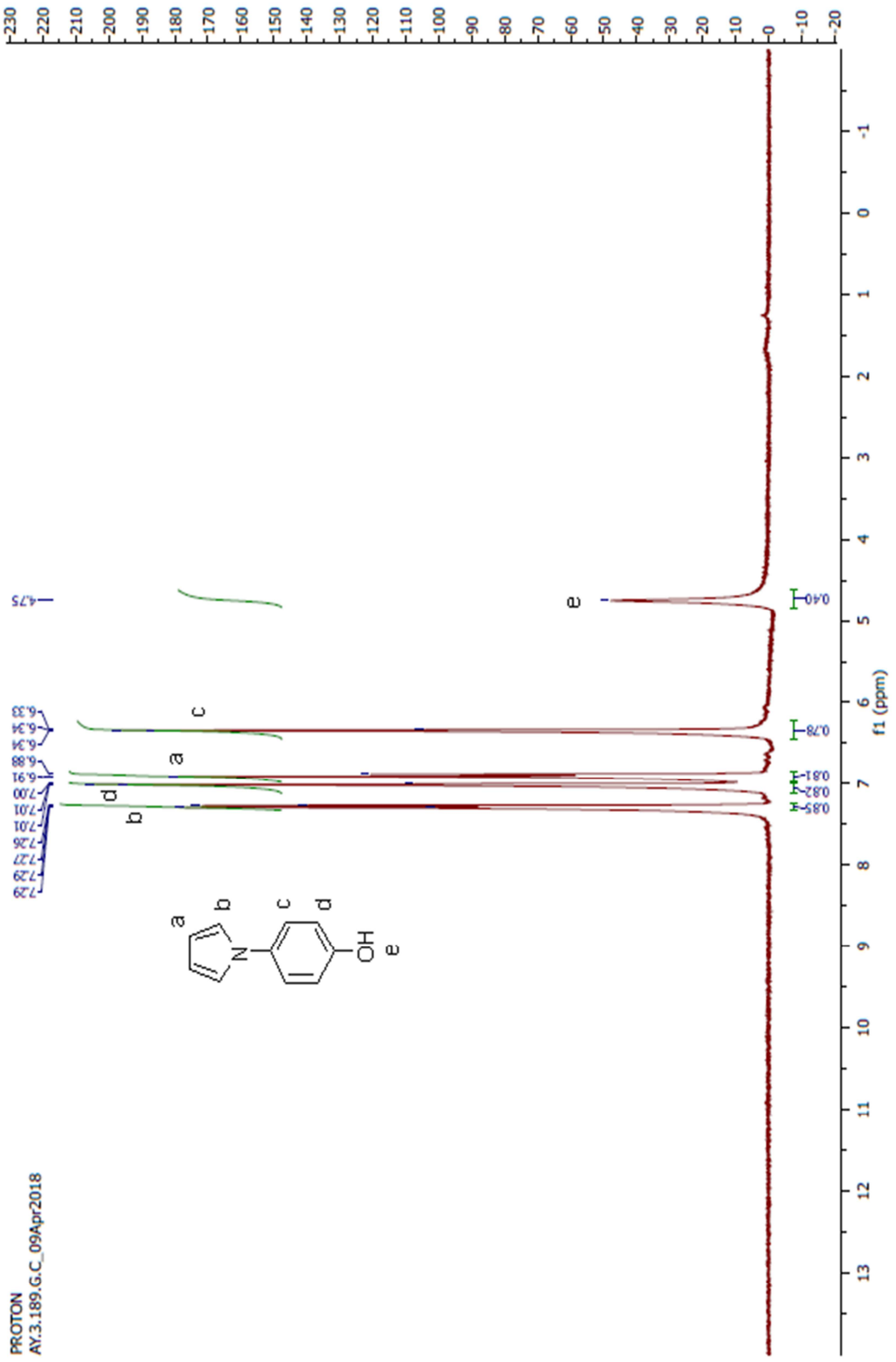
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.29 (dd, J = 6.6, 2.1 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 6.90 (dd, J = 6.6, 2.1 Hz, 2H), 6.35 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 4.71 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 153.8, 134.9, 122.7, 120.0, 116.3, 110.1.

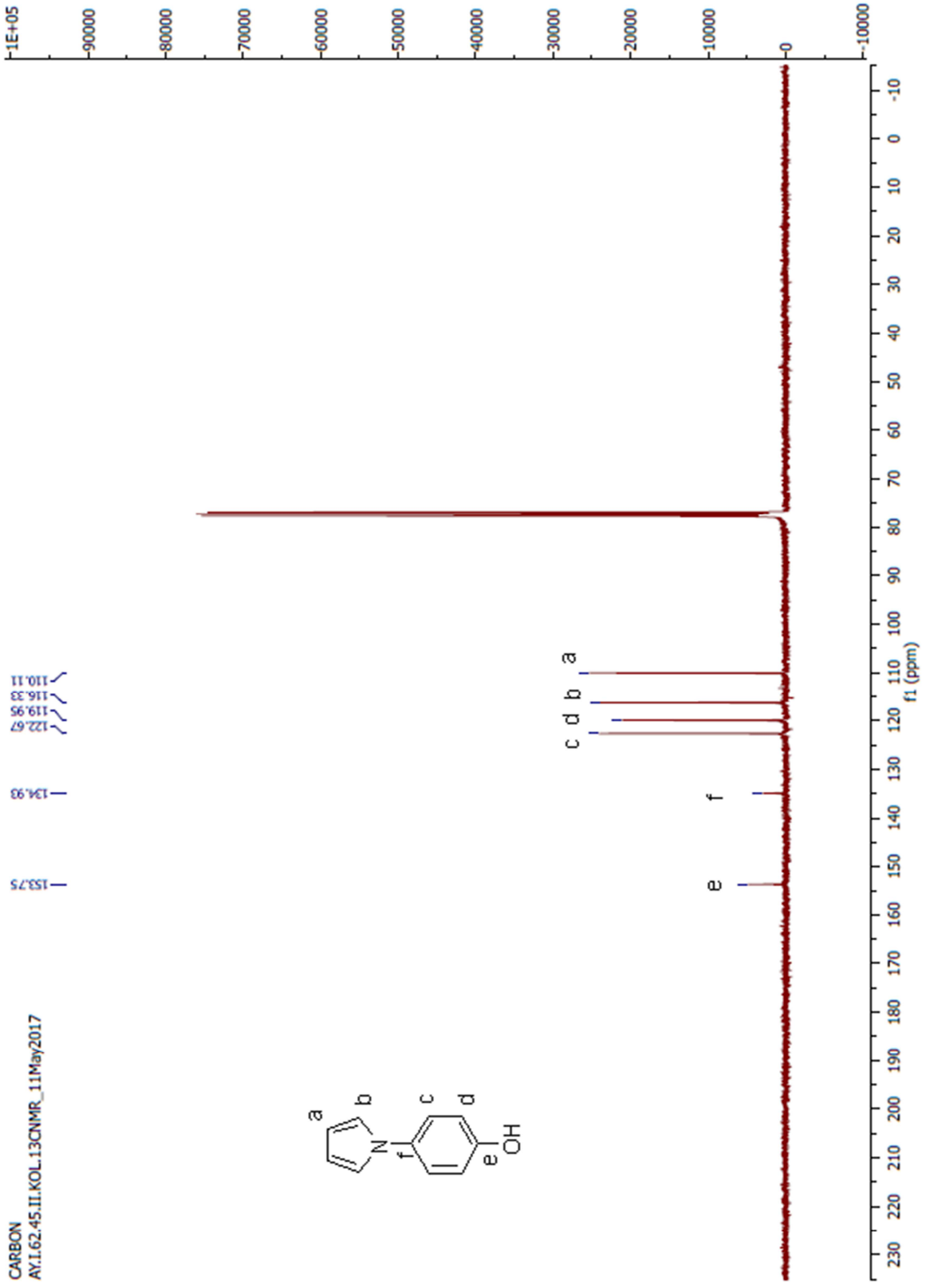
IR spektrumu (ATR) (cm^{-1}): 3382, 3145, 3045, 1605, 1450, 1323, 1070.

HRMS (ESI) m/z: $[M+H]^+$ $C_{10}H_9ON$ için hesaplanan: 160.0762; bulunan: 160.0757.

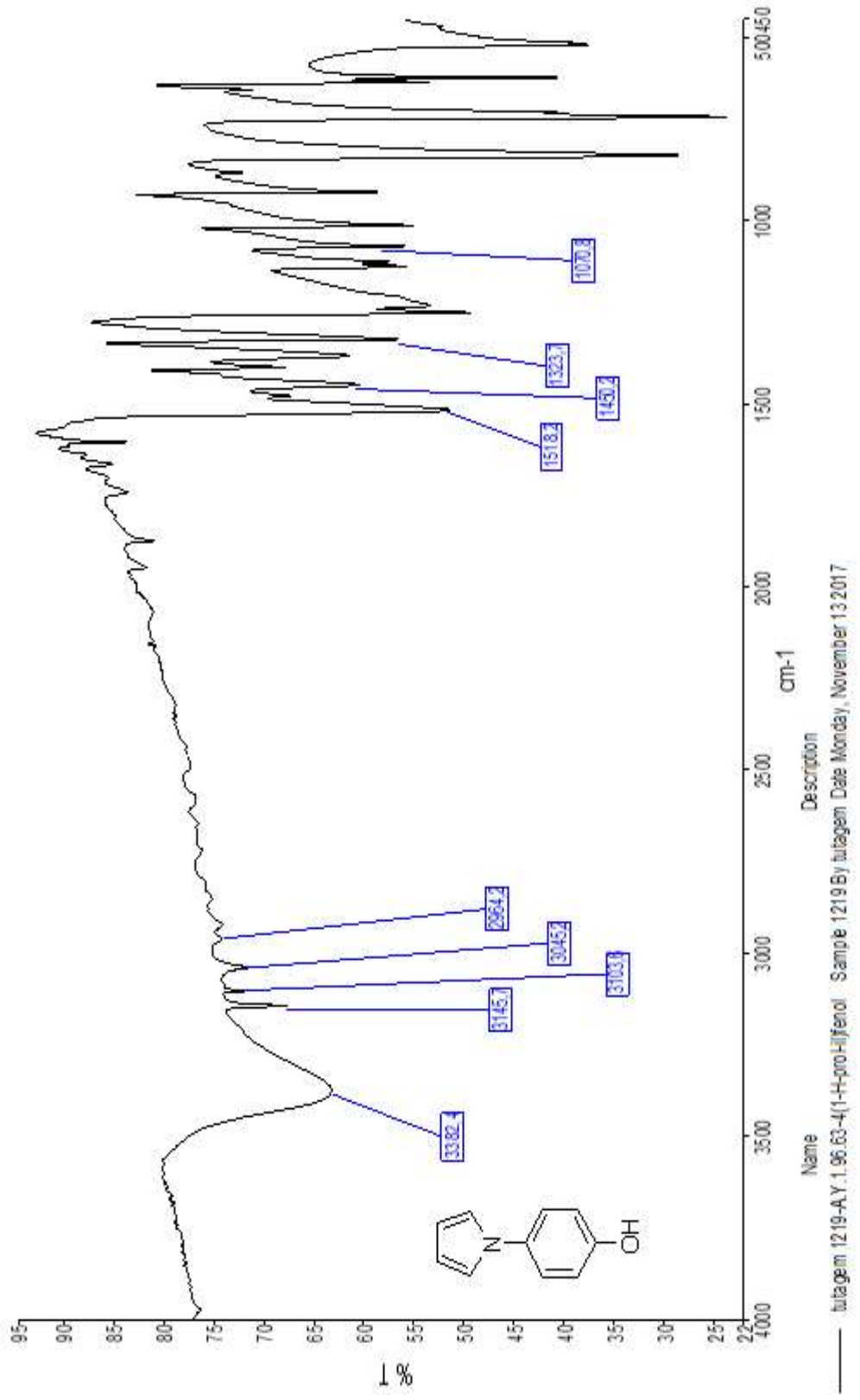
E.N.: 117-119 ºC lit. E. N.: 116-118 °C (More vd., 2015).



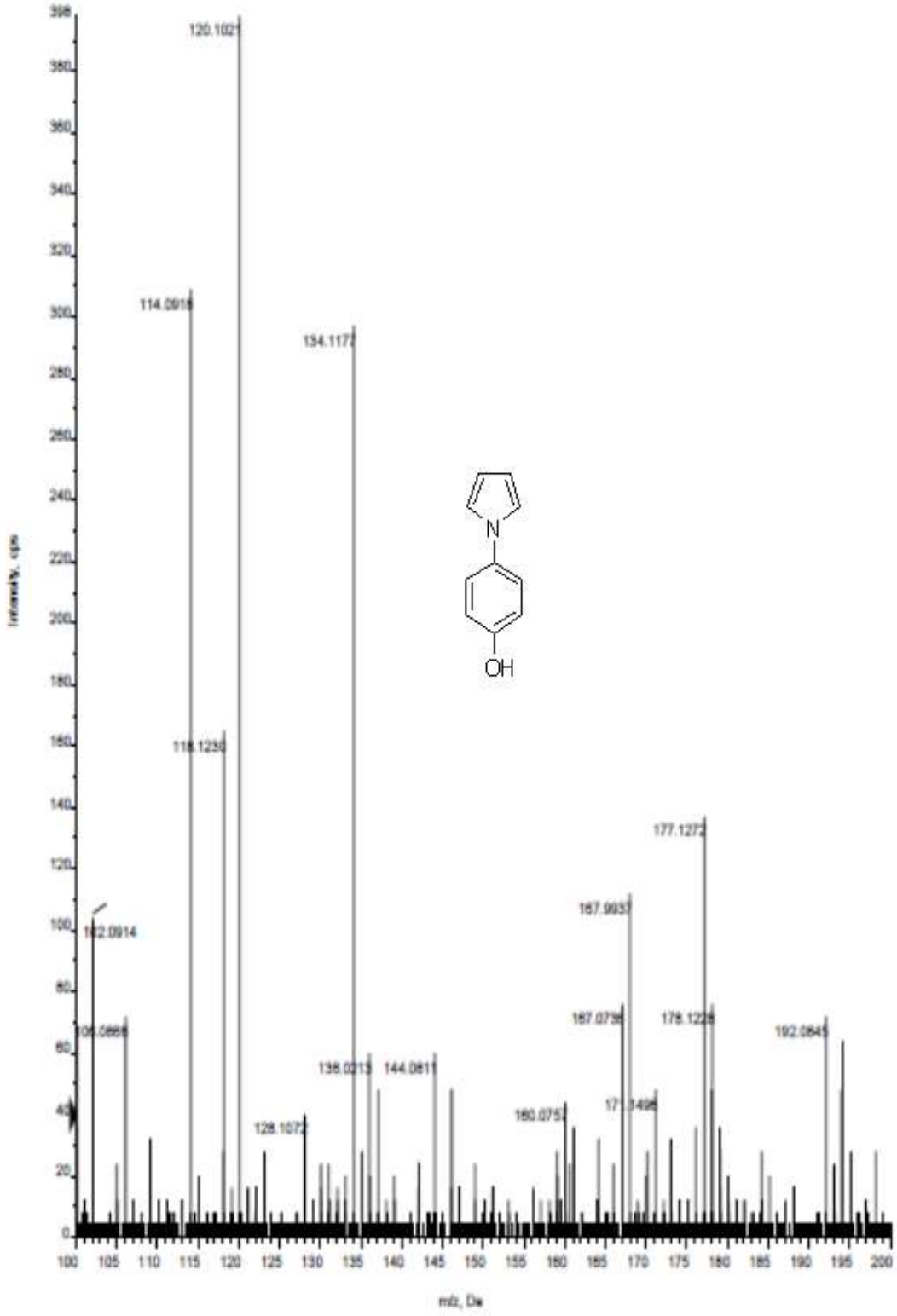
Şekil 4. 9. 4-(1H-pirol-1-il) fenolün **(17)** ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 4. 10. 4-(1H-pirol-1-il) fenolün (17) ^{13}C-NMR Spektrumu

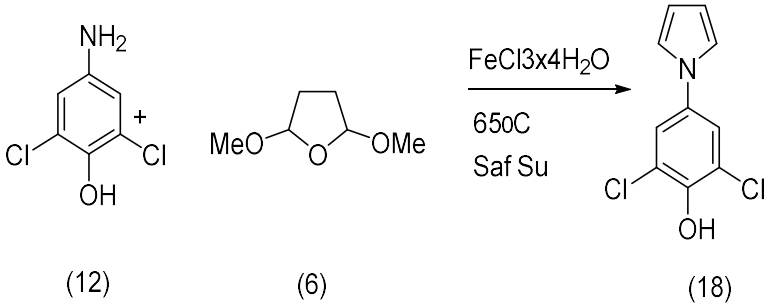


Şekil 4. 11. 4-(1H-pirol-1-il) fenolün (17) FTIR Spektrumu



Şekil 4. 12. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün (17) HR-MS Spektrumu

4. 2. 3. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (18)



Şekil 4. 13. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi **(18)**

250 mL'lik bir cam balona 60 mL saf suda çözünmüş 0.49 g (2.5 mmol) $FeCl_3$ ilave edildi. Üzerine 7.77 mL (60 mmol) 2,5- dimetoksitetrahidrofuran **(6)** eklendi ve 10 dakika karıştırıldı. Karışıma 8.90 g (50 mmol) 2,6-dikloro-4-amino-fenol **(12)** yavaş yavaş eklendi. Yağ banyosunun sıcaklığı 65-70 °C' ye getirilerek 20 saat süresince manyetik olarak karıştırıldı. Karışım bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı ve ayırma hunisine alındı. 2 defa 100 mL dietil eter ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan eter fazı $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Vakum altında dietil eter uçuruldu. Ürün etüvde vakum altında kurutuldu. Hekzan: etilasetat: metanol (10: 2: 1) karışımında kolon kromotografisi saflaştırıldı. 3.64 g sarı-gri kristal yapılı ürün elde edildi (şekil 4.13-1şekil 4. 17).

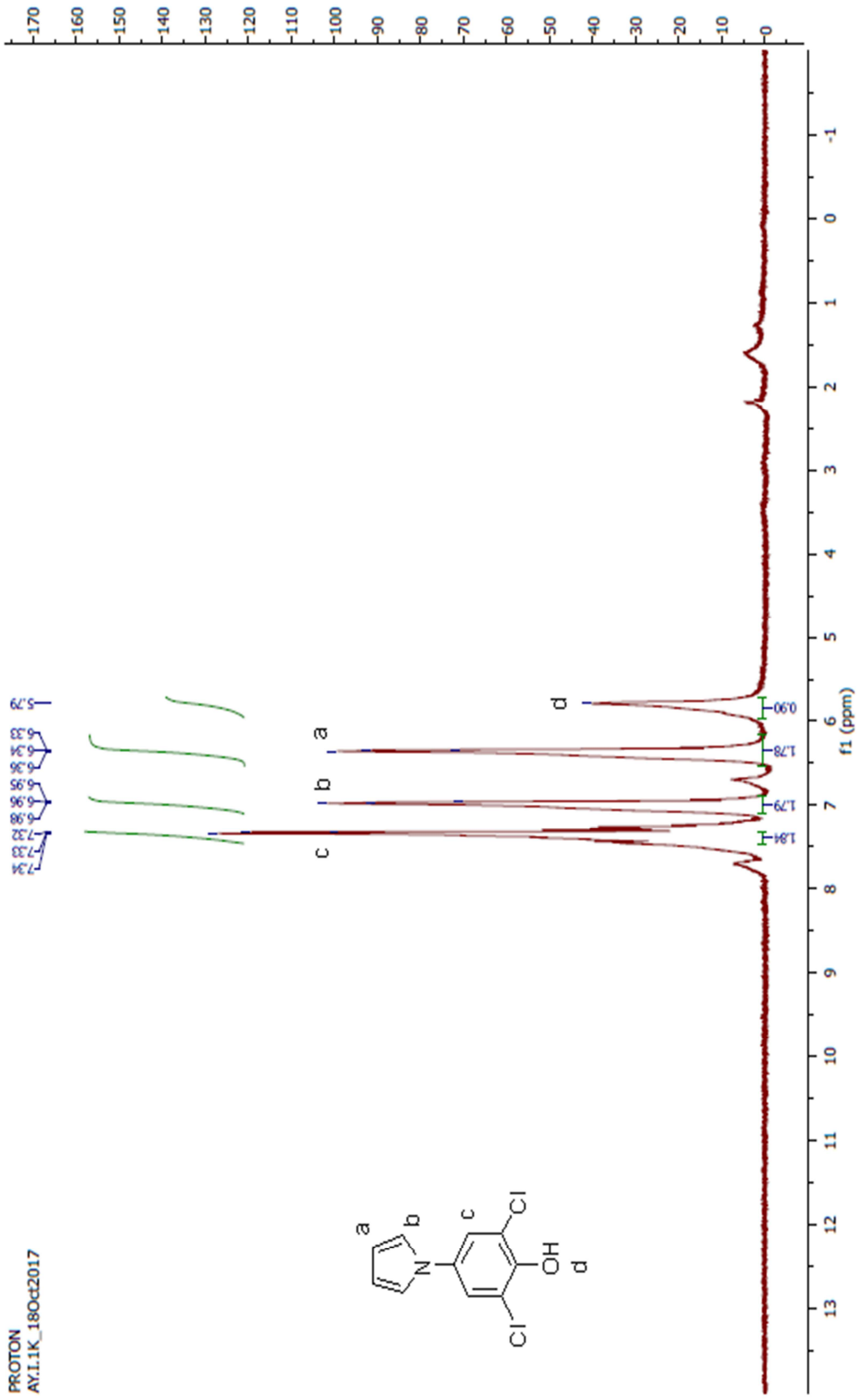
Verim: % 32

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.33 (broad s, 2H), 6.96 (t, J = 3.0 Hz, 2H), 6.34 (t, J = 3.0 Hz, 2H), 5.79 (s, 1H).

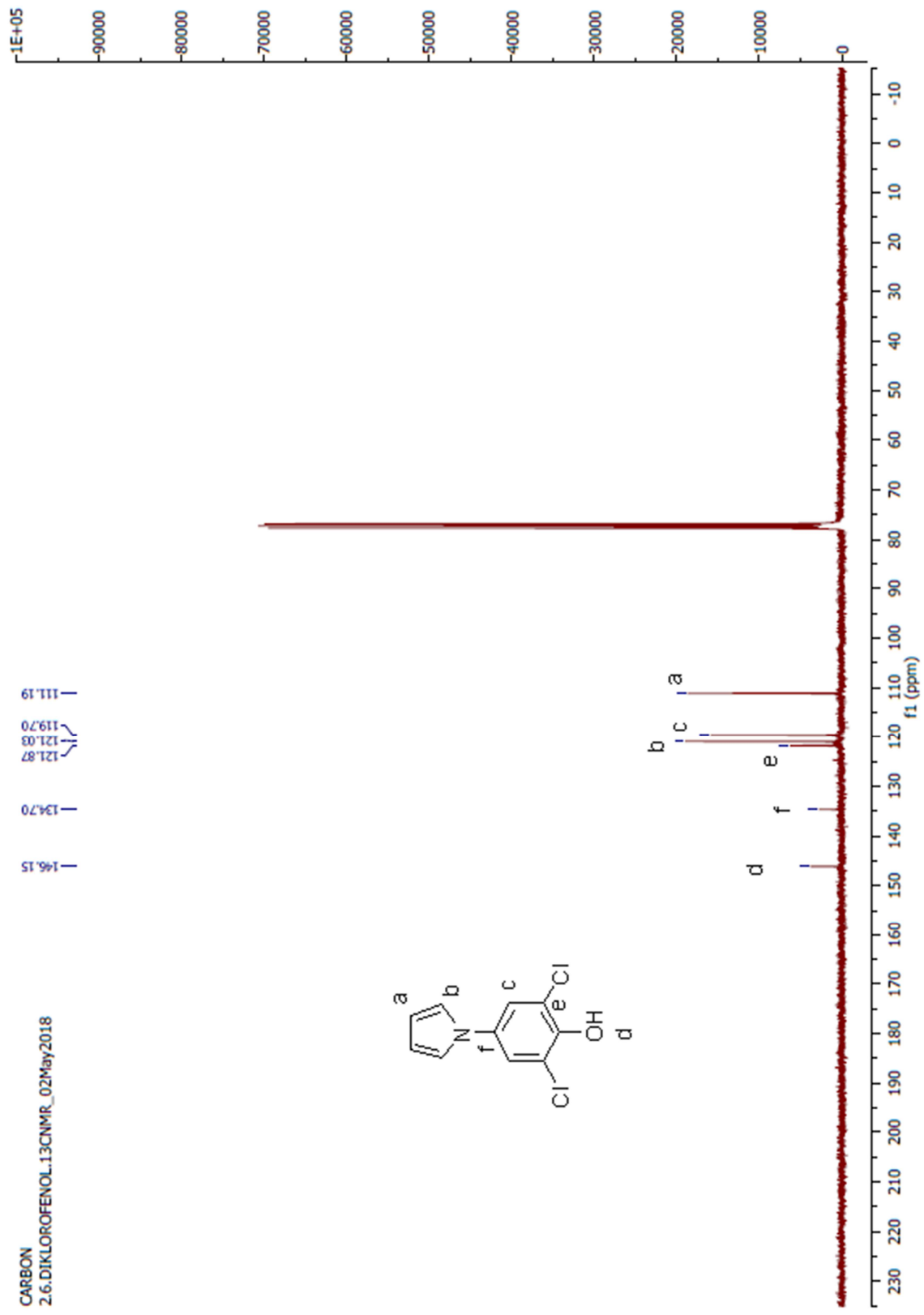
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 146.2, 134.7, 121.9, 121.0, 119.7, 111.2.

IR spektrumu (ATR): 3372, 3132, 1602, 1583, 1320, 1077, 730 cm^{-1}.

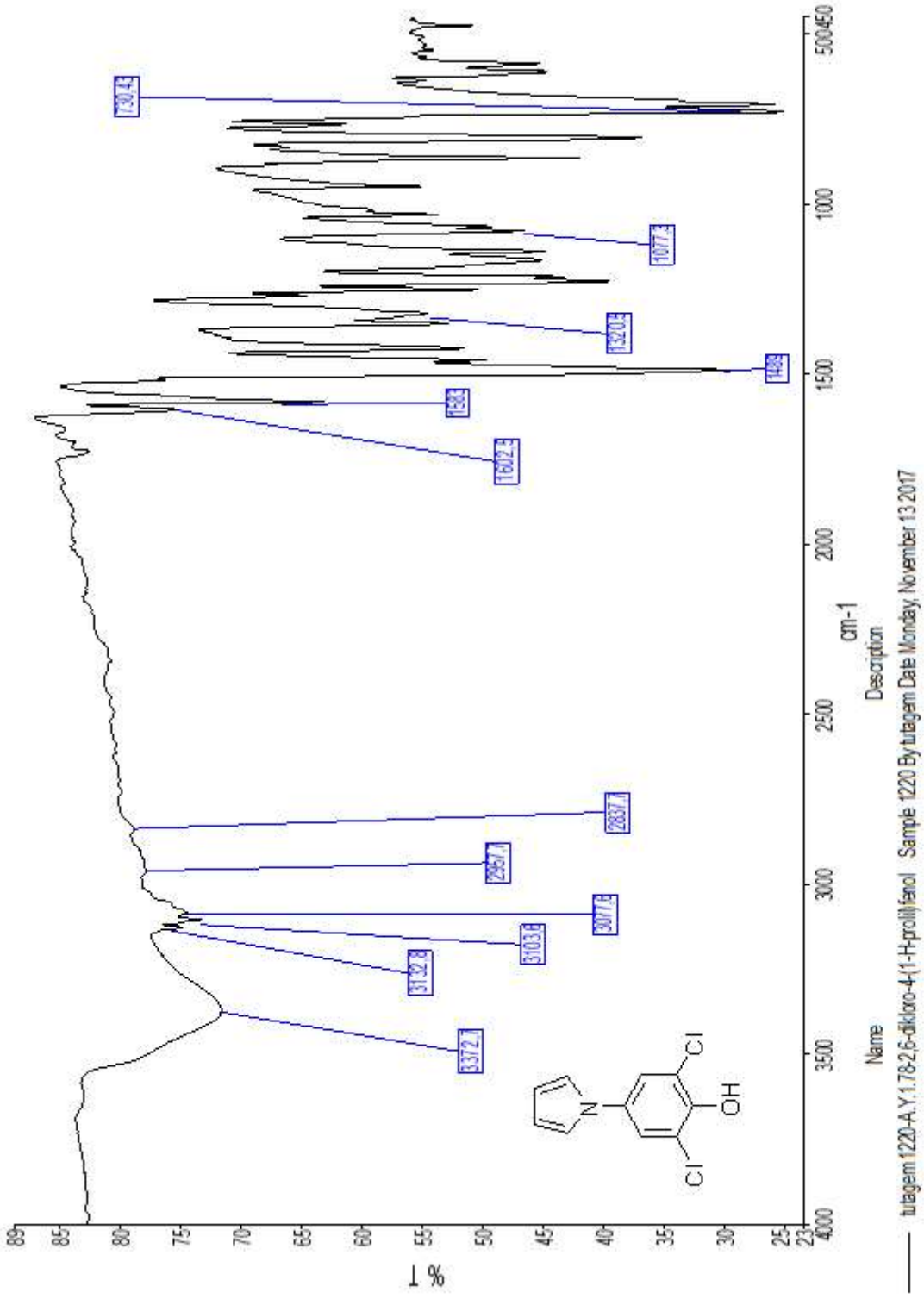
HRMS (ESI) m/z: $[M-H]^-$ $C_{10}H_7ONCl_2$ için hesaplanan: 225.9827; bulunan: 225.9830.



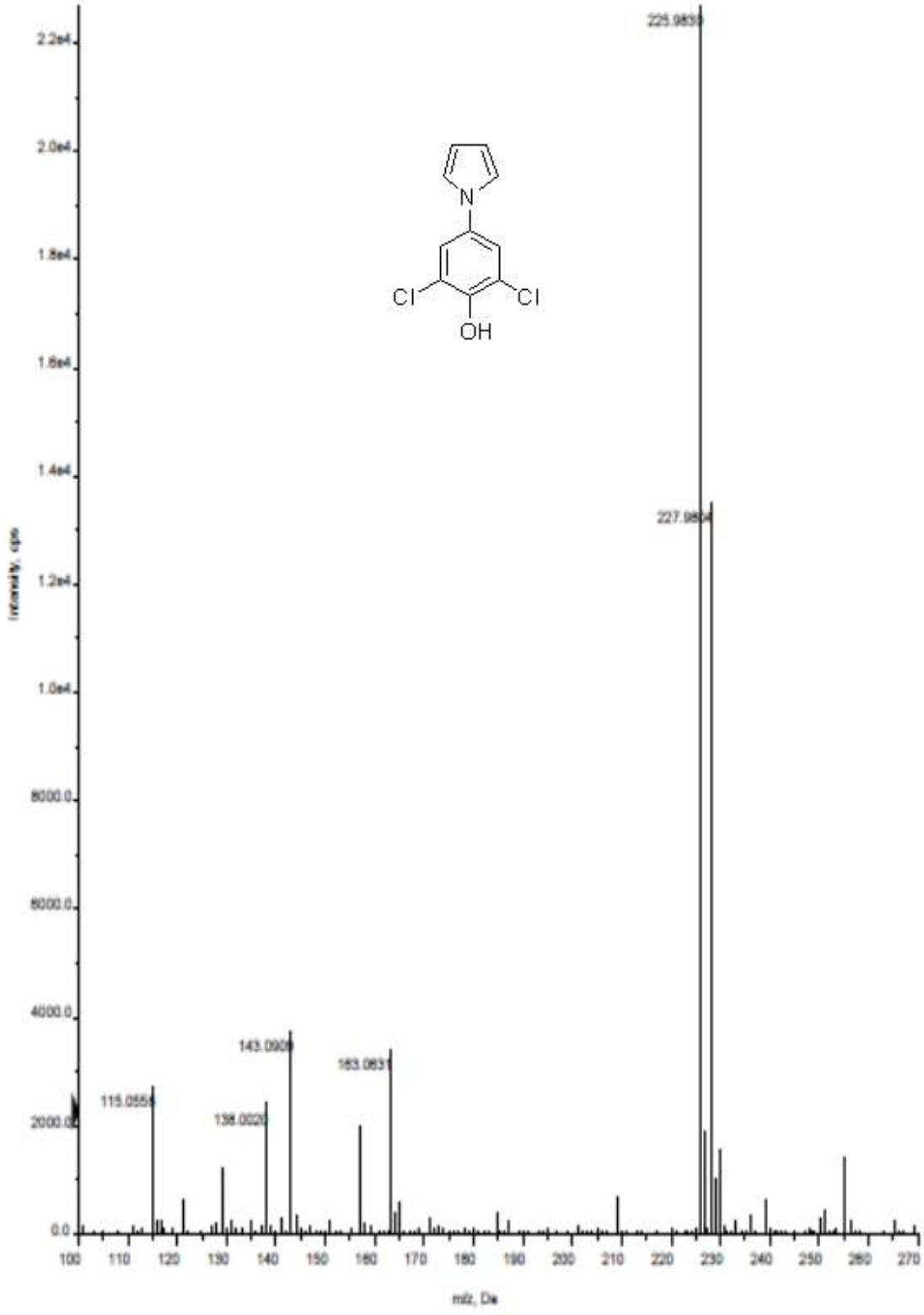
Şekil 4. 14. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il) fenolün (18) ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 4. 15. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il) fenolün (18) ^{13}C-NMR Spektrumu

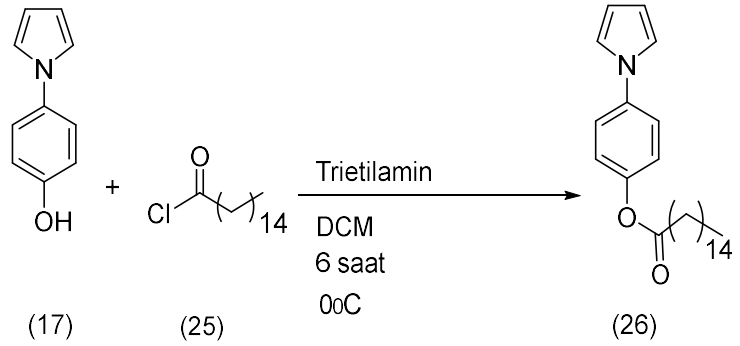


Şekil 4. 16. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il) (18) fenolün IR Spektrumu



Şekil 4. 17. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenolün(18) HRMS Spektrumu

4. 2. 4. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (26)



Şekil 4. 18. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (26)

0ºC'ye kadar buz-tuz karışımı ile soğutulan 25 mL'lik bir cam balona 15 mL diklorometanda çözünmüş 0.15 g (1 mmol) 4-(1-H-pirol-1-il)fenol **(17)** alındı. Üzerine 0.48 mL (3.5 mmol) trietilamin eklendi ve sistemden azot gazı geçirilerek 10 dakika karıştırıldı. Karışıma 0.52 mL (1.75 mmol) palmitoil klorür **(25)** damla damla ilave edilerek, 0 °C'de 6 saat manyetik olarak karıştırıldı. Karışım saf suya dökülerek doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötrleştirildi. 3 defa 50 mL diklorometan ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Vakum altında dietil eter uzaklaştırıldı. Ürün etüvde vakum altında kurutuldu. Hekzan: etilasetat (20: 1) karışımında kolon kromotografisi saflaştırıldı. 0.31 g beyaz kristal yapılı bileşik elde edildi. (şekil 4.18- şekil 4. 22).

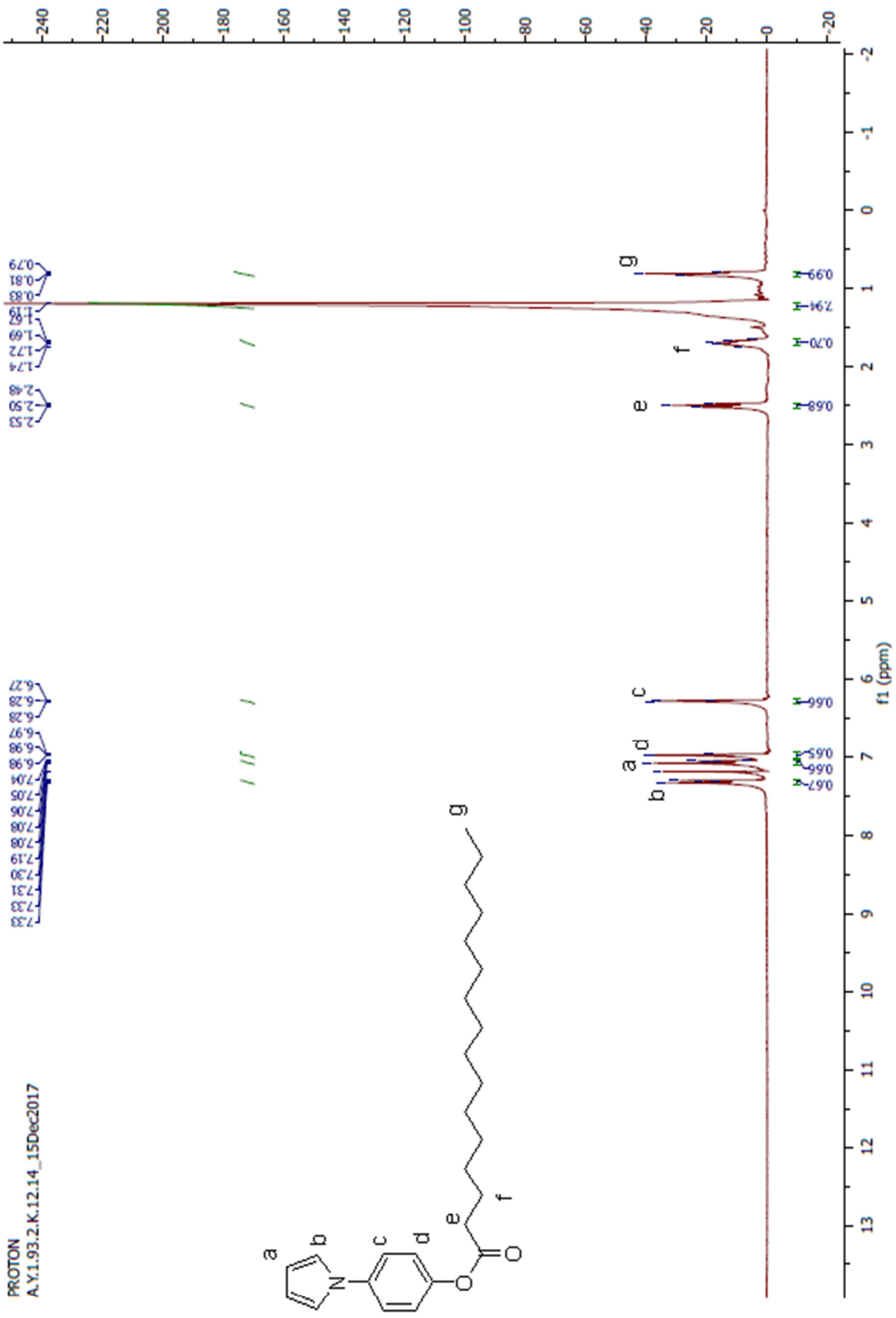
Verim: % 80

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.32 (dd, *J* = 6.7, 2.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, *J* = 6.7, 2.1 Hz, 2H), 6.98 (t, *J* = 2.25 Hz, 2H), 6.28 (t, *J* = 2.25 Hz, 2H), 2.50 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.74 – 1.65 (m, 2H), 1.19 (br. s, 24H), 0.81 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H).

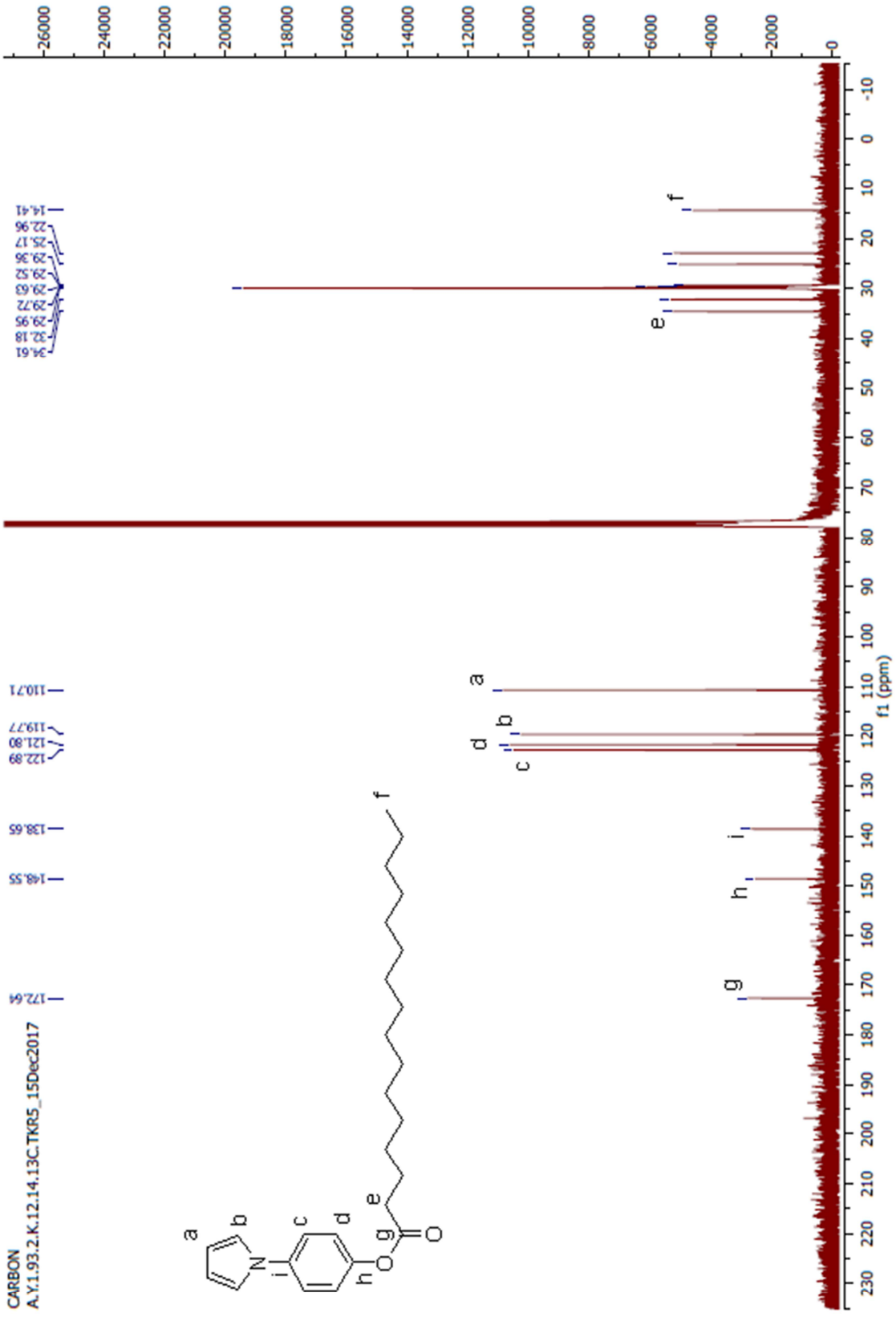
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 172.6, 148.6, 138.7, 122.9, 121.8, 119.8, 110.7, 34.6, 32.2, 30.0, 29.92, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 25.2, 23.0, 14.4.

IR spektrumu (ATR)(cm^{-1}): 3158, 3139, 2957, 2847, 1745, 1521,1463, 1330, 1126.

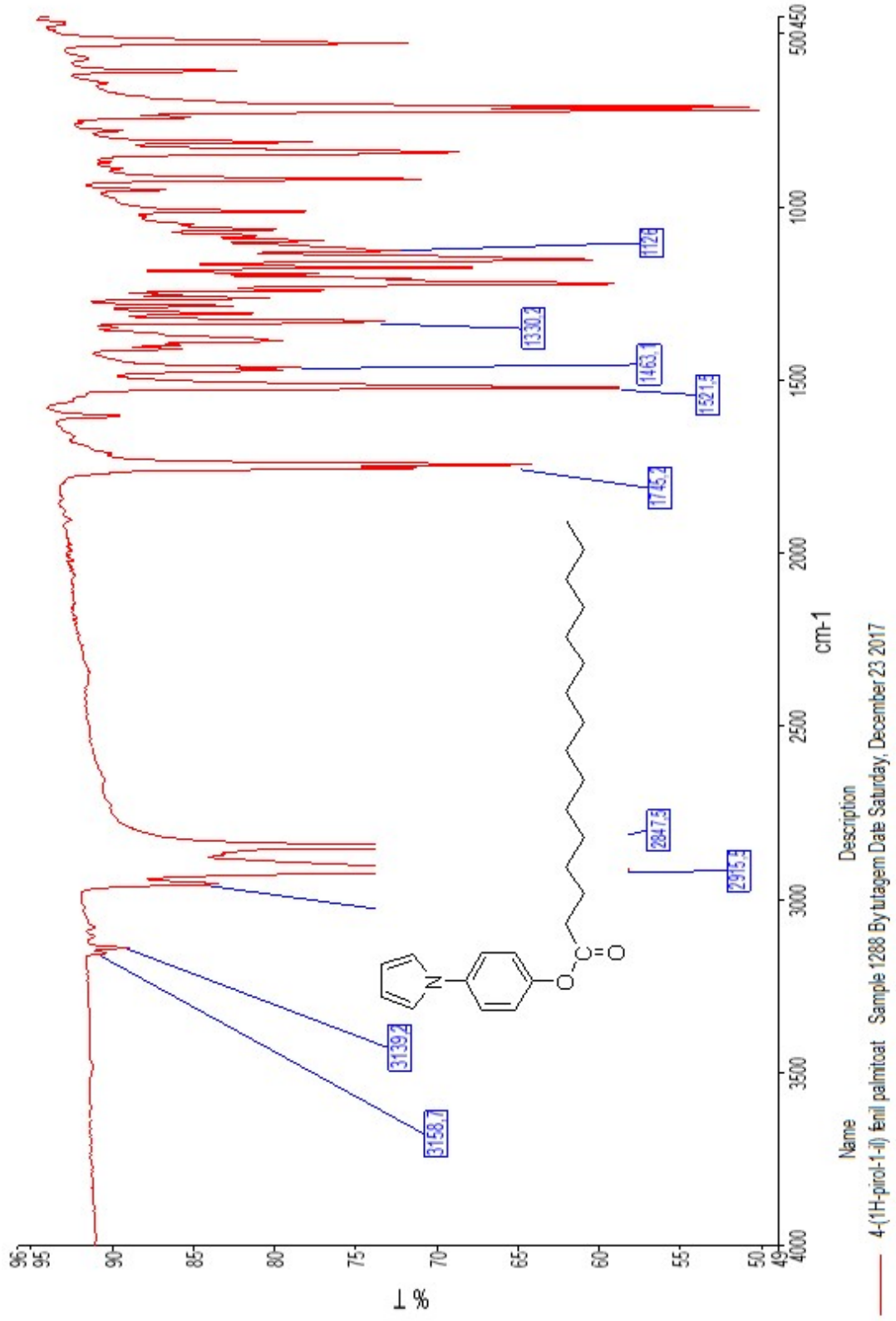
HRMS (ESI) m/z: $[M+NH_4]^+$ $C_{26}H_{39}O_2N$ için hesaplanan: 415.3725; bulunan: 415.8137.



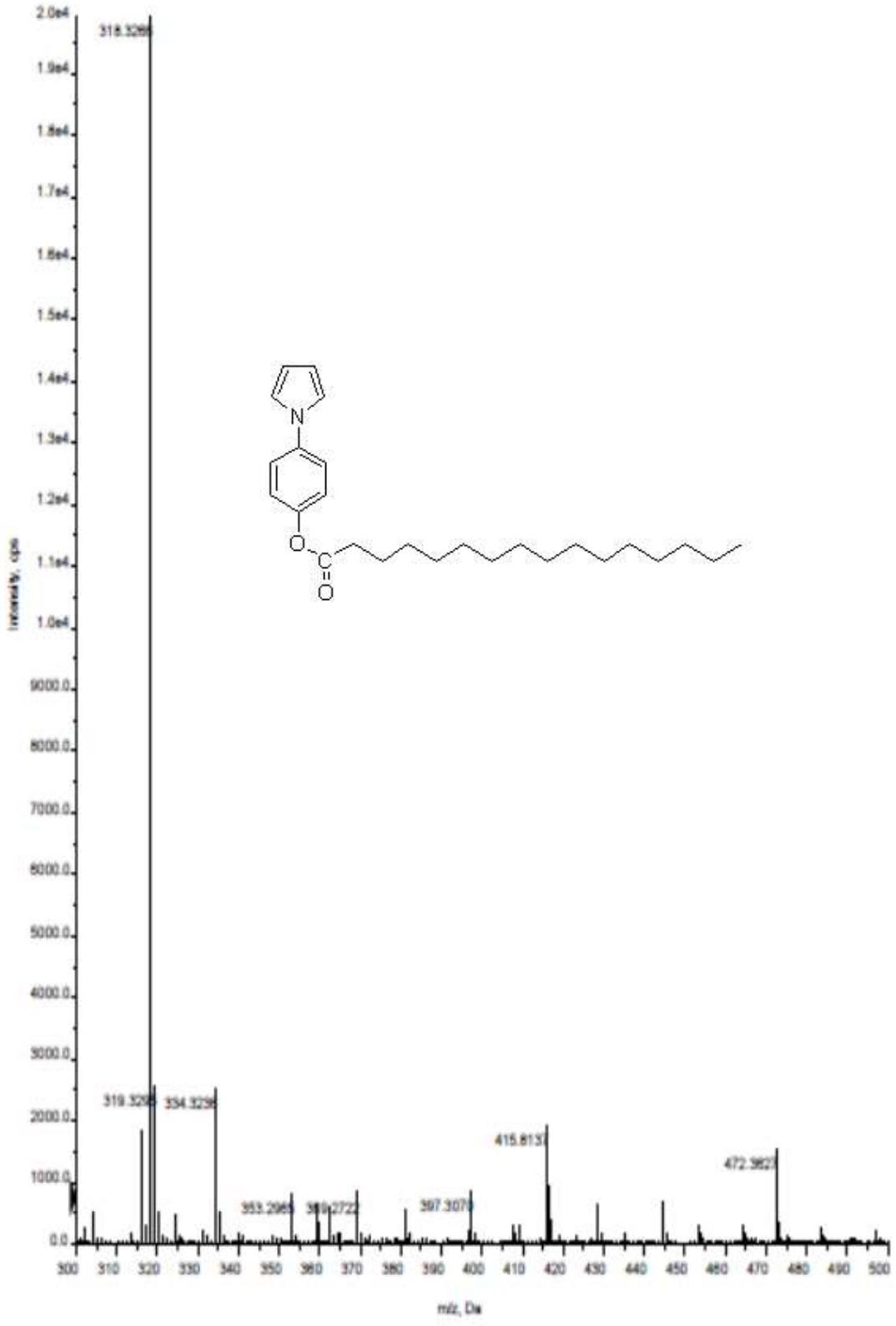
Şekil 4. 19. 4-(1H-pirol-1-il) fenil palmitoatın **(26)** ^{1}H NMR Spektrumu



Şekil 4. 20. 4-(1H-pirol-1-il) fenil palmitoatın (26) ^{13}C NMR Spektrumu

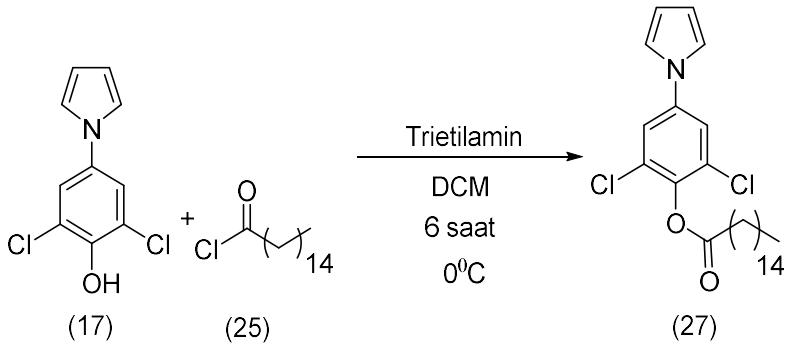


Şekil 4. 21. 4-(1H-pirol-1-il) fenil palmitoatın (26) IR Spektrumu



Şekil 4. 22. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatın (26) HRMS Spektrumu

4. 2. 5. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (27)



Şekil 4. 23. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat (27)sentezi

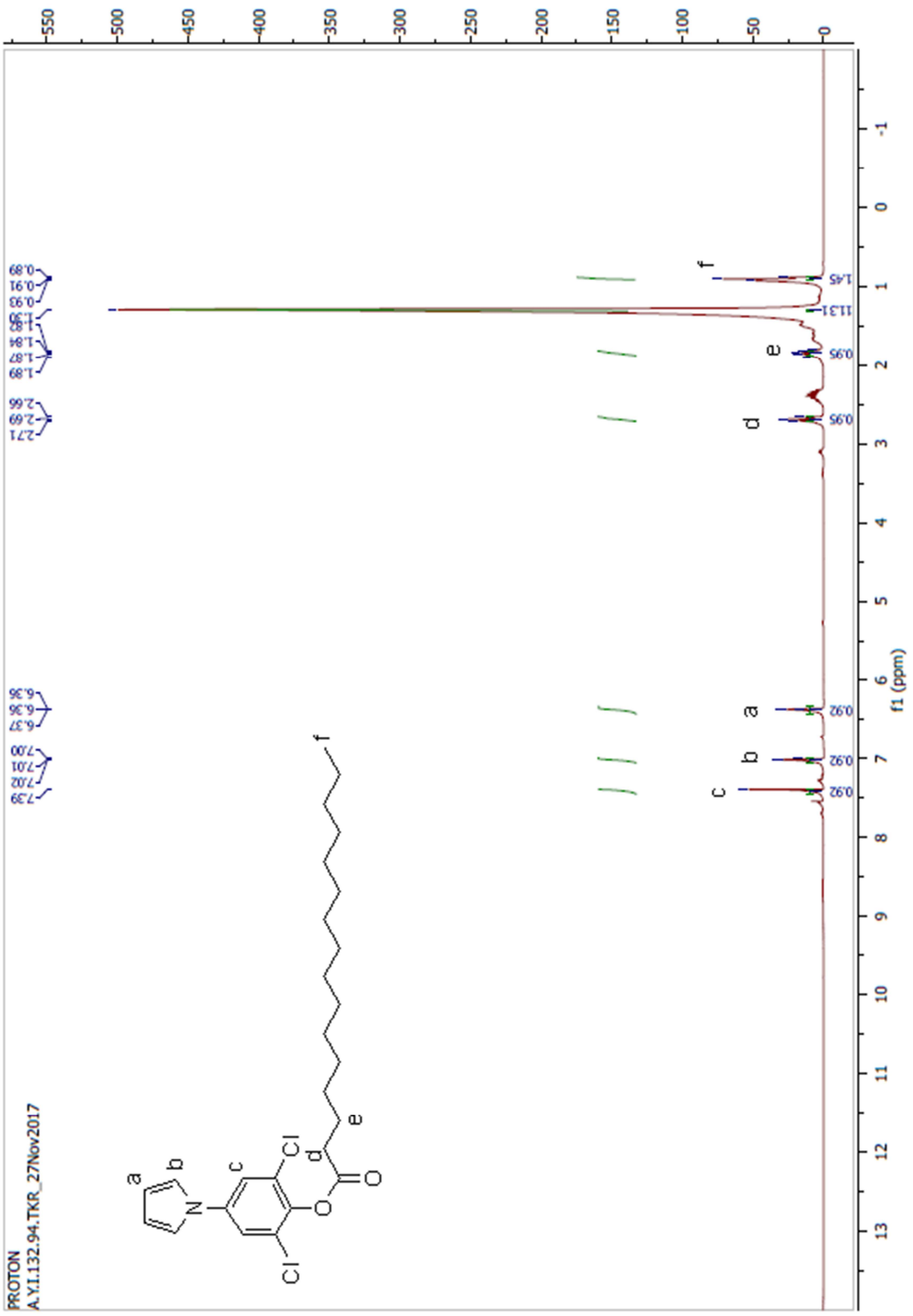
0 ºC'ye kadar buz-tuz karışımı ile soğutulan 100 mL'lik bir cam balona 40 mL diklorometanda çözünmüş 1.13 g (5 mmol) 2,6 dikloro-4-(1-H-pirol-1-il)fenol **(17)** alındı. Üzerine 2.64 mL (8.75 mmol) trietilamin eklendi ve sistemden azot gazı geçirilerek 10 dakika karıştırıldı. Karışıma 5.64 mL (8.75 mmol) palmitoil klorür damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C'de 6 saat karıştırılarak devam ettirildi. Karışım saf suya döküldü ve 80 mL doygun $NaHCO_3$ (sodyum bikarbonat) çözeltisi ile nötrlendi. 3 defa 50 mL diklorometan ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu süzüldü. Vakum altında dietil eter uçuruldu. Ürün etüvde vakum altında kurutuldu. Hekzan: etilasetat (20: 1) karışımında kolon kromotografisi saflaştırıldı. 1.39 g beyaz –krem renkli kristal yapılı bileşik elde edildi (şekil 4.23-4.30)

Verim: % 60

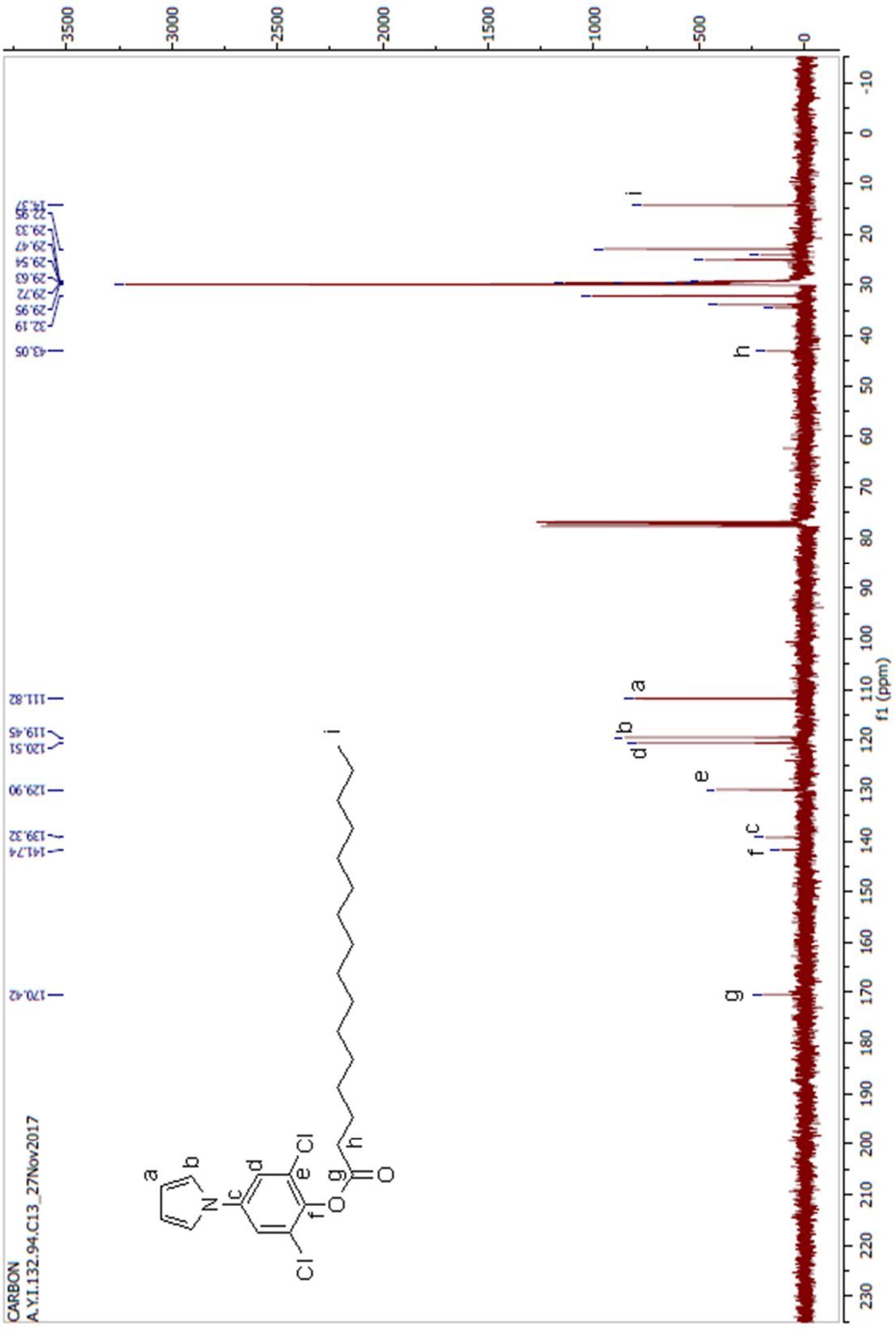
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.39 (broad s, 2H), 7.01 (t, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.36 (t, *J* = 2.2 Hz, 2H), 2.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.88 – 1.82 (quin, 2H), 1.40-1.25 (m, 24H), 0.91 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 170.4, 141.7, 139.3, 129.9, 120.5, 119.5, 111.8, 33.9, 32.2, 29.95, 29.78, 29.72, 29.69, 29.63, 29.54, 29.47, 29.41, 29.3, 25.1, 24.1, 23.0, 14.4.

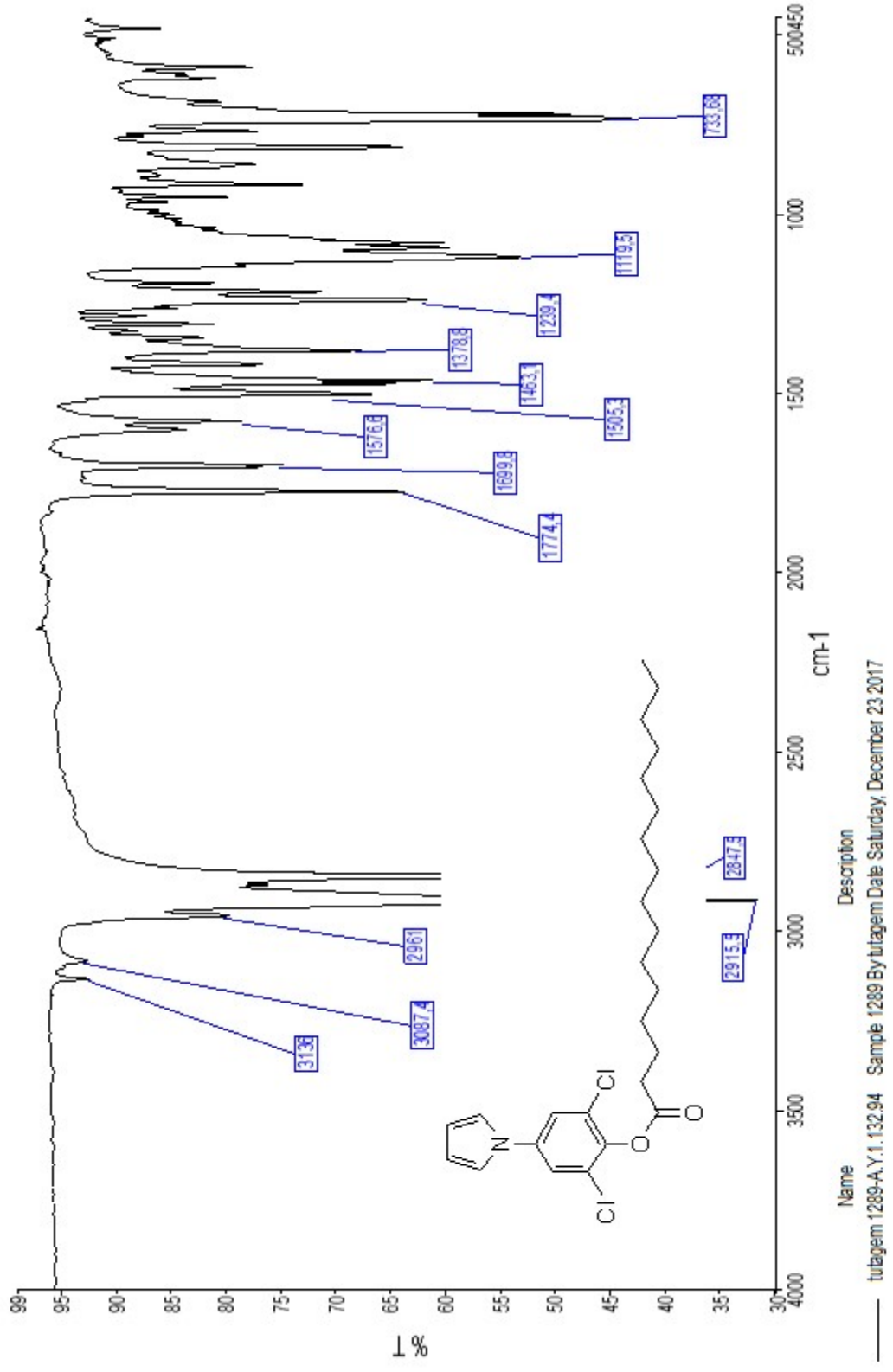
IR spektrumu (ATR)(cm^{-1}): 3136, 3087, 2961, 2915, 2847, 1774, 1605, 1463, 1378, 1119, 733.



Şekil 4. 24. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il) fenil palmitoatın **(27)** ^{1}H NMR Spektrumu



Şekil 4. 25. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il) fenil palmitoatın (27) ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 4. 26. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il) fenil palmitoatın (27) IR Spektrumu

4. 3. Pirolün polimerizasyonu

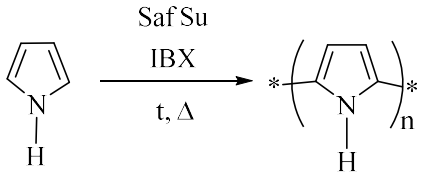
Pirolün, IBX ile polimerizasyonda uygun çözücüyü seçmek için saf su, asetonitril ve DCM çözücülerinde, 25 °C - 50 °C - 70 °C sıcaklıklarda 24 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirildi.

Çizelge 4. 1. IBX/Py oranı 0.5 iken 24 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen PPy'lerin % verim ve iletkenlikleri

Polimer	Çözücü	T(ºC)	% verim	İletkenlik ($S.cm^{-1}$)
PPy1	Saf su	70	95	3.71×10^{-4}
PPy2	Asetonitril	70	24	-
PPy3	Saf su	50	46	5.69×10^{-5}
PPy4	Asetonitril	50	7	-
PPy5	DCM	50	10	-
PPy6	Saf su	25	19	2.55×10^{-5}
PPy7	Asetonitril	25	0	-
PPy8	DCM	25	3	-

IBX/Py mol oranları 0.5 iken 24 saatlik polimerzasyon sonucu en yüksek verimler çözücü olarak saf su kullanıldığında gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması verimlerinde artmasına yol açmıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi saf su IBX ile PPy'lerin eldesi için en uygun çözücüdür. Bu aşamadan sonra yapılan polimerleşme reaksiyonlarında çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

4. 3. 1. IBX ile polipirol sentezi



(3)

Şekil 4. 27. IBX ile polipirol sentezi

Geri soğutucu adapte edilmiş 50 mL çift boyunlu balona 0.56 g (0.002 mol) IBX ve 12 mL saf su ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Balondaki karışıma oksidant/ monomer mol oranı 0.5 olacak şekilde 0.3 mL (0.004 mol) pirol yavaş yavaş ilave edildi. 25°C sıcaklıkta 24 saat süre ile manyetik olarak karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat boyunca 45°C ta kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı.

Reaksiyonlar 25 °C - 50 °C - 70 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 1 ve 24 saat olmak üzere iki farklı polimerizasyon süresi uygulanarak gerçekleştirildi. Her bir koşulda oksidant: monomer oranı 0.005 ile 1 arasında değiştirildi. Doplama reaktifi olarak p-TSA kullanılarak reaksiyonlar aynı koşullarda dopantlı ortamda da gerçekleştirildi. Literatürde p-TSA ile IBX'in birlikte kullanıldığında IBX'in reaktivitesinin artığı için deneylerde p-TSA/monomer oranı 3 olarak kullanılmıştır (Yusubov vd, 2017). Toplam 72 adet reaksiyondan elde edilen polimerlerin verimleri hesaplandı. Seçilen örnekler öğütülerek 10 ton basınç altında disk haline getirildi. 4 nokta prop tekniği kullanılarak iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi.

4. 4. N-Subsitue pirollerin polimerizasyonuna ait bulgular

4. 4. 1. Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol Eldesi

4-(1H-pirol-1-il)fenol monomeri için saf su çözücü ortamında en etkili oksidantı belirlemek için tüm değişkenler sabit tutularak CAN, IBX, $FeCl_3$, KPS, PİFA ve okson gibi farklı oksidatların her biri için oksidant/monomer mol oranı 2 seçilerek reaksiyonlar gerçekleştirildi.

Çizelge 4. 2. 0.001 mol PF için 50 °C de 50 mL saf su çözücü ortamında farklı oksidantlarla 24 saat polimerizasyon verimleri

Polimer	Oksidant	$\frac{Oksidant}{PF}$ Mol Oranı	% verim
P(PF)1	IBX	2.00	7
P(PF)2	CAN	2.00	3
P(PF)3	$FeCl_3$	2.00	11
P(PF)4	KPS	2.00	0
P(PF)5	FİFA	2.00	0
P(PF)6	Okson	2.00	0

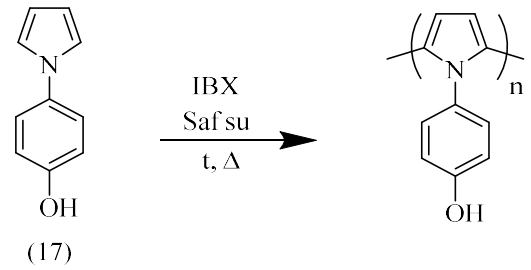
Oksidantlardan gelebilecek hataları belirlemek amacıyla çizelge 4.2'deki reaksiyonlar monomer olmaksızın her bir oksidanttan 0.002 mol alınarak 50 mL saf suda çözülerek 50°C'de 24 saatte aynı prosedür ile tekrarlandı. $FeCl_3$ haricinde ki diğer oksitanlardan bir bakiye kalmaz iken $FeCl_3$ ile yapılan reaksiyonda 0.0144 g açık kahve- sarı renk arasında bir bakiye kaldığı görüldü. Bu sebepten çizelge 4.2'deki P(PF)3 reaksiyonunda elde edilen polimer miktarı 0,0174g yerine bu değerin 0,0144g eksiği 0,03g dır. Polimerizasyon % verimi de 2 dir. Bu durumda en etkili oksidan sıralaması IBX, CAN ve $FeCl_3$'dür. Verimleride sırası ile % 7, % 3 ve % 2 olarak tespit edilmiştir. En etkili oksidant IBX olduğu görülmüştür. Monomer üzerinde hem pirol hemde fenol halkası bulunduğu için aynı koşullarda (4-(1H-pirol-1-il)fenol monomeri yerine fenol kullanılarak polimerizasyonun sadece pirol halkası üzerinden ilerlediği ispatlanmıştır. Fenolün polimerizasyonunda herhangi bir ürün oluşmamıştır

Bir sonraki aşamada uygun çözücü ortamını belirlemek için IBX/ (PF) mol oranı 2 seçilerek saf su, asetonitril, aseton, DCM ve THF çözücülerinden 50 mL kullanılarak 50 °C'de 24 saatlik reaksiyonlar yapılmıştır.

Çizelge 4. 3. 0.001 mol PF'ün 50 °C de 0.002 mol IBX ile farklı çözücülerdeki 24 saat polimerizasyon verimleri

Polimer	**Çözücü**	$\frac{Oksidant}{PF}$ **Mol Oranı**	**% verim**
P(PF)7	Saf Su	2.00	7
P(PF)8	DCM	2.00	3
P(PF)9	Asetonitril	2.00	0
P(PF)10	Aseton	2.00	0
P(PF)11	THF	2.00	0

Çizelge 4.3'te ki sonuçlarda görüldüğü gibi en uygun çözücü ortamı saf su olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki tüm polimerizasyon çalışmalarında PF monomeri için çözücü olarak saf su ve oksidant olarak IBX kullanılmıştır.



(17)

Şekil 4. 28. Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol P(PF) eldesi

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 50 mL saf su, 0.56 g (0.002 mol) IBX ve 0.57 g p-TSA eklenip 15 dakika karıştırıldı. Oksidant/ PF mol oranı 2 ve p-TSA/PF mol oranı 3 olacak şekilde 0.15 g (0.001 mol) 4-(1H-pirol-1-il)fenol (PF) ilave edildi. Sıcak 50°C'ye ayarlanarak 24 saat manyetik olarak karıştırılan reaksiyon karışımı bol suya döküldü. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Sırası ile saf su-metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar polimerler yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat süresince 45 °C ta kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı (Şekil 4.28).

IBX/PF mol oranı 0.50 - 1.00 - 1.25 - 1.50 - 1.75 ve 2 olacak şekilde toplamda 6 farklı oksidant/monomer oranı ile 25 °C – 50 °C – 70 °C olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığında, 1 ve 24 saat olacak şekilde reaksiyon süreleri uygulanarak dopantlı ve dopantsız ortamda toplam 72 polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Seçilen örnekler öğütülerek 10 ton basınç altında disk haline getirildi. 4 nokta prop tekniği kullanılarak iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi.

4. 4. 2. Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol Eldesi

BDOP monomerinin polimerizasyonunda IBX ve p-TSA varlığında 50 °C deki saf su, asetonitril ve DCM çözücü ortamındaki polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Üç çözücü arasından en etkin çözücü ortamı belirlendi. Reaksiyon sonuçları çizelge 4.4'te görülmektedir.

Çizelge 4. 4. 50 °C'de, 24 saatte IBX/BDOP mol oranı 2 ve p-TSA/BDOP mol oranı 3 ile farklı çözücülerdeki polimerizasyon verimleri

Polimer	Çözücü	$\frac{IBX}{BDOP}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{BDOP}$ Mol Oranı	% verim
P(BDOP)1	Saf Su	2	3	28
P(BDOP)2	Asetonitril	2	3	49
P(BDOP)3	DCM*	2	3	24

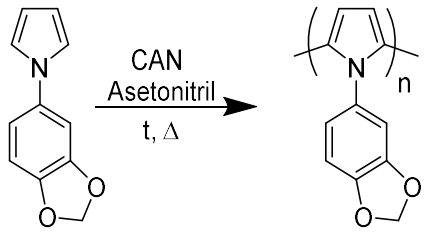
*DCM'ın kaynama sıcaklığı

Çizelge 4.4'te ki sonuçlar incelendiğinde en uygun çözücü ortamı % 49 verimle polimerizasyonun gerçekleştirildiği asetonitril olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4. 5. 50 °C'de, 24 saatte, asetonitrilde farklı oksidantlarla, Oksidant/BDOP mol oranı 2 iken yapılan polimerizasyon reaksiyonlarının verimleri

Polimer	Oksidant	$\frac{Oksidant}{BDOP}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{BDOP}$ Mol Oranı	% verim
P(BDOP)4	IBX	2	0	0
P(BDOP)5	IBX	2	3	49
P(BDOP)6	CAN	2	0	88
P(BDOP)7	KPS	2	0	0
P(BDOP)8	PİFA	2	0	0

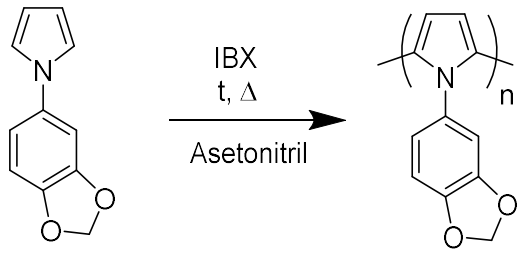
Asetonitril çözücü ortamında BDOP monomeri ile farklı oksidantlarla yapılan reaksiyonlarda elde edilen polimerlerin verimleri çizelge 4.5'te görülmektedir. En etkili oksidant %88 verimle CAN olduğu belirlenmiştir. Hem CAN hem de IBX ile oksidatif kimyasal polimerizasyon çalışmaları denenmiştir.



Şekil 4. 29. CAN ile Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol) eldesi [Poli(BDOP)]

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 50 mL saf su, 0.57 g (0.003 mol) p-TSA ve 0.56 g (0.002 mol) IBX eklenip 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. IBX/ BDOP oranı 2 olacak şekilde 0.187 g (0.001 mol) BDOP monomeri ilave edildi. 50 °C'de 24 saat süre ile manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımları bol suya dökülerek reaksiyonlar sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Sırası ile saf su-metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar polimerler yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat boyunca 45°C ta kurutuldu. Elde edilen siyah renkli polimer tartılarak verim hesaplandı (Şekil 4.29).

CAN/BDOP mol oranı 0.5-1.0-1.5-2 ve 5 olacak şekilde toplamda 5 farklı oksidant/monomer oranı ile 25 °C – 50 °C – 70 °C olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığında, 1 ve 24 saat olacak şekilde reaksiyonları süreleri uygulanarak dopantlı ve dopantsız ortamda polimerizasyon reaksiyonları uygulandı. Seçilen örnekler öğütülerek 10 ton basınç altında disk haline getirildi. 4 nokta prop tekniği kullanılarak iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 4. 30. IBX ile Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol eldesi [Poli(BDOP)]

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 50 mL asetonitril, 0.57 g (0.003 mol) p-TSA ve 0.56 g (0.002 mol) IBX ilave edilip 15 dakika karıştırıldı. IBX/ BDOP oranı 2 olacak şekilde 0.18 g (0.001 mol) BDOP monomeri ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta ve 24 saat süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon bol suya dökülerek sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 45°C'de 24 saat süreyle kurutuldu. Elde edilen siyah renkli polimer tartılarak verimler hesaplandı (Şekil 30).

IBX/BDOP mol oranı 0.5 – 1.0 – 1.5 ve 2 olacak şekilde toplamda 4 farklı oksidant/monomer oranı ile 25 °C – 50 °C – 70 °C olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığında, 1 ve 24 saat olacak şekilde reaksiyon süreleri uygulanarak dopantlı ve dopantsız ortamda polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

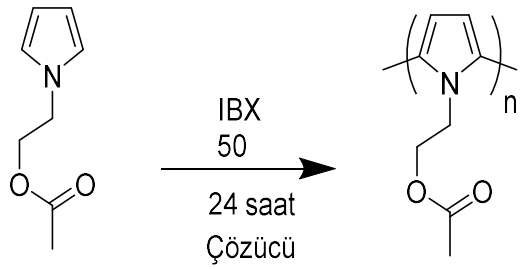
4. 4. 3. Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) Eldesi

PEA monomerinin polimerizasyonunda IBX ve p-TSA varlığında 50 °C deki saf su, asetonitril ve DCM çözücü ortamındaki polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Üç çözücü arasından en etkin çözücü ortamı belirlendi. Reaksiyon sonuçları Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4. 6. Saf su, asetonitril ve DCM çözücüleri ile 50°C de IBX ile PEA'ın 24 saat sürede elde edilen polimer verimleri

Polimer	Çözücü	$\frac{Oksidant}{Monomer}$ Oranı	$\frac{p-TSA}{Monomer}$ Oranı	Ürün (g)	% Verim
P(PEA)1	Saf Su	2	3	0.0539	28
P(PEA)2	Asetonitril	2	3	0	0
P(PEA)3	DCM*	2	3	0.0712	45

* DCM kaynama sıcaklığında reaksiyon yapıldı.



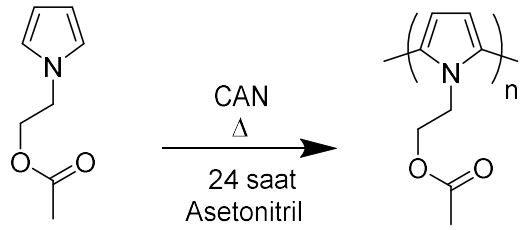
Şekil 4. 31. IBX ile Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) eldesi

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 0.56 g (0.002 mol) IBX, 0.57 g (0.003 mol) p-TSA ve 50 mL saf su ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Balondaki

karışıma oksidant/ monomer mol oranı 2 olacak şekilde 0.153g (0.001 mol) (2-(1H-pirol-1-il)etil asetat (PEA) ilave edildi. 50°C sıcaklıkta 24 saat süre ile manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımı bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 45°C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı (şekil 4.31).

PEA monomerinin IBX ile polimerizasyon reaksiyonları asetonitril ve DCM çözücü olarak kullanılarak ayrı ayrı tekrarlandı. Polimerizasyon verimleri Çizelge 4.6'da görülmektedir.

IBX/PEA mol oranı 0.5 – 1.0 – 1.5 ve 2 olacak şekilde toplamda 4 farklı oksidant/monomer oranı ile 25 °C ve DCM'ın kaynama sıcaklığı olmak üzere iki farklı reaksiyon sıcaklığında, 24 saat reaksiyon süreleri uygulanarak dopantlı ve dopantsız ortamda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi.

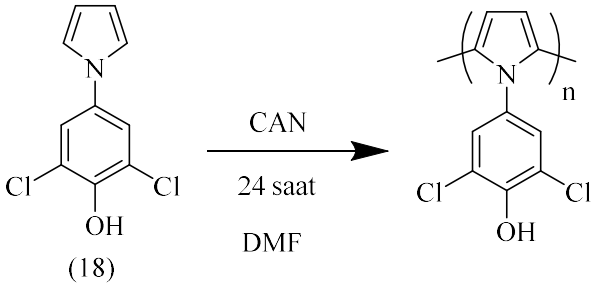


Şekil 4. 32. CAN ile Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat) eldesi

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 1.96 g (0.002 mol) CAN ve 50 mL asetonitril ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Balondaki karışıma oksidant/ monomer mol oranı 2 olacak şekilde 0.153g (0.001 mol) PEA ilave edildi. 50°C sıcaklıkta 24 saat süre ile manyetik olarak karıştırılan reaksiyon karışımı bol suya döküldü. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat boyunca 45 °C ta kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı.

CAN/PEA mol oranı 0.5 – 1.0 – 1.5 – 2.0 ve 5 olacak şekilde toplamda 5 farklı oksidant/monomer oranı ile 25 °C – 50 °C -70 olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığında, 24 saat olacak şekilde reaksiyon süreleri uygulanarak dopantlı ve dopantsız ortamda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi.

4. 4. 4. Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol Eldesi



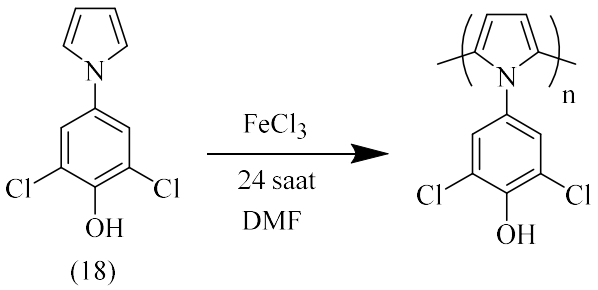
Şekil 4. 33. CAN oksidantı ile Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol) eldesi

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 5.48 g (0.01 mol) CAN ve 50 mL DMF ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Balondaki karışıma oksidant/ monomer mol oranı 10 olacak şekilde 0.228g (0.001 mol) 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol (DCPF) ilave edildi. 25 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile manyetik olarak karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat boyunca 45°C ta kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı.

Reaksiyon aynı koşullarda çözücü olarak DCM kullanılarak tekrar edildi. Polimerizasyon verimleri çizelge 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4. 7. DCM ve DMF çözücü ortamında CAN/DCPF mol oranı 10 olan 25 °C de 24 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri

Polimer	$\frac{CAN}{DCPF}$ **Oranı**	**Çözücü**	**Verim (g)**	**% verim**
P(DCPF)1	10	DCM	0.0296	13
P(DCPF)2	10	DMF	0.0230	10



Şekil 4. 34. $FeCl_3$ oksidantı ile Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol (P(DCPF)) eldesi

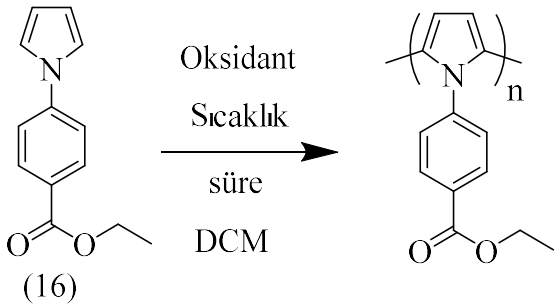
Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 1,9800 g (0,01 mol) $FeCl_3$ ve 50 mL DMF ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Balondaki karışıma oksidant/ monomer mol oranı 10 olacak şekilde 0,228g (0,001 mol) DCPF ilave edildi. Balon yağ banyosuna oturtularak 25°C sıcaklıkta 24 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat boyunca 45°C ta kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı.

Reaksiyon aynı koşullarda çözücü olarak DCM çözücü ile reaksiyon tekrar edildi polimerizasyon verimleri çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4. 8. DCM ve DMF çözücü ortamında $FeCl_3$/DCPF mol oranı 10 olan 25 °C de 24 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri

Polimer	$\frac{DKTH}{DCPF}$ **Oranı**	**Çözücü**	**Verim (g)**	**% verim**
P(DCPF)3	10	DCM	0.0572	25
P(DCPF)4	10	DMF	0	0

4. 4. 6. Poli(Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat Eldesi



Şekil 4. 35. Poli(Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat eldesi P(EPB)

Geri soğutucu adapte edilmiş 100 mL çift boyunlu balona 1.0960 g (0.002 mol) CAN ve 50 mL DCM ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Balondaki karışıma oksidant/ monomer mol oranı 2 olacak şekilde 0.225g (0.001 mol) EPB ilave edildi. Balon yağ banyosuna oturtularak 50 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı bol suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. 1 saat bekledikten sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek sırası ile saf su, metanol ve aseton ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat boyunca 45 °C ta kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak, verim hesaplandı.

Reaksiyon aynı koşullarda IBX, $FeCl_3$, KPS, PİFA ve okson oksidant olarak kullanılarak tekrar edildi. Sonuçlar çizelge 4.9'da görülmektedir.

Çizelge 4. 9. Kaynama sıcaklığında DCM içinde farklı oksidantlar kullanılarak EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri

Polimer	**Oksidant**	$\frac{Oksidant}{EPB}$ **Oranı**	**Verim (g)**	**% verim**
P(EPB)1	CAN	2	0.0021	1
P(EPB)2	IBX	2	0.0087	4
P(EPB)3	$FeCl_3$	2	0.0128	6
P(EPB)4	KPS	2	0	0
P(EPB)5	PİFA	2	0	0
P(EBP)6	Okson	2	0	0

DCM çözücüsünde kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyon verimleri çok düşük olduğu için farklı çözücü ortamları denenmeye karar verildi.

Asetonitril çözücüsünde benzer koşullarda IBX, $FeCl_3$, KPS, PİFA ve okson ile reaksiyonlar tekrar edildi sonuçlar çizelge 4.10'te görülmektedir.

Çizelge 4. 10. 50 °C de asetonitril içinde farklı oksidantlar kullanılarak EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri

Polimer	**Oksidant**	$\frac{Oksidant}{EPB}$ **Oranı**	**Verim (g)**	**% verim**
P(EPB)7	CAN	2	0.0135	6
P(EPB)8	IBX	2	0	4
P(EPB)9	$FeCl_3$	2	0	0
P(EPB)10	KPS	2	0	0
P(EPB)11	PİFA	2	0	0
P(EBP)12	Okson	2	0	0

Glasiyel asetik asit çözücüsünde benzer koşullarda IBX, $FeCl_3$, KPS, PİFA ve okson ile reaksiyonlar tekrar edildi sonuçlar çizelge 4.11'de görülmektedir.

Çizelge 4. 11. 50 °C de glasiyal asetik asit içinde farklı oksidantlar kullanılarak EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri

Polimer	**Oksidant**	$\frac{Oksidant}{EPB}$ **Oranı**	**Verim (g)**	**% verim**
P(EPB)13	CAN	2	0	0
P(EPB)14	IBX	2	0	0
P(EPB)15	$FeCl_3$	2	0.0031	4
P(EPB)16	KPS	2	0	0
P(EPB)17	PİFA	2	0	0
P(EBP)18	Okson	2	0	0

IBX ve p-TSA varlığında aynı prosedür uygulanarak çizelge 4.12'deki çözücülerle 50 °C'de EPB monomerinin polimerizasyonu denendi.

Çizelge 4. 12. 50 °C de farklı çözücülerde, IBX ve p-TSA varlığında EPB'ın 24 saat polimerleşme verimleri

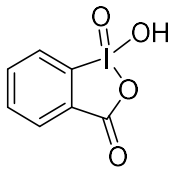
Polimer	Çözücü	$\frac{IBX}{EPB}$ Oranı	$\frac{p-TSA}{EPB}$ Oranı	Verim (g)	% verim
P(EPB)19	Aseton	2	3	0	0
P(EPB)20	Etanol	2	3	0	0
P(EPB)21	DCM	2	3	0.0031	4
P(EPB)22	DMSO	2	3	0	0
P(EPB)23	DMF	2	3	0	0
P(EBP)24	Glasiyel Asetik Asit	2	3	0	0
P(EBP)25	Asetonitril	2	3	0	0
P(EBP)26	Saf Su	2	3	0	0

Etil -4- (1-H-pirol-1-il) benzoatın polimerizasyonu için DCM, asetonitril ve glasiyel asetik asitte farklı oksidantlarla sırası ile çizelge 4.9 - 4.10 - 4.11'de denenmiş ayrıca IBX ve p-TSA varlığında çizelge 4.12'de yer alan tüm çözücülerle yapılan deneylerde de anlamlı bir verim elde edilememiştir.

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5. 1. IBX (1)sentezi

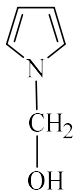


Şekil 5. 1. IBX'in yapısı

2-iyodo benzoik asit ve oksondan başlanarak saf su çözücü ortamında % 87 verim ile IBX sentezlendi (Şekil 5.1). SentezlenenIBX'in yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi ile kütle/yük oranı 278.9258 olarak belirlendi. Teorik olarak hesaplanan kütle/yük oranı 278,.9154'dir. Bu veriler ışığında IBX'in oluştuğuna karar verildi. Sentezlenen IBX pirol'ün polimerizasyonunda oksidant olarak kullanılarak reaksiyonu yüksek verimlerle gerçekleştirdiği görüldü. Sonraki çalışmalarda N-substitue pirollerin polimerizasyon reaksiyonlarında oksidant olarak kullanıldı.

5. 2. N- Substitue Monomerlerin sentezi

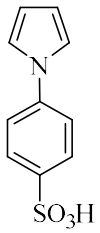
5. 2. 1. 1-hidroksimetil pirol



Şekil 5. 2. 1-hidroksimetil pirol'ün yapısı

Şekil 5.2'de yapısı görülen, pirolün metilol türevlerini sentezlemek için 1948 yılında alınanan patente göre pirol ve paraformaldehitten başlanarak sentezlenen 1-hidroksimetil pirol vakum destilasyonu ile saflaştırılmaya çalışıldı (Chadwick & Westfield, 1948). Reaksiyon ürünleri vakum destilasyonu ile saflaştırma sırasında kendiliğinden kahve renkli camsı katıya dönüştüğü için reaksiyon karışımı saflaştırılamadı.

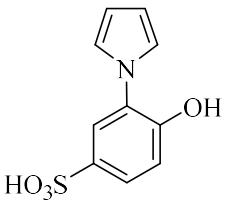
5. 2. 2. 4-(1H-pirolil)benzensülfonik asit



Şekil 5. 3. 4-(1H-pirolil)benzensülfonik asitin yapısı

Şekil 5.3'te yapısı görülen bileşik Clauson-Kaas yöntemi ile 2,5-dimetoksitetrahidrofuran ve 3-amino-4-hidroksi benzen sülfonik asit başlanarak elde edilen siyah katının çözünürlük probleminden dolayı NMR spektrumları sadece çözücülere ait pikler gözlendi.

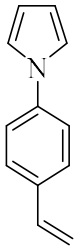
5. 2. 3. 3-pirolil-4-hidroksi benzen sülfonik asit sentezi



Şekil 5. 4. 3-pirolil-4-hidroksi benzen sülfonik asitin yapısı

Şekil 5.4'te yapısı görülen bileşik Clauson-Kaas yöntemi ile 2,5-dimetoksitetrahidrofuran ve 3-amino-4-hidroksi benzen sülfonik asitten başlanarak elde edilen siyah katı hiçbir çözücüde çözünmediği için ne yapısı aydınlatılabildi ne de polimerleşme reaksiyonlarında kullanıldı.

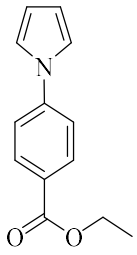
5. 2. 4. 1-(4-vinilfenil)-1H-pirol sentezi



Şekil 5. 5. 1-(4-vinilfenil)-1H-pirolün yapısı

Clauson-Kaas yöntemi ile 4-vinil anilin ve 2,5-dimetoksitetrahidrofuran başlanarak gerçekleştirilen reaksiyonda şekil 5.5'teki 1-(4-vinilfenil)-1H-pirol sentezlenemedi. Döteroklorofomda alınan ^{1}HNMR spetrumlarında ürüne ait pikler gözlenememiştir.

5. 2. 5. Etil -4-(1H-pirol-1-il)benzoat sentezi



Şekil 5. 6. Etil -4-(1H-pirol-1-il)benzoatin yapısı

Şekil 5.6'daki Etil-4-(1H-pirol-1-il)benzoat bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 8.09 ppm de dublet (*J=8.7 Hz*) pik, benzen halkasındaki 2 ve 6 nolu karbonlar üzerindeki özdeş protonlara; 7.40 ppm de dublet pik (*J=8.7 Hz*) pik benzen halkasındaki 3 ve 5 nolu karbonlar üzerindeki özdeş protonlara aittir. 7.15 ppm deki triplet pik (*J=3 Hz*) pirol halkasına bağlı 2 ve 5 nolu karbonlar üzerindeki özdeş protonlara; 6.40 ppm deki triplet pik (*J=3 Hz*) pirol halkasına bağlı 3 ve 4 nolu karbonlar üzerindeki özdeş protonlara aittir. 4.40 ppm deki quartet ester grubundaki metilen protonlarına (O-$\mathbf{CH_2}$-CH_3); 1.43 ppm'deki triplet ise ester grubundaki metil protonlarına (O-CH_2-$\mathbf{CH_3}$) aittir.

^{13}C NMR spektrumunda 166.1 ppm'de karbonil karbonuna ait pik; 144.0 ppm ve 127.4 ppm sırası ile benzen halkasının 4 ve 1 nolu karbon atomunlarına ait pikler; 131.5

ppm benzen halkasındaki 2 ve 6 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pikler; 119.4 ppm deki pikler ise benzen halkasındaki 3 ve 5 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait piklerdir. Pirol halkasındaki 2 ve 5 konumundaki özdeş karbonlara ait pik 119.2 ppm de; 3 ve 4 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pik ise 111.8 ppm de görülmektedir. Ester grubundaki metilen karbonuna (O-**CH2**-CH3) ait pik 61.3 ppm'de ve metil karbonuna (O-CH_2-**CH_3**) ait pik 14.7 ppm de gözlenmiştir.

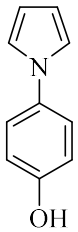
IR spektrumu (ATR) (cm^{-1}): 3143 (Aromatik C-H gerilmesi), 2981(Alifatik C-H gerilmesi), 2936 (Alifatik C-H gerilmesi), 1701 (Ester C=O gerilmesi), 1605 (Aromatik C=C gerilmesi), 1329 (Alifatik C-H bükülmesi), 1277 (C-O gerilmesi), 1190 (C-N gerilmesi).

HRMS (ESI) m/z: $[M+H]^+$ $C_{13}H_{13}O_2N$ için hesaplanan: 216,1025; bulunan: 216,1195

E. N. 75-76.°C; lit. 74-75.°C. (Zanka vd., 1998).

Tüm veriler göz önüne alındığında sentezi hedeflenen bileşiğin elde edildiği anlaşıldı. Polimerizasyon reaksiyonlarında monomer olarak kullanıldı.

5. 2. 6. 4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (7)



Şekil 5. 7. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün yapısı

Şekil 5.7'deki 7 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda 7.29 ppm de dubletin dubleti (J = 6.6, 2.1 Hz, 2H) pik pirol halkasında 2 ve 5 konumundaki özdeş protonlara, 6.90 ppm de dubletin dubleti (J = 6.6, 2.1 Hz, 2H) pirol halkasında 3 ve 4 konumundaki özdeş protonlara; 7.02 ppm de dublet (J = 2.0 Hz, 2H) benzen halkasında 2 ve 6 konumundaki

özdeş protonlara, 6.35 ppm de dublet (J = 1.9 Hz, 2H) benzen halkasında 3 ve 5 konumundaki özdeş protonlara; 4.71 ppm de singlet (1H) hidroksil protonuna aittir.

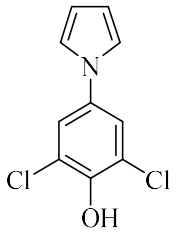
^{13}C NMR spektrumunda 153.8 ppm ve 134.9 ppm deki pikler sırası ile benzen halkasının 1 ve 4 nolu karbon atomunlarına; 122.7 ppm ve 120.0 ppm deki pikler sırası ile benzen halkasındaki özdeş 3-5 ve 2-6 nolu karbon atomlarına; 116.3 ppm deki pik pirol halkasındaki 2 ve 5 konumundaki özdeş karbon atomlarına; 110.1 ppm deki pik pirol halkasındaki 3 ve 4 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait piklerdir.

IR spektrumu (ATR) (cm^{-1}): 3382 (O-H gerilmesi), 3145 (Aromatik C-H gerilmesi), 3045 (Aromatik C-H gerilmesi), 1605 (Aromatik C=C gerilmesi), 1323 (C-N gerilmesi) cm^{-1}.

HRMS (ESI) m/z: $[M+H]^+$ $C_{10}H_9ON$ için hesaplanan: 160.0762; bulunan: 160.0757

E. N. 117-119 °C; lit. 116-118 °C (More, U.A. vd., 2015)

5. 2. 7. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol sentezi (8)



Şekil 5. 8. 2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenolün yapısı (8)

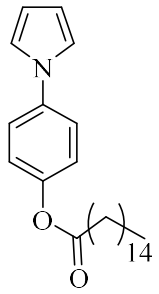
Şekil 5.8'deki 8 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 7.33 ppm de yayvan singlet pik benzen halkasına 3 ve 5 konumunda özdeş protona; 6.96 ppm deki triplet (t, J = 3.0 Hz, 2H) pik pirol halkasında 2 ve 5 konumunda özdeş iki protana; 6.34 ppm deki (t, J = 3.0 Hz, 2H) pik pirol halkasında 3 ve 4 konumundaki özdeş iki protana ve 5.79 ppm deki singlet pik hidroksil protonuna ait olduğunu görülmektedir.

^{13}C NMR spektrumunda 146.2 ppm ve 134.7 ppm sırası ile benzen halkasının 1 ve 4 nolu karbon atomunlarına ait pikler, 121.9 ppm deki pik benzen halkasına 2,6 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait iken, 121.0 ppm deki pik ise benzen halkasında 3,5 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait piklerdir. Pirol halkasındaki 2,5 konumundaki ve 3,4 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pikler ise sırası ile 119.7 ppm ve 111.2 ppm de görülmektedir.

IR spektrumu (ATR): 3372 (O-H gerilmesi), 3132 (Aromatik C-H gerilmesi), 1602 (Aromatik C=C gerilmesi), 1583 (Aromatik C=C gerilmesi), 1320 (C-N gerilmesi), 730 (C-Cl gerilme).

HRMS (ESI) m/z: $[M-H]^-$ $C_{10}H_9ONCl_2$ için hesaplanan: 225.9827; bulunan: 225.9830

5. 2. 8. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (28)



(28)

Şekil 5. 9. 4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatin yapısı

Şekil 5.9'daki 28 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 7.32 ppm de dubletin dubleti (J = 6.7, 2.2 Hz, 2H) pik pirol halkasında 2 ve 5 konumundaki iki tane özdeş protona; 7.07 ppm de dubletin dubleti (J = 6.7, 2.2 Hz, 2H) pik pirol halkasında 3 ve 4 konumundaki iki tane özdeş protona; 6.98 ppm deki triplet (t, J = 2.25 Hz, 2H) pik benzen halkasında 2 ve 6 konumundaki iki özdeş protona, 6.28 ppm deki triplet (t, J = 2.25 Hz, 2H) pik benzen halkasında 3 ve 5 konumunda özdeş iki proton olduğunu göstermektedir. 2.50 ppm de triplet pik karbonil grubuna bağlı α-konumundaki metilen (CO-**C**$\mathbf{H_2}$-$(CH_2)_{13}$-CH_3) protonlarına; 1.74 ppm de multiplet pik β- konumundaki metilen (CO-CH_2-

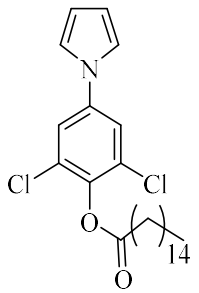
CH_2-$(CH_2)_{12}$-CH_3) protonlarına; 1.35-1.15 ppm multiplet pik palmitoat kökünün 12 adet metilen karbonlarındaki 24 protona (CO-CH_2-CH_2-**$(CH_2)_{12}$**-CH_3) ve 0.81 ppm de triplet pik (t, *J* = 6.6 Hz, 3H) palmitoat kökünün en sonunda bulunan metil (CO-CH_2-CH_2-$(CH_2)_{12}$-**CH_3**) protonlarına aittir.

^{13}C NMR spektrumunda 172.6 ppm de esterin karbonil karbonuna ait pik, 148.6 ppm ve 138.7 ppm de sırası ile benzen halkasının 1 ve 4 nolu karbon atomunlarına ait pikler; 122.9 ppm de benzen halkasında 3 ve 5 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pik; 121.8 ppm de benzen halkasında 2 ve 6 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pik; 119.8 ppm ve 110,7 ppm de sırası ile pirol halkasında 2-5 ve 3-4 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pikler görülmektedir. 34.6 ppm de α-konumundaki metilen (CO-**CH_2**-CH_2-$(CH_2)_{12}$-CH_3) karbonu; 14.4 ppm de palmitoat kökünün en sonunda bulunan metil(CO-CH_2-CH_2-$(CH_2)_{12}$-**CH_3**) karbonu ve 32.2 ppm ile 23.0 ppm aralığında alifatik diğer karbonların piki gözlenmektedir.

IR spektrumu (ATR)(cm^{-1}): 3158 (Aromatik C-H gerilmesi), 3139 (Aromatik C-H gerilmesi), 2957(Alifatik C-H gerilmesi), 2847 (Alifatik C-H gerilmesi), 1745 (Ester C=O gerilmesi), 1602 (Aromatik C=C gerilmesi), 1330 (C-N gerilmesi).

HRMS (ESI) m/z: $[M+NH_4]^+$ $C_{26}H_{39}NO_2$ için hesaplanan: 415.3725; bulunan: 415.8137.

5. 2. 9. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoat sentezi (29)



(29)

Şekil 5. 10. 2,6-dikloro -4-(1H-pirol-1-il)fenilpalmitoatin yapısı

Şekil 5.10'daki 29 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 7.39 ppm de geniş singlet (s) pik fenil halkasında 3 ve 5 konumundaki iki özdeş protona; 7.01 ppm de triplet (t, J = 2.2 Hz, 2H) pik pirol halkasında 2 ve 5 konumundaki iki özdeş protona; 6.36 ppm de (t, *J* = 2.2 Hz, 2H) triplet pik pirol halkasında 3 ve 4 konumundaki iki özdeş protona; 2.69 ppm de triplet (t, *J* = 7.4 Hz, 2H) pik karbonilin α-konumundaki metilen (CO-**CH_2**-CH_2-$(CH_2)_{12}$-CH_3) protonlarına; 1.88 - 1.82 ppm de quintet pik karbonilin β-konumundaki metilen (CO-CH_2-**CH_2**-$(CH_2)_{12}$-CH_3) protonlarına; 1.40 - 1.25 ppm de multiplet pik integrali 24 H olarak diğer tüm metilen protonlarına; 0.91 ppm de tiplet pik metil protonlarına aittir.

^{13}C NMR spektrumunda 170.4 ppm ester karbonilinin karbonuna ait pik, 141.7 ppm ve 139.3 ppm sırası ile benzen halkasının 1 ve 4 nolu karbon atomunlarına ait pikler; 129.9 ppm de benzen halkasında 2 ve 6 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pik; 119.5 ppm de benzen halkasında 3 ve 5 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pik; 120.5 ppm ve 111.8 ppm de pirol halkasında sırası ile 2-5 ve 3-4 konumundaki özdeş karbon atomlarına ait pikler görülmektedir. 43.1 ppm de karbonilin α-konumundaki metilen (CO-**CH_2**-CH_2-$(CH_2)_{12}$-CH_3) karbonuna ait pik; 14.4 ppm de metil (CO-CH_2-CH_2-$(CH_2)_{12}$-**CH_3**) karbonuna ait pik ve 32.2 ppm ile 23.0 ppm aralığında alifatik diğer metilen karbonlarınım pikleri gözlenmektedir.

IR spektrumu (ATR)(cm^{-1}): 3136, 3087 (Aromatik C-H gerilmesi), 2961-2915 (Alifatik C-H gerilmesi), 2847 (Alifatik C-H gerilmesi), 1774 (Ester C=O gerilmesi), 1602 (Aromatik C=C gerilmesi), (1378 (C-N gerilmesi), 733 (C-Cl gerilmesi).

5. 3. Polimer Sentezleri

5. 3. 1. Polipirol

IBX'in oksidant olarak kullanıldığında pirolü polimerleşip polimerleşmeyeceğini belirlemek ve N-substitue pirollerin polimerleşme reaksiyonlarında kullanılıp kullanılmayacağına karar vermek için öncelikle IBX ile pirolün polimerleştirilmesi reaksiyonları gerçekleştirildi.

Reaksiyonlar 25 °C - 50 °C - 70 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 1 ve 24 saat olmak üzere iki farklı polimerizasyon süresi uygulanarak gerçekleştirildi. Her bir koşulda oksidant: monomer oranı 0.005 ile 1 arasında değiştirildi. Böylece çözücünün, sıcaklığın, zamanın ve mol oranının elde edilen polimerin verimi, yüzey özellikleri ve iletkenliği üzerine etkisi araştırıldı. Doplama reaktifi olarak p-TSA kullanılarak reaksiyonlar dopantlı ortamda da gerçekleştirilmiş ve ürün özellikleri üzerine dopantın etkisi de incelenmiştir. Literatürde p-TSA ile IBX'in birlikte kullanıldığında IBX'in reaktivitesinin artığı belirtilmiştir (Yusubov vd, 2017). Bu sebeple deneysel çalışmalarda p-TSA/monomer oranı 3 olarak kullanılmıştır.

IBX/Py mol oranı 0.005 - 0.025 - 0.25 - 0.5 -0.75 ve 1 olacak şekilde toplamda 6 farklı oksidant/monomer oranı ile 25 °C - 50 °C - 70 °C olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığında, 1 ve 24 saat olacak şekilde reaksiyon süreleri uygulanarak dopantlı ve dopantsız ortamda toplam 72 polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Seçilen reaksiyon koşullarına bağlı olarak sentezlenen polimerlerin % verimleri ve iletkenlik değerleri çizelge 5.1 - çizelge 5.6'da görülmektedir.

Çizelge 5. 1. Farklı IBX/Py mol oranların ile 25 °C de 1 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{IBX}{Py}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Py}$ Mol Oranı	% verim	İletkenlik ($S.cm^{-1}$)
PPy9	0.005	0	0	-
PPy10	0.025	0	0	-
PPy11	0.250	0	3	-
PPy12	0.500	0	7	-
PPy13	0.750	0	38	6.19×10^{-5}
PPy14	1.000	0	55	1.32×10^{-5}
PPy15	0.005	3	0	-
PPy16	0.025	3	0	-
PPy17	0.250	3	16	1.72×10^{-2}
PPy18	0.500	3	57	3.60×10^{-2}
PPy19	0.750	3	76	2.60×10^{-2}
PPy20	1.000	3	81	1.95×10^{-3}

1 saat süre ile 25 °C'de yapılan reaksiyon ile elde edilen polipirole ait sonuçlar Çizelge 5.1'de yer almaktadır. IBX mol oranı arttıkça veya dopant (p-TSA) ilavesi ile elde edilen polimer miktarında ve % verimde artışı gözlendi.

IBX/Py mol oranı arttıkça polimerizasyonun veriminde artma gözlemlenmiştir. Dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 8 kata kadar arttımıştır. IBX/Py mol oranının artması dopantın verimler üzerindeki etkisini 1.5-2 kata kadar düşürmüştür. Dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı 0.75 ve 1 iken elde edilen polimerlerin iletkenli değerleri sırasıyla 6.19×10^{-5} ve 1.32×10^{-5} S/cm iken aynı IBX/Py mol oranında doplanmış polimerlerin iletkenlikleri sırasıyla 2.65×10^{-2} ve 1.95×10^{-3} S/cm olarak ölçülmüştür. Dopant olarak p-TSA kullanılması elde edilen polimerin iletkenliğini 420 kata kadar arttırmıştır. En iyi iletkenlik IBX/Py oranı 0.5 iken 3.60×10^{-2} S/cm olarak ölçülmüştür. IBX/Py mol oranı arttıkça iletkenlik azalma eğilimi göstermektedir.

Çizelge 5. 2. Farklı IBX/Py mol oranların ile 50°C de 1 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{IBX}{Py}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Py}$ Mol Oranı	% verim	İletkenlik (S/cm) x 10^{-4}
PPy21	0.005	0	0	-
PPy22	0.025	0	0	-
PPy23	0.250	0	6	-
PPy24	0.500	0	25	2.64 x 10^{-5}
PPy25	0.750	0	50	1.76 x 10^{-5}
PPy26	1.000	0	76	8.47 x 10^{-5}
PPy27	0.005	3	0	-
PPy28	0.025	3	1	-
PPy29	0.250	3	28	1.89 x 10^{-3}
PPy30	0.500	3	70	9.61 x 10^{-3}
PPy31	0.750	3	79	1.65 x 10^{-4}
PPy32	1.000	3	92	3.78 x 10^{-5}

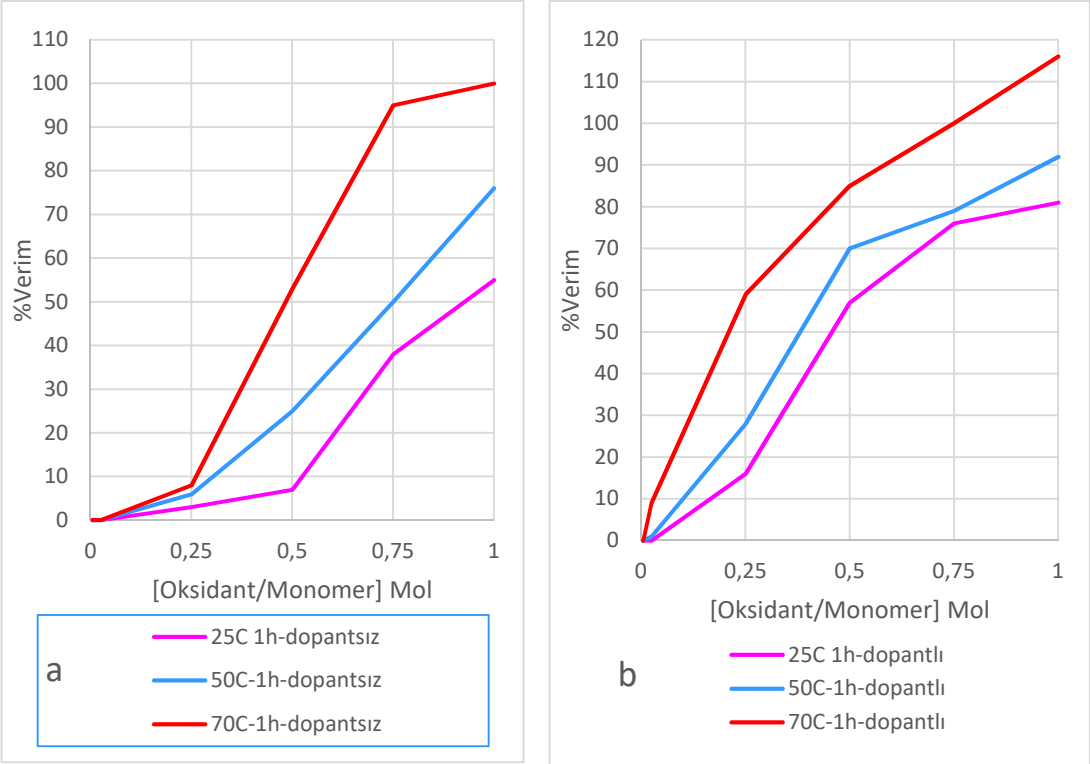
1 saat süreyle 50 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen polipirollere ait veriler çizelge 5.2 de yer almaktadır. IBX/Py mol oranı arttıkça buna paralel olarak reaksiyon verimlerinde de bir atış gözlemlenmiştir. Dopant olarak p-TSA'nın kullanılması verimleri yaklaşık 5 kata kadar arttırmıştır. IBX/Py mol oranı arttıkça dopantın verimler üzerinde etkisi azalmıştır. Dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı 0.5 iken elde edilen polimerin iletkenlik değeri 2.64 x 10^{-5} S/cm dir. Aynı IBX/Py mol oranında doplanmış polimerin iletkenliği 9.61 x 10^{-3} S/cm ye ulaşmış yani 360 kat artmıştır. En iyi iletkenlik 25 °C deki reaksiyonlarda olduğu gibi 50 °C de de IBX/Py mol oranı 0.5 iken 9.61 x 10^{-3} S/cm olarak ölçülmüştür. IBX/Py mol oranı arttıkça reaksiyonun verimi artarken doplanmış polimerlerin iletkenliğinde azalma görülmüştür.

Çizelge 5. 3. Farklı IBX/Py mol oranların ile 70°C de 1 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{IBX}{Py}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Py}$ Mol Oranı	% verim	İletkenlik (S/cm)
PPy33	0.005	0	0	-
PPy34	0.025	0	0	-
PPy35	0.250	0	8	3.75×10^{-4}
PPy36	0.500	0	53	3.65×10^{-4}
PPy37	0.750	0	95	3.58×10^{-4}
PPy38	1.000	0	100	3.57×10^{-4}
PPy39	0.005	3	0	-
PPy40	0.025	3	9	-
PPy41	0.250	3	59	1.19×10^{-4}
PPy42	0.500	3	85	6.46×10^{-5}
PPy43	0.750	3	100	9.86×10^{-6}
PPy44	1.000	3	116	9.79×10^{-6}

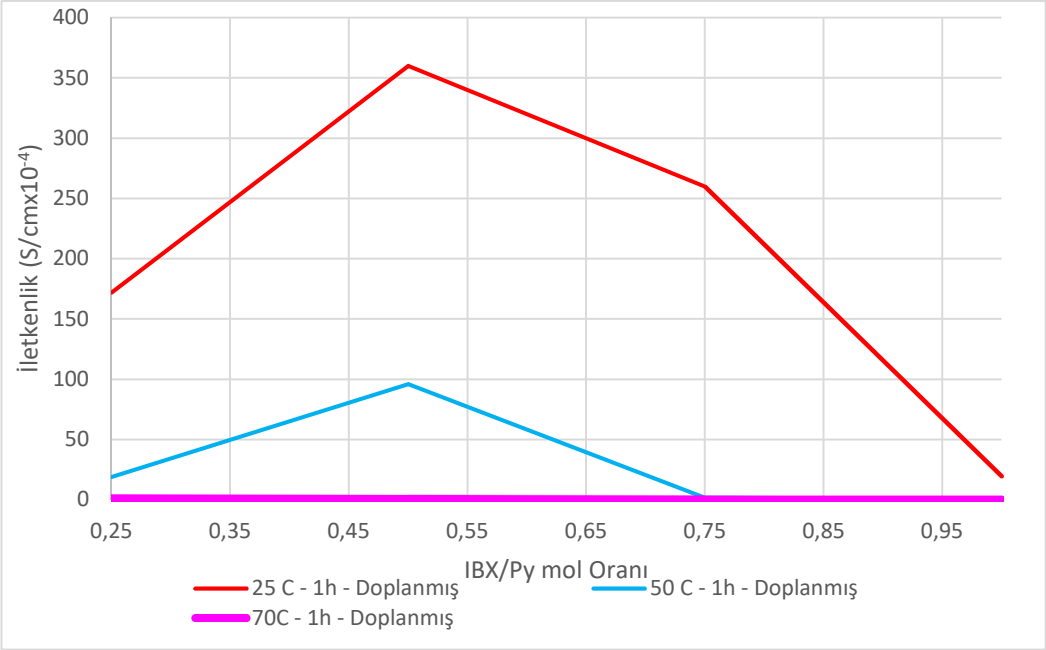
1 saat süreyle 70 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen polipirollere ait veriler çizelge 5.3 te yer almaktadır. 25 °C ve 50 °C de yapınan polimerizasyon reaksiyonlarında olduğu gibi IBX/Py mol oranı arttıkça reaksiyon verimlerinde artış eğilimi görülmeye devam etmesine rağmen verim artışı %11-16 oranı ile sınırlı kalmıştır. Aynı zamanda dopant olarak p-TSA'in kullanıldığı reaksiyonda polimerizasyon veriminin % 100'ü aştığı görülmektedir. Bu durum literatürde dopant moleküllerinin sentezlenen polimer zincirlerinin arasına girmesi ile açıklanmaktadır (Ateş Güvel, 2015 b). EDX sonuçlarıda bu açıklamayı doğrulamaktadır.

Dopantsız ortamda sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri 3.75 - 3.57 x 10^{-4} S/cm düzeyinde olduğu görülmektedir ve IBX/Py mol oranı artırıldıkça iletlenlik değerleri arasında yaklaşık % 1'lik ufak düşüşler gözlenmeye başlamıştır. Aynı şartlarda doplanmış polimerlerin iletkenliği ise 1.19.x.10^{-4} S/cm - 9.79 x 10^{-6} S/cm aralığında ölçülmüş ve IBX/Py mol oranı arttıkça iletkenliklerde doplanmış polimerlerin kendi içerisinde % 91 oranında düşüş görülmektedir. Doplanmamış ve doplanmış polimerler arasındaki iletkenlik azalış oranı ise % 66 - 97 arasında olduğu görülmektedir. İletkenliklerde ki bu azalış sıcaklığın artması ile konjuge polimer zinciri üzerindeki aşırı bozunmadan kaynaklanmaktadır.



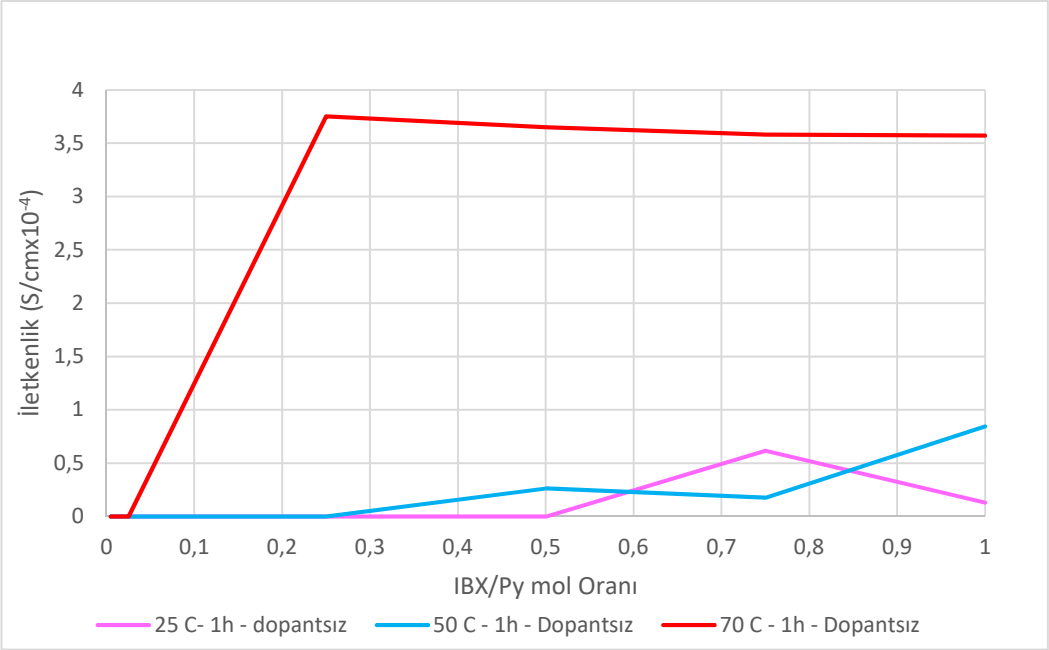
Şekil 5. 11. Pirolün saf su çözücüsündeki 1 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam)

1 saat süre ile 25 °C – 50 °C – 70 °C'de pirolün saf suda IBX ile polimerleşme reaksiyonlarına ait veriler şekil 5. 11'de verilmiştir. 25 °C'de 1 saat süreyle dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı arttıkça polimerizasyonun veriminde artma gözlenmiştir. IBX/Py mol oranı sabit iken dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 8 kata kadar arttımıştır. IBX/Py mol oranının artması dopantın verimler üzerindeki etkisini düşürmüştür. Sıcaklık 50 °C'ye çıkartıldığında IBX/Py mol oranı arttıkça reaksiyon verimlerinde de bir atış gözlenmiştir. IBX/Py mol oranı sabit iken dopant olarak p-TSA'nın kullanılması verimleri yaklaşık 5 kata kadar arttırmıştır. IBX/Py mol oranı arttıkça dopantın verimler üzerinde etkisi azalmıştır. Benzer şekilde 70 °C'de de IBX/Py mol oranı arttıkça reaksiyon verimlerinde artış eğilimi görülmeye devam etmesine rağmen verim artışı sınırlı kalmıştır. 1 saatlik reaksiyonlarda en yüksek verim dopant varlığında IBX/Py 1 olduğunda % 116 dır. Verimlerin % 100'ün üzerinde olmasının sebebi polimerleşme esnasında uzun polimer zincirleri arasına oksidant ve dopant moleküllerinin sıkışmasıdır. Sıcaklığın 25 °C'den 50 ve 70 °C'ye artması verimlerin de artmasına yol açmıştır.



Şekil 5. 12. Dopantlı ortamda 1 saatlik polimerleşme ile elde edilen polipirollerin iletkenliğinin sıcaklığa ve mol oranına göre değişimi

Şekil 5.12'de pirolün IBX ile saf su içerisinde dopant varlığında polimerizasyonu için en yüksek iletkenlik değerinin 360 x 10^{-4} S/cm ile IBX/Pirol mol oranı 0.5 iken 25 °C'de p-TSA dopant olarak kullanıldığında elde edilen polipirole ait olduğu görülmektedir. Dopantlı ortamda sıcaklık arttıkça polipirolün iletkenlik değerinde önemli ölçüde azalma göze çarpmaktadır. İletkenlikteki bu azalma dopantlı ortamda yüksek sıcaklıklarda konjugasyonun aşırı bozulmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. 13. Dopantsız ortamda 1 saatlik polimerleşme ile elde edilen polipirollerin iletkenliğinin sıcaklığa ve mol oranına göre değişimi

Şekil 5.13'te pirolün IBX ile saf su içerisinde dopant olmaksızın polimerizasyonu için en yüksek iletkenlik değerinin 3.75 x 10^{-4} S/cm ile IBX/Pirol mol oranı 0.25 iken 70 °C'de elde edilen polipirole ait olduğu görülmektedir. Dopantsız ortamda sıcaklık arttıkça polipirolün iletkenlik değerinde artış göze çarpmaktadır. İletkenlikteki bu artış dopantsız ortamda yüksek sıcaklıklarda polaron ve bipolaron gibi yük taşıyıcı yapıların oluşarak, konjugasyonun daha fazla bozulmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5. 4. Farklı IBX/Py mol oranların ile 25 °C de 24 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{IBX}{Py}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Py}$ Mol Oranı	% verim	İletkenlik (S/cm)
PPy45	0.005	0	0	-
PPy46	0.025	0	0	-
PPy47	0.250	0	8	-
PPy48	0.500	0	19	2.54×10^{-5}
PPy49	0.750	0	46	1.46×10^{-5}
PPy50	1.000	0	64	1.34×10^{-5}
PPy51	0.005	3	0	-
PPy52	0.025	3	0	-
PPy53	0.250	3	47	6.69×10^{-4}
PPy54	0.500	3	77	1.79×10^{-4}
PPy55	0.750	3	109	6.74×10^{-5}
PPy56	1.000	3	111	5.93×10^{-5}

24 saat süreyle 25 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen polipirollere ait veriler çizelge 5.4 te yer almaktadır. IBX/Py mol oranı arttıkça polimerizasyonun veriminde artma gözlemlenmiştir. Dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 6 kata kadar arttımıştır. IBX/Py mol oranının artması dopantın verimler üzerindeki etkisini 0.7 - 1.6 kata kadar düşürmüştür. Dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı 0.50 ve 1 iken elde edilen polimerlerin iletkenli değerleri sırasıyla 2.55×10^{-5} ve 1.34×10^{-5} S/cm iken aynı IBX/Py mol oranında doplanmış polimerlerin iletkenlikleri sırasıyla 1.79×10^{-4} ve 5.93×10^{-5} S/cm olarak ölçülmüştür. Dopant olarak p-TSA kullanılması elde edilen polimerin iletkenliğini 0.97 kata kadar azalmıştır. En iyi iletkenlik IBX/Py oranı 0.25 iken 6.69×10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. IBX/Py mol oranı arttıkça iletkenlik azalma eğilimi göstermektedir. Aynı şartlardaki 1 saatlık reaksiyonlarda (çizelge 5. 1) oksidant oranı artışı ve dopant kullanımı iletkenliği arrtır iken reaksiyon süresinin 24 saate çıkarılması ile iletkenliklerde çok büyük düşüşler gözlenmiştir. Sıcaklık artısında (çizelge 5. 3) olduğu gibi yükseltgen uzun süre muamele edildiğinde veya yükseltgenin aşırısı kullanıldığında elde edilen polipirol zincirlerinin konjuge yapısı aşırı bozulduğundan iletkenlik önemli ölçüde azalmaktadır.

Çizelge 5. 5. Farklı IBX/Py mol oranların ile 50°C de 24 saatte elde edilen PPy verim ve iletkenlik değerleri

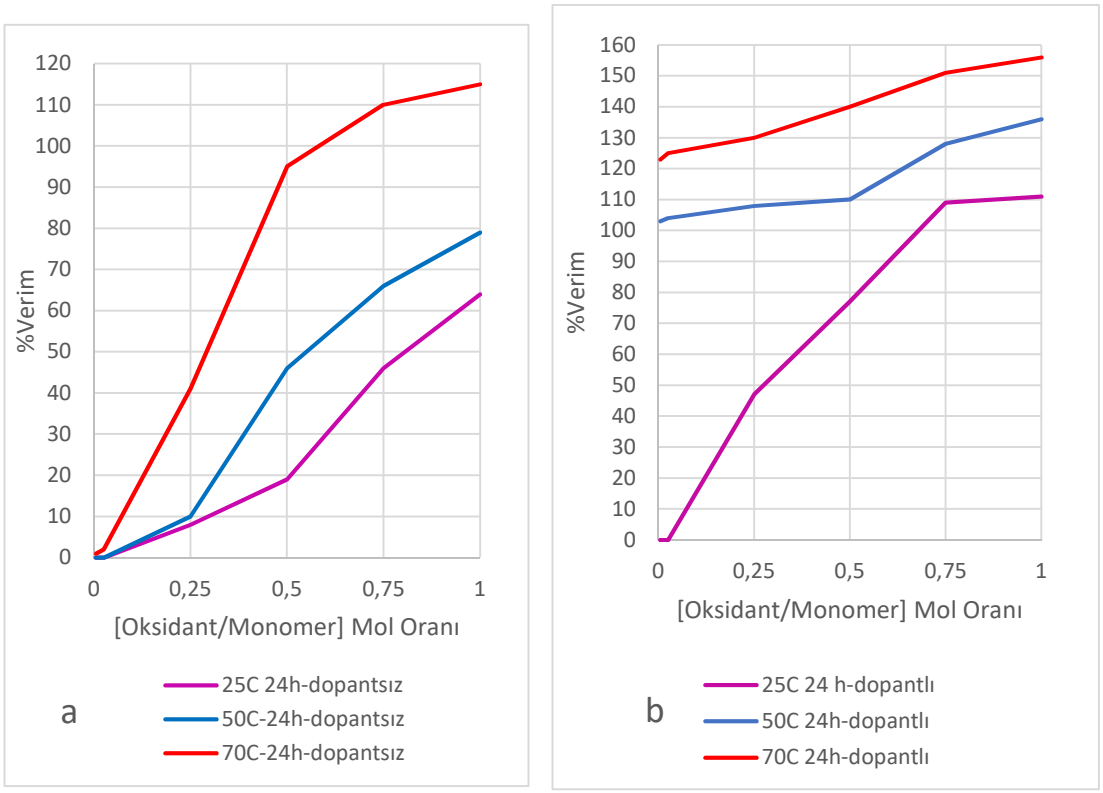
Polimer	$\frac{IBX}{Py}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Py}$ Mol Oranı	% verim	İletkenlik (S/cm)
PPy57	0.005	0	0	-
PPy58	0.025	0	0	-
PPy59	0.250	0	10	1.72×10^{-5}
PPy60	0.500	0	46	5.69×10^{-5}
PPy61	0.750	0	66	2.46 x 10-5
PPy62	1.000	0	79	2.12×10^{-5}
PPy63	0.005	3	103	2.11×10^{-5}
PPy64	0.025	3	104	1.47×10^{-5}
PPy65	0.250	3	108	1.30×10^{-5}
PPy66	0.500	3	110	1.16×10^{-5}
PPy67	0.750	3	128	1.13×10^{-5}
PPy68	1.000	3	136	9.08×10^{-6}

24 saat süreyle 50 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen polipirollere ait veriler çizelge 5.5 te yer almaktadır. IBX/Py mol oranı arttıkça polimerizasyonun veriminde artma gözlemlenmiştir. Dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 10 kata kadar arttımıştır. IBX/Py mol oranının artması dopantın verimler üzerindeki etkisini 0.7-1.4 kata kadar düşürmüştür. Dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı 0.50 ve 1 iken elde edilen polimerlerin iletkenli değerleri sırasıyla 5.69×10^{-5} ve 2.12×10^{-5} S/cm iken aynı IBX/Py mol oranında doplanmış polimerlerin iletkenlikleri sırasıyla 1.16×10^{-5} ve 9.08×10^{-6} S/cm olarak ölçülmüştür. Dopant olarak p-TSA kullanılması elde edilen polimerin iletkenliğini azalmıştır. En iyi iletkenlik dopantsız ortamda IBX/Py oranı 0.50 iken 5.69×10^{-5} S/cm olarak ölçülmüştür. IBX/Py mol oranı arttıkça iletkenlik azalma eğilimi göstermektedir. Aynı şartlardaki 1 saatlık reaksiyonlarda (çizelge 5.2) oksidant oranı artışı ve dopant kullanımı iletkenliği artırır iken reaksiyon süresinin 24 saate çıkarılması ile iletkenliklerde çok büyük düşüşler gözlenmiştir. Reaksiyon süresi arttırıldığında veya yükseltgenin aşırısı kullanıldığında, sıcaklık artışında da olduğu gibi elde edilen polipirol zincirlerinin konjuge yapısı aşırı bozulduğundan iletkenlik önemli ölçüde azalmaktadır.

Çizelge 5. 6. Farklı IBX/Py mol oranların ile 70°C de 24 saatte elde edilen PPy % verim ve iletkenlik değerleri

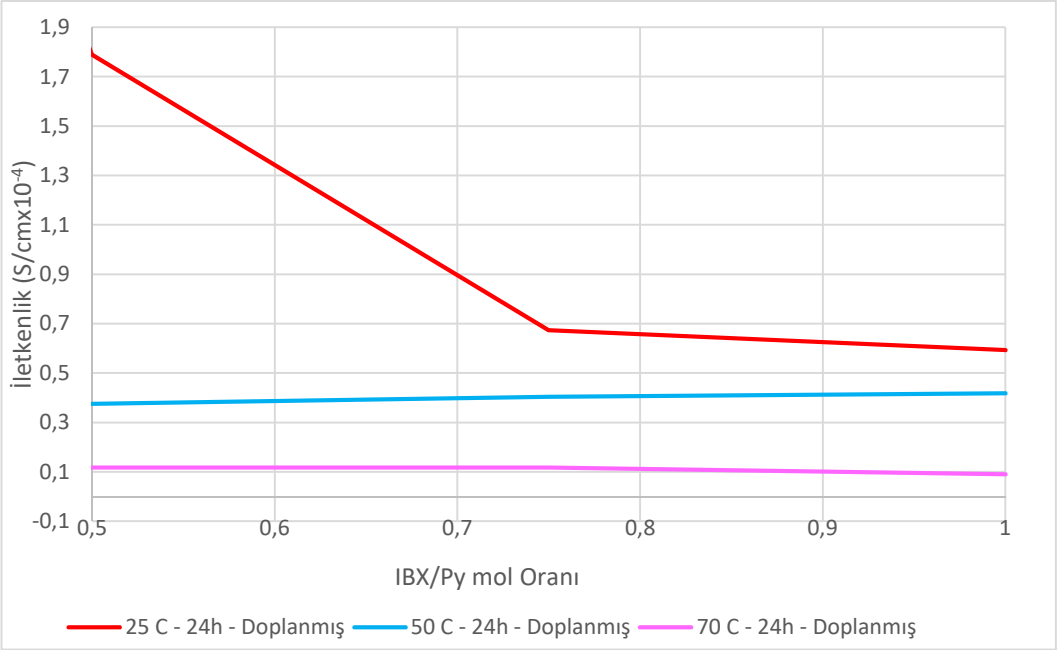
Polimer	$\frac{IBX}{Py}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Py}$ Mol Oranı	% verim	İletkenlik (S/cm)
PPy69	0.005	0	1	-
PPy70	0.025	0	2	-
PPy71	0.250	0	41	3.70×10^{-4}
PPy72	0.500	0	95	3.71×10^{-4}
PPy73	0.750	0	110	3.59×10^{-4}
PPy74	1.000	0	115	3.56×10^{-4}
PPy75	0.005	3	123	2.11×10^{-5}
PPy76	0.025	3	125	1.51×10^{-5}
PPy77	0.250	3	130	1.38×10^{-5}
PPy78	0.500	3	140	1.18×10^{-5}
PPy79	0.750	3	151	1.18×10^{-5}
PPy80	1.000	3	156	9.05×10^{-6}

24 saat süreyle 70 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen polipirollere ait veriler çizelge 5.6 da yer almaktadır. IBX/Py mol oranı arttıkça polimerizasyonun veriminde artma gözlemlenmiştir. Dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 123 kata kadar arttımıştır. IBX/Py mol oranının artması dopantın verimler üzerindeki etkisini düşürmüştür. Dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı 0.50 ve 1 iken elde edilen polimerlerin iletkenli değerleri sırasıyla 3.71×10^{-4} ve 3.56×10^{-4} S/cm iken aynı IBX/Py mol oranında doplanmış polimerlerin iletkenlikleri sırasıyla 1.18×10^{-5} ve 9.05×10^{-6} S/cm olarak ölçülmüştür. Dopant olarak p-TSA kullanılması elde edilen polimerin iletkenliğini azaltmıştır. En iyi iletkenlik IBX/Py oranı 0.50 iken 3.71×10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. IBX/Py mol oranı arttıkça iletkenlik azalma eğilimi göstermektedir.



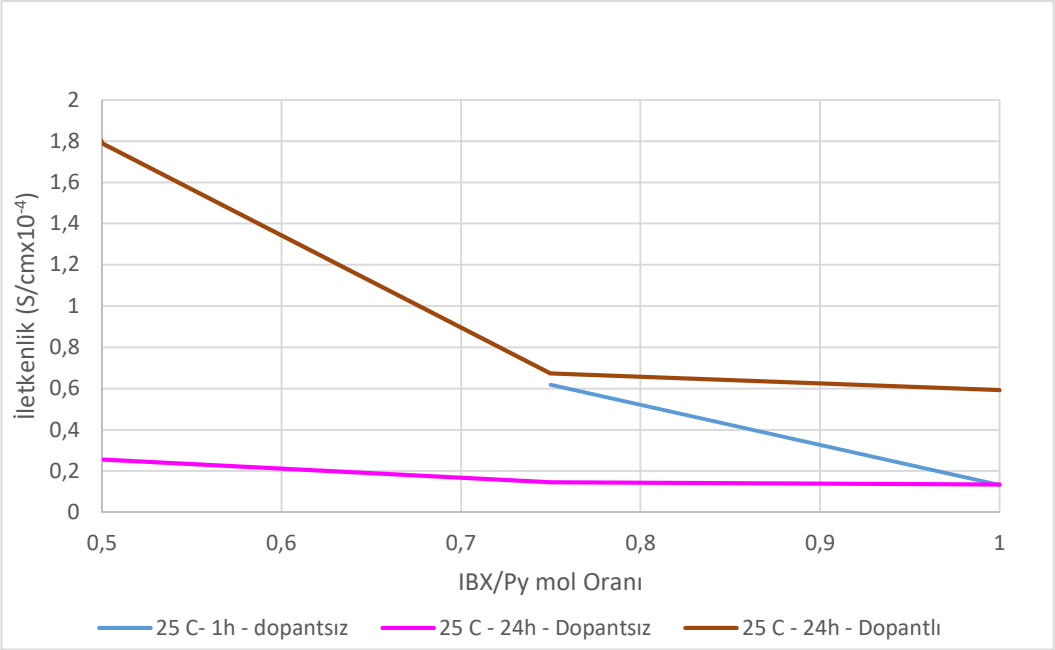
Şekil 5. 14. Pirolün saf su çözücüsündeki 24 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam)

24 saat süre ile 25 °C – 50 °C – 70 °C'de pirolün saf suda IBX ile polimerleşme reaksiyonlarına ait veriler şekil 5. 14'te verilmiştir. 25 °C'de 24 saat süreyle dopantsız ortamda IBX/Py mol oranı arttıkça polimerizasyonun veriminde artma gözlenmiştir. IBX/Py mol oranı sabit iken dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 6 kata kadar arttımıştır. IBX/Py mol oranının artması dopantın verimler üzerindeki etkisini düşürmüştür. Sıcaklık 50 °C'ye çıkartıldığında IBX/Py mol oranı arttıkça reaksiyon verimlerinde de bir atış gözlenmiştir. IBX/Py mol oranı sabit iken dopant olarak p-TSA'in kullanılması verimleri 10 kata kadar arttırmıştır. IBX/Py mol oranı arttıkça dopantın verimler üzerinde etkisi azalmıştır. Benzer şekilde 70 °C'de de IBX/Py mol oranı arttıkça reaksiyon verimlerinde artış eğilimi görülmeye devam etmesine rağmen verim artışı sınırlı kalmıştır. 24 saatlik reaksiyonlarda en yüksek verim dopant varlığında IBX/Py 1 olduğunda % 156 dır. Verimlerin % 100'ün üzerinde olmasının sebebi polimerleşme esnasında uzun polimer zincirleri arasına oksidant ve dopant moleküllerinin sıkışmasıdır. Sıcaklığın 25 °C'den 50 ve 70 °C'ye artması verimlerin de artmasına yol açmıştır. Polimerleşme süresinin 1 saatten 24 saate çıkarılması reaksiyon verimlerinde önemli ölçüde artışa sebep olmuştur.



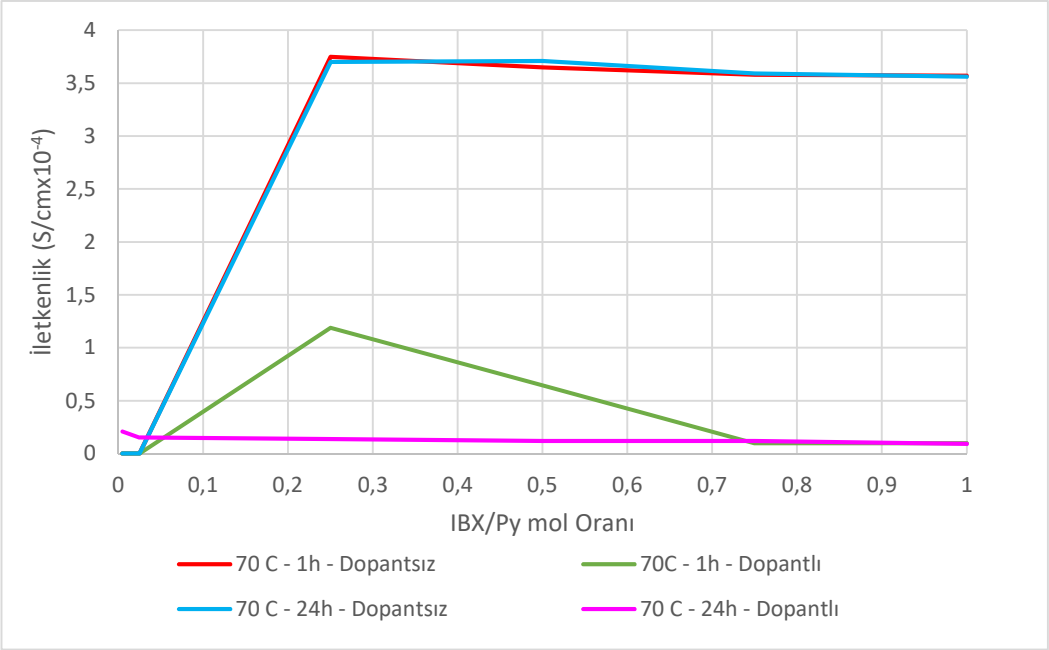
Şekil 5. 15. Dopantlı ortamda 24 saatlik polimerleşme ile elde edilen polipirollerin iletkenliğinin sıcaklığa ve mol oranına göre değişimi

Şekil 5.15'te pirolün IBX ile saf su içerisinde dopant varlığında polimerizasyonu 24 saat polimerizasyonundan elde edilen polimerlerin iletkenliklerinin sıcaklık ve mol oranına göre değişimi görülmektedir. Dopantlı ortamda sıcaklık arttıkça polipirolün iletkenlik değerinde önemli ölçüde azalma göze çarpmaktadır. 24 saatlik reaksiyonlarda elde edilen polimerlerin 1 saatliklerden elde edilenlere göre iletkenliklerinin düşük olduğu belirlenmiştir.



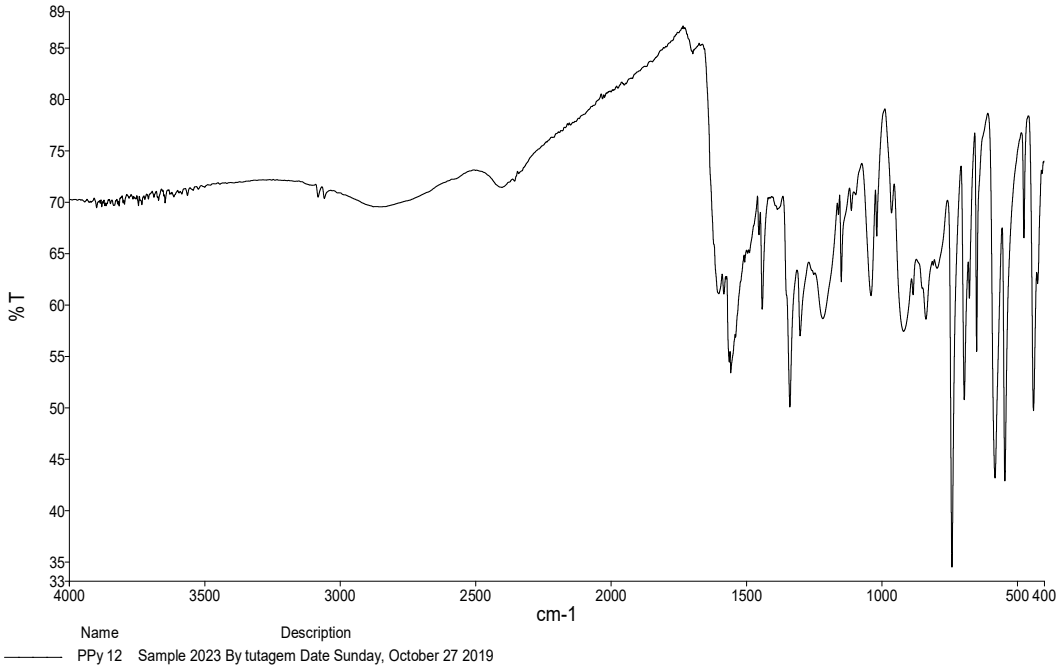
Şekil 5. 16. 25 ºC de elde edilen polipirollerin iletkenliğinin mol oranı, dopant etkisi ve zamana göre değişimi

Pirolün IBX ile saf su içerisinde 25 ºC'de polimerizasyonu için en yüksek iletkenlik değerinin 360 x 10^{-4} S/cm ile IBX/Pirol mol oranı 0.5 iken p-TSA dopant olarak kullanıldığında elde edilen polipirole ait olduğunu şekil 5.12'te görülmektedir. Bu polimerin iletkenliği 25 ºC'de diğer koşullarda elde edilen polimerlere göre çok yüksek olduğu için şekil 5.16'da gösterilememiştir. Dopantlı ortamda sürenin 24 saate çıkması elde edilen polimerin iletkenliğini olumsuz etkilemiştir. 25 ºC'de 24 saatte dopantlı ortamda elde edilen 3.75 x10^{-4} S/cm iletkenliğe sahip polipirol IBX/Pirol mol oranı 0.25 olduğunda sentezlenmiştir. Dopant olmaksızın 25 ºC'de 1 ve 24 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen polipirollerin iletkenlikleri doplanmış polipirollere nazaran oldukça düşüktür.

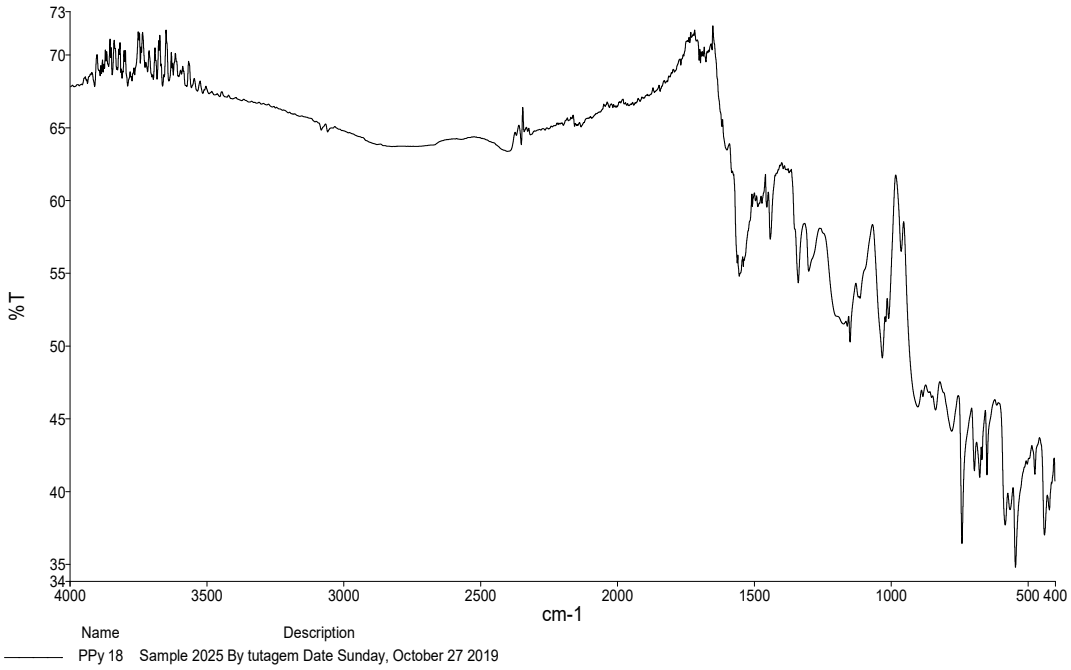


Şekil 5. 17. 70 ºC de elde edilen polipirollerin iletkenliğinin mol oranı, dopant etkisi ve zamana göre değişimi

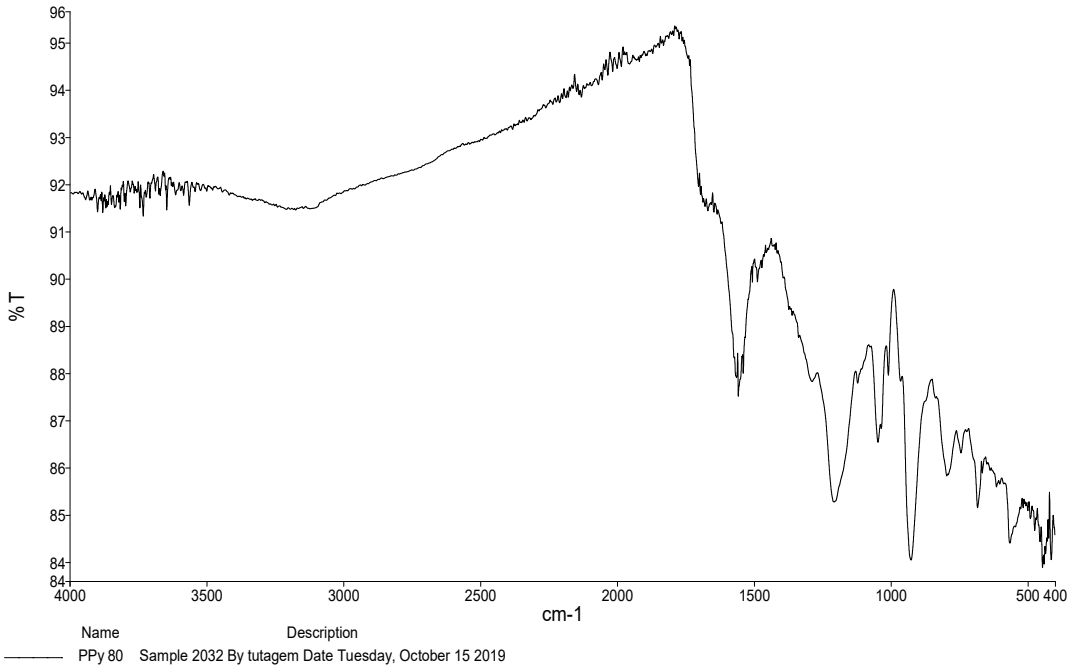
Pirolün IBX ile saf su içerisinde 70 ºC'de polimerizasyonu için en yüksek iletkenlik değerlerinin 3.75 x 10^{-4} S/cm ve 3.70 x 10^{-4} S/cm ile sırasıyla 1 saat ve 24 saatlik polimerizasyonda IBX/Pirol mol oranı 0.25 iken dopantsız ortamda elde edilen polipirollere ait olduğunu şekil 5.17'de görülmektedir. Dopantsız ortamda 1 ve 24 saatte elde edilen polipirollerin iletkenlik değerleri çok yakın iken, dopantlı ortamda 1 ve 24 saatte elde edilen polipirollerin iletkenlik değerleri daha düşüktür. Dopantlı ortamda sürenin 24 saate çıkması elde edilen polimerin iletkenliğini olumsuz etkilemiştir. 70 ºC'de dopant olarak p-TSA kullanılması elde edilen polimerin iletkenliğini hissedilir derecede azaltmıştır. İletkenlikteki bu azalış dopantlı ortamda yüksek sıcaklıklarda polaron ve bipolaron gibi yük taşıyıcı yapıların oluşarak, konjugasyonun aşırı bozulmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. 18. PPy 12 polimerinin IR Spektrumu

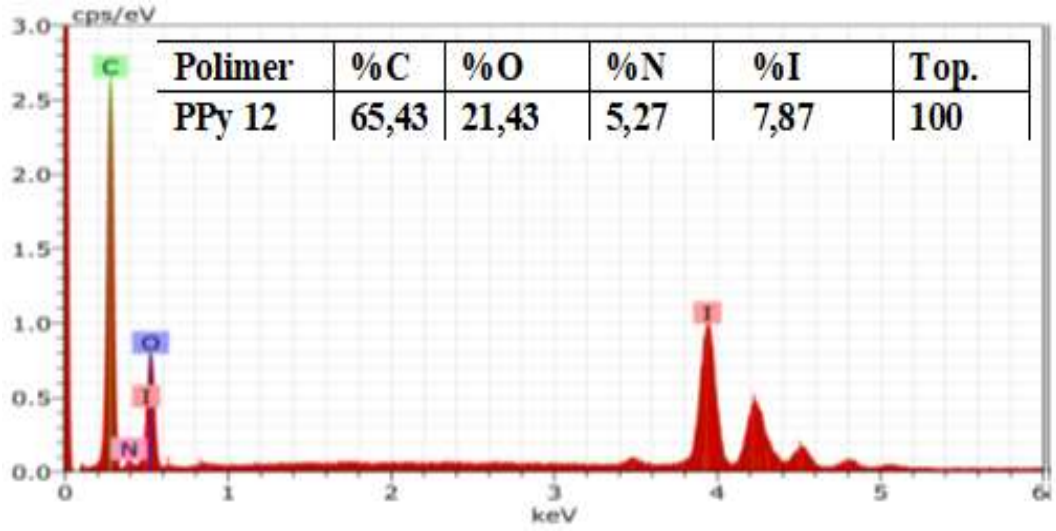


Şekil 5. 19. PPy 18 polimerinin IR Spektrumu



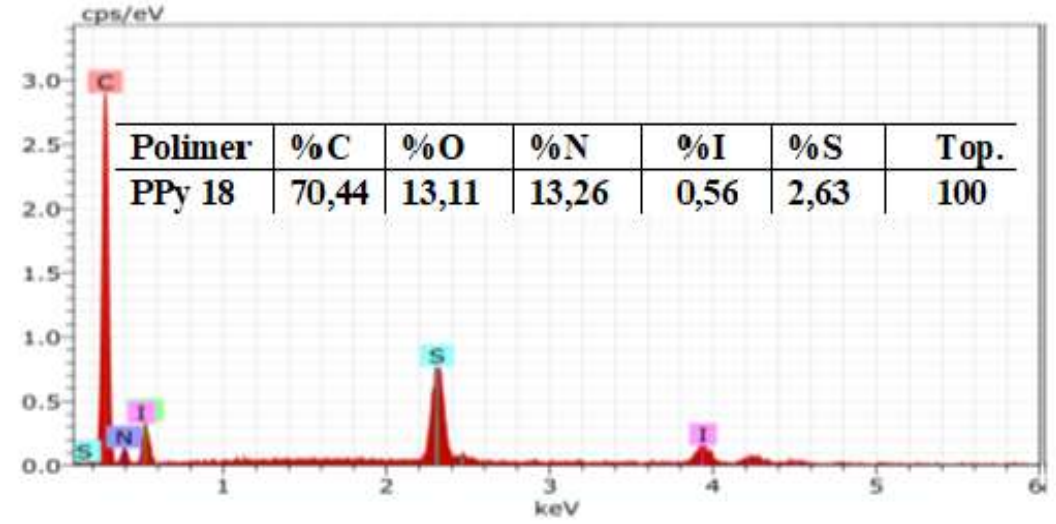
Şekil 5. 20. PPy 80 polimerinin IR Spektrumu

Sentezlenen üç polimerde de 1550 cm^{-1}'de saf polipirollerde karakteristik olarak gözlenen -C=C- gerilme pikleri görülmektedir. Sırası ile PPy80, PPy18 ve PPy 12 polimerlerine ait 1213, 1222, 1175 cm^{-1}'de PPy'deki C-N düzlem içi bükülmeden kaynaklanan pikler görülmektedir (şekil 5.18 – şekil 5.20). PPy80, PPy18 ve PPy 12 polimerlerine ait N-H düzlem dışı deformasyon pikleri sırarsı ile 927, 913, 903 cm^{-1} gözlenmektedir (Tatar, Ateş Güvel, Kızılcan, 2015; Ajjan, Jafari, Rębiś, Ederth, Inganäs, 2015; Bhat, Gadre, Bambole, 2003). IBX oksidantına ait C-I pikleri sentezlenen PPy80, PPy18, PPy 12 polimerlerinde sırası ile 575, 547, 538 cm^{-1}'de ve PPy80 ve PPy18 polimerlerinde ise p-TSA dopantının sülfonik asit grubuna ait olan pikler ise sırası ile 1047cm^{-1} ve 1035 cm^{-1}'de görülmektedir (Beşergil, 2008; Gündüz, 2004). Polimerlerin IR spektrumlarında IBX oksidantının yapısında bulunan C-I ve dopantın yapısında bulunan $–SO_3H$ grubuna ait titreşim bantlarının varlığını; EDX grafiklerinde I ve S atomlarının varlığı ile örtüşmektedir. Şekil 5.21'de PPy12 polimerinin atom sayısına göre dağılımını % 65.43 C, % 21.43 O, % 5.27 N ve % 7.87 I atomları oluşturmaktadır. Şekil 5.22'de PPy18 polimerinin atom sayısına göre dağılımını % 70.44 C, % 13.11 O, % 13.26 N, % 0.56 I ve % 2.63 S atomları oluşturur iken şekil 5.23'de PPy80 polimerinin atom sayısına göre dağılımının % 68.60 C, % 17.14 O, % 11.45 N, % 1.20 I ve % 1.25 S ayrıca % 0.36 Si atomlarından oluştuğu görülmektedir.



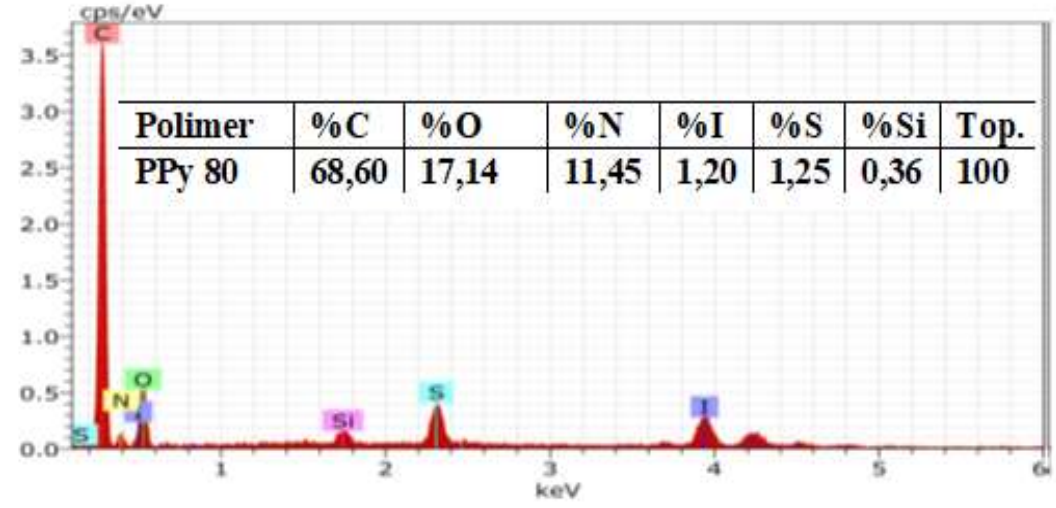
Polimer	%C	%O	%N	%I	Top.
PPy 12	65,43	21,43	5,27	7,87	100

Şekil 5. 21. PPy12 EDX Spektrumu ve elementel %mol # oranı



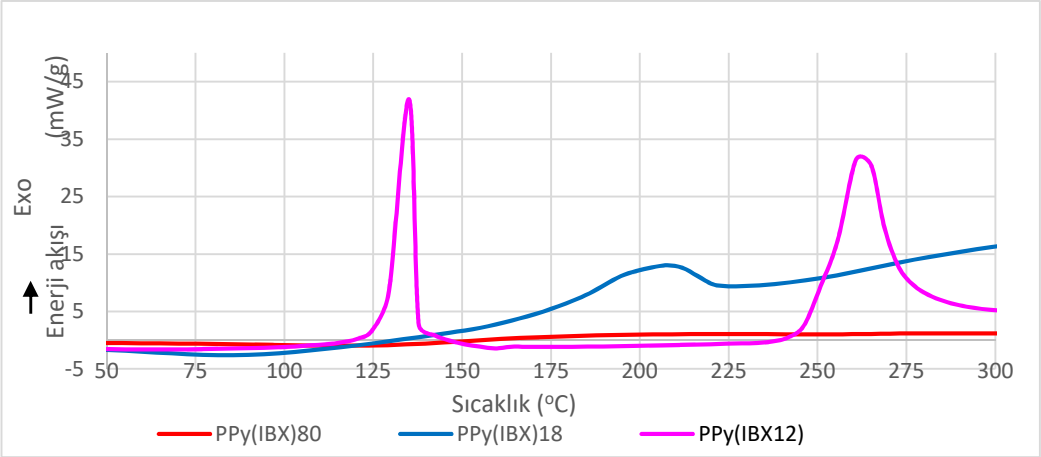
Polimer	%C	%O	%N	%I	%S	Top.
PPy 18	70,44	13,11	13,26	0,56	2,63	100

Şekil 5. 22. PPy18 EDX Spektrumu ve elementel %mol # oranı



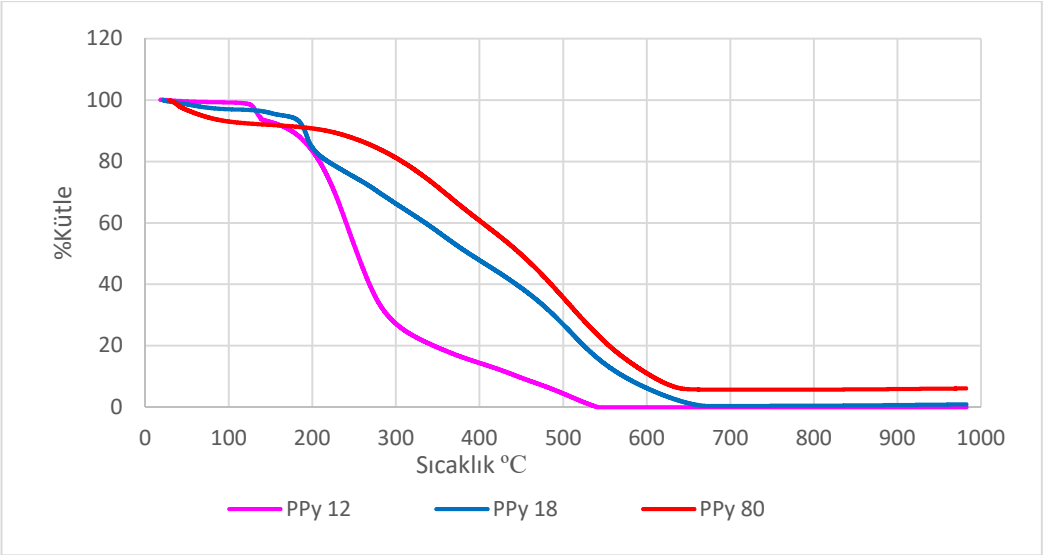
Polimer	%C	%O	%N	%I	%S	%Si	Top.
PPy 80	68,60	17,14	11,45	1,20	1,25	0,36	100

Şekil 5. 23. PPy80 EDX Spektrumu ve elementel %mol # oranı



Şekil 5.24. PPy 12, PPy 18 ve PPy 80'e ait DSC grafiği

Şekil 5.24'te sentezlenen polimerlere ait Tg ve Tm sıcakları gözlenemedi. Dopantsız ortamda sentezlenen PPy 12 polimerinde 120°C ve 240°C de ekzotermik iki reaksiyon meydana gelirken aynı şartlarda dopant varlığında elde edilen PPy 18 polimeri 135°C'den sonra ekzotermik ısı akışı meydana gelmektedir. PPy 80 de, PPy 12 ve PPy 18'de görülen ekzotermik enerji akış görülmemektedir. PPy80'in termal kararlılığı PPy 12 ve PPy 18'den görece daha yüksek olduğu şekil 5.25'teki TGA termogramlarıda da görülmektedir.



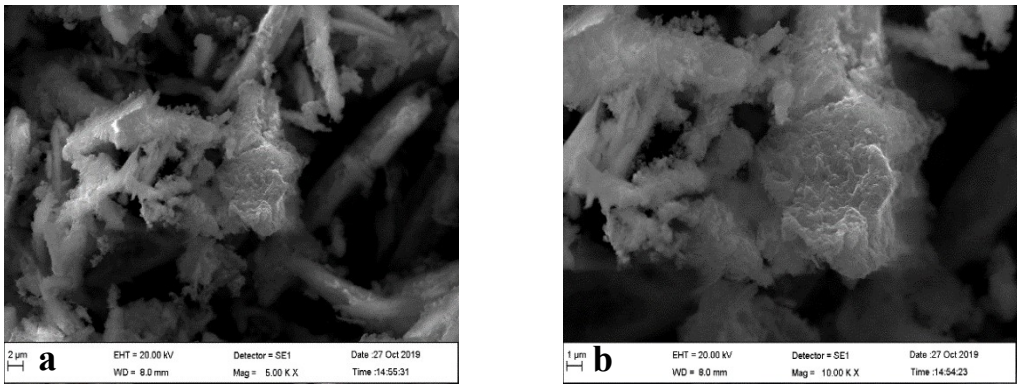
Şekil 5. 25. PPy 12, PPy 18 ve PPy 80 polimerlerine ait termogramlar.

Şekil 5.25'teki polimerlere ait TGA grafiklerinden elde edilen verilerle çizelge 5.7 oluşturulmuştur. % 50'lik kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değeri, polimerlerin ısıl kararlılık için referans olarak kabul edilmiştir (Ateş Güvel, 2015c). Sentezlenen

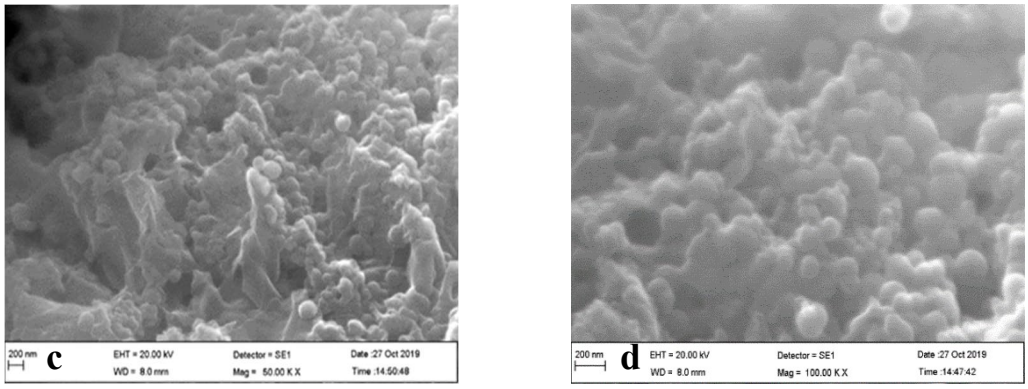
PPy'ler arasında % 50'lik kütle kaybının sırası ile PPy 12, PPy 18 ve PPy 80 polimerinde daha yüksek sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir. PPy 80 en yüksek oksidat oranı ve sıcaklıkta dopant varlığında sentezlendiğinden bu üç polimer içerisinde konjuge zincir yapısı en fazla bozunmuş olan polimerdir. Bu sebebten diğer polimerlere göre ısıl kararlılığı daha yüksektir. PPy 18 dopantlı ortamda sentezlendiğinden aynı sebepten dolayı PPy 12'ye göre termal kararlılığı daha yüksektir. Termal kararlılığı en düşük polimer konjuge polimer yapısı kısmen veya hiç bozunmamış olan PPy 12 olduğu görülmektedir. Bozunma sıcaklığının yüksekliği ile polimerin doplanma oranı arasındaki ilişki çizelge 4.8'deki verilerle örtüşmektedir. Aynı zamanda sentezlenen polimerlerin içerisindeki kül miktarının, doplanma derecesi ile doğru orantılı artığı gözlenmektedir.

Çizelge 5. 7. PPy 12, PPy 18 ve PPy 80 polimerlerine ait TGA verileri

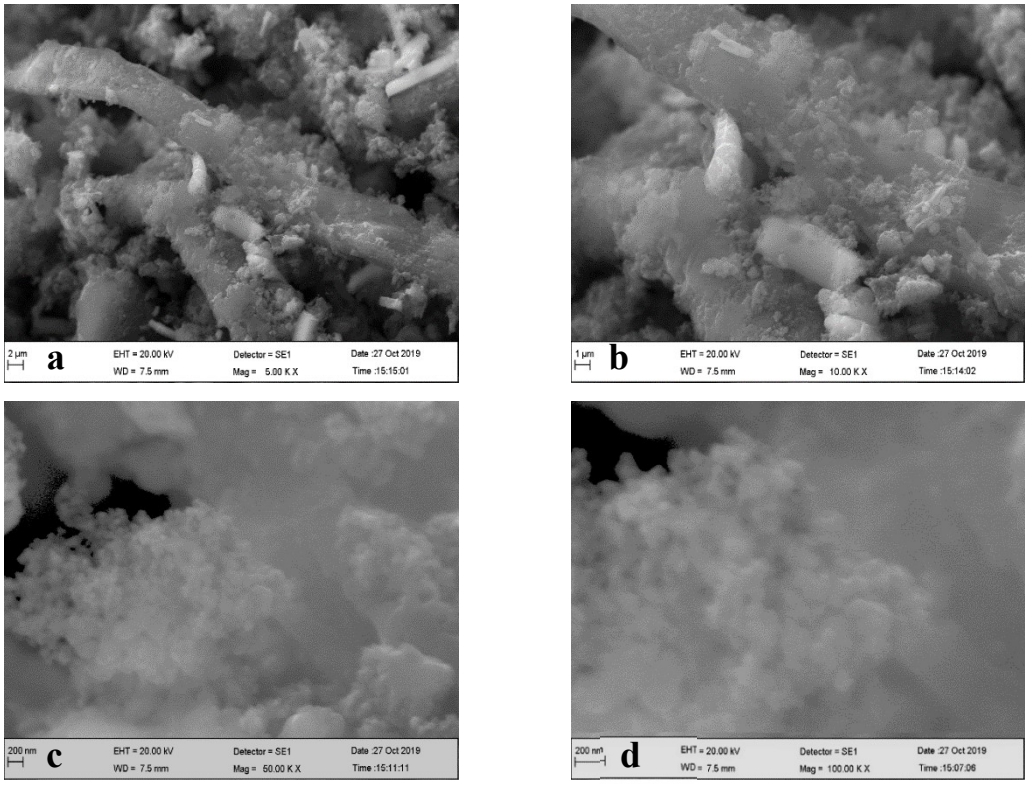
Polimer	**Kütle Kaybı (%) (50-550ºC)**	**% 50'lık Kayıp Sıcaklığı (°C)**	**İnorganik M. (%) (900ºC)**
PPy 12	100	253	0
PPy 18	86	387	0.66
PPy 80	79	448	5.89



Şekil 5.26. PPy 12 polimerinin SEM Görüntüleri (a: 5 000, b: 10 000 kat büyütme)



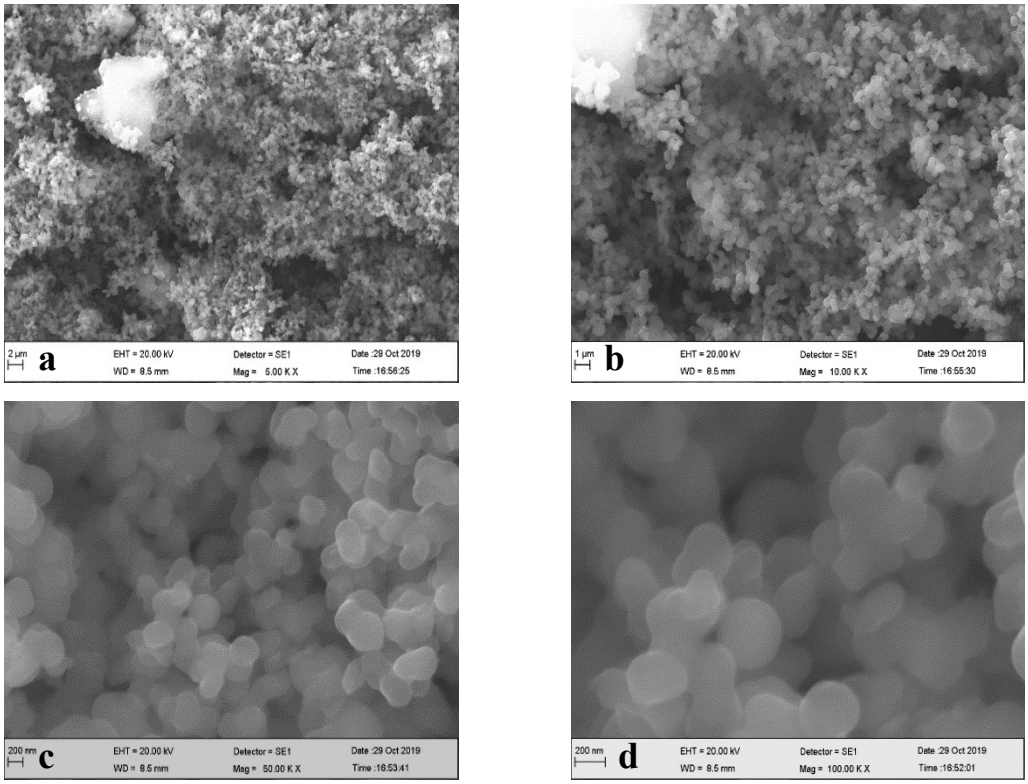
Şekil 5.26. PPy 12 polimerinin SEM Görüntüleri (c: 50 000, d: 100 000 kat büyütme)



Şekil 5. 27. PPy 18 polimerinin SEM Görüntüleri(a: 5 000, b: 10 000, c:50 000, d: 100 000 kat büyütme)

Elde edilen PPy'lerin morfolojik yapıları karşılaştırıldığında homo PPy'lere ait karakteristiğe sahip taneciklerinin oluşumu gözlenmektedir. Sentez koşullarına ve yükseltgenme oranlarına bağlı olarak tanecik boyutları farklılık göstermektedir. Şekil 5.26'da dopantsız ortamda 25ºC de IBX/Py oranı 0.5 ile 1 saat sentezlene PPy 12'de oluşan taneciklerin çapı 100-200 nm boyutunda iken şekil 5. 27'de aynı şartlarda dopant varlığında

sentezlenen en iletken polimer olan PPy 18'in tanecik çapı 20 ile 50 nm boyutunda olduğu görülmektedir. Şekil 5. 28'de de dopantlı ortamda 70ºC'de IBX/Py mol oranı 2 olacak şekilde ve 24 saatlık reaksiyon süresi ile elde edilen PPy 80 konjuge yapısı en fazla bozunan polimerin tanecik çapı 250 – 300 nm aralığında olduğu görülmektedir. Tanecik çapının artısına paralel olarak polimerin iletkenliğinde de düşüş görülmektedir.



Şekil 5. 28. PPy80 polimerinin SEM Görüntüleri(a: 5 000, b: 10 000, c:50 000, d: 100 000 kat büyütme)

5. 3. 2. Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol)

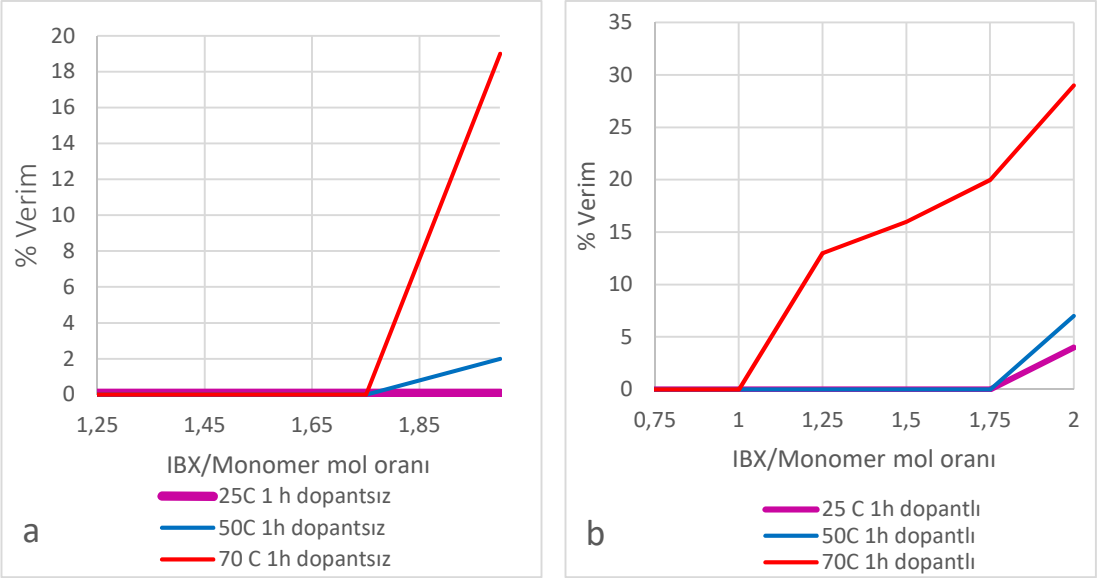
1 saat süreyle 70 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PF)'lere ait veriler çizelge 5.8'de yer almaktadır.

Çizelge 5. 8. Farklı IBX/PF mol oranların ile 70 °C de 1 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri

Polimer	$\frac{IBX}{PF}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{PF}$ Mol Oranı	% verim
P(PF)16	1.75	0	0
P(PF)17	2.00	0	19
P(PF)18	0.50	3	0
P(PF)19	1.00	3	0
P(PF)20	1.25	3	13
P(PF)21	1.50	3	16
P(PF)22	1.75	3	20
P(PF)23	2.00	3	29

1 saat süreyle 25 °C de saf suda yapılan reaksiyonlarda sadece dopant varlığında ve IBX/PF mol oranı 2 olduğunda % 4 verimle polimer elde edildi. Sıcaklık 50 °C'ye çıkartıldığında dopant varlığında ve dopant olmaksızın yapılan reaksiyonlarda sadece en yüksek IBX/PF mol oranlarında sırası ile % 7 ve % 2 verimle polimer elde edilmiştir. Dopantlı reaksiyon verimi 3.5 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 25 °C'den 50 °C' çıkarlıması ile verim artısı dopantlı reaksiyon için yaklaşık 2 kattır.

Dopantsız en yüksek IBX/PF mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda % 19 verim ile polimer sentezlenirken dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.50 – 2.00 oldugunda elde edilen verimler sırasıla % 16 ve % 29 olduğu gözlenmiştir. Dopantlı reaksiyon veriminde artış olduğu görülmektedir. Dopantlı ortamda 1 saatlik reaksiyonlarda en yüksek oksidant oranlarında 25 – 50 - 70°C'de ki polimerizasyon verimler sırası ile % 4 - % 7 - % 29 dur. Özellikle çizelge 5. 8'de görüldüğü gibi 70°C'de elde edilen polimer miktarı 25°C'de elde edilen polimer miktarının yaklaşık 7 kat olur iken 50°C'de ise 2 kata yaklaşmaktadır.



Şekil 5. 29. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün saf su çözücüsündeki 1 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam)

1 saat süreyle 25 °C – 50 °C – 70 °C sıcaklıklarda saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PF)'lere ait veriler şekil 5.29'da görülmektedir. 25 °C'de dopant olarak p-TSA kullanıldığında IBX/PF mol oranı 2 iken % 4 verimle polimer elde edilirken, dopantsız ortamda polimerleşme gerçekleşmemiştir. IBX/PF mol oranı 2 iken sıcaklığın 50 °C' ye çıkarılması ile dopantsız ortamda % 2 verimle polimer elde edilirken, dopantlı ortamda verim % 7'ye kadar ulaşmıştır. 70 °C'de yapılan reaksiyonlarda dopantsız ortamda IBX/PF mol oranı 2 olduğunda verim % 19 iken, dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.25 - 1.50 - 1.75 - 2.00 oldugunda elde edilen verimlerin sırası ile % 13 - % 16 - % 20 ve % 29 olduğu gözlenmiştir. 1 saatlik polimerleşme reaksiyonları 70 °C'deki dopantlı reaksiyon dışında ara konsatrasyonlarda verimsizdir. Dopantlı reaksiyonların verimleri dopantsız olanların verimlerinden nispeten fazladır, doplama işlemi ile verimlerde 1,5 kata kadar artış olduğu görülmektedir. Dopantlı ortamda 1 saatlik reaksiyonlarda en yüksek oksidant oranlarında sıcaklığın artması polimerizasyon verimlerini de arttırmıştır. Özellikle 70 °C'de elde edilen polimer miktarı 25 °C'de elde edilen polimer miktarının yaklaşık 8 katına yakın iken 50 °C'de ise 5 katına yakındır.

Çizelge 5. 9. Farklı IBX/PF mol oranların ile 25°C de 24 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri

Polimer	$\frac{IBX}{PF}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Monomer}$ Mol Oranı	% verim
P(PF)24	0.50	0	0
P(PF)25	1.00	0	0
P(PF)26	1.25	0	0
P(PF)27	1.50	0	38
P(PF)28	1.75	0	54
P(PF)29	2.00	0	60
P(PF)30	0.50	3	0
P(PF)31	1.00	3	0
P(PF)32	1.25	3	36
P(PF)33	1.50	3	61
P(PF)34	1.75	3	92
P(PF)35	2.00	3	119

24 saat süreyle 25°C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PF)'lere ait veriler çizelge 5.9'da yer almaktadır. Reaksiyon süresinin artırılması ile polimerizasyon veriminde yüksek oranlarda artışlar gözlenmektedir. Dopantsız IBX/PF mol oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 38 - % 54 - % 60 verim ile polimer sentezlenirken dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 olduğunda elde edilen verimler sırasıyla % 61 % 92 ve % 119 olarak gözlenmiştir. Dopantlı reaksiyon verimlerinde yaklaşık 2 kata kadar artış olduğu görülmektedir.

Çizelge 5. 10. Farklı IBX/PF mol oranların ile 50°C de 24 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri

Polimer	$\frac{IBX}{PF}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{Monomer}$ Mol Oranı	% verim
P(PF)36	0.50	0	0
P(PF)37	1.00	0	0
P(PF)38	1.25	0	25
P(PF)39	1.50	0	48
P(PF)40	1.75	0	56
P(PF)41	2.00	0	69
P(PF)42	0.50	3	0
P(PF)33	1.00	3	36
P(PF)44	1.25	3	40
P(PF)45	1.50	3	72
P(PF)46	1.75	3	99
P(PF)47	2.00	3	122

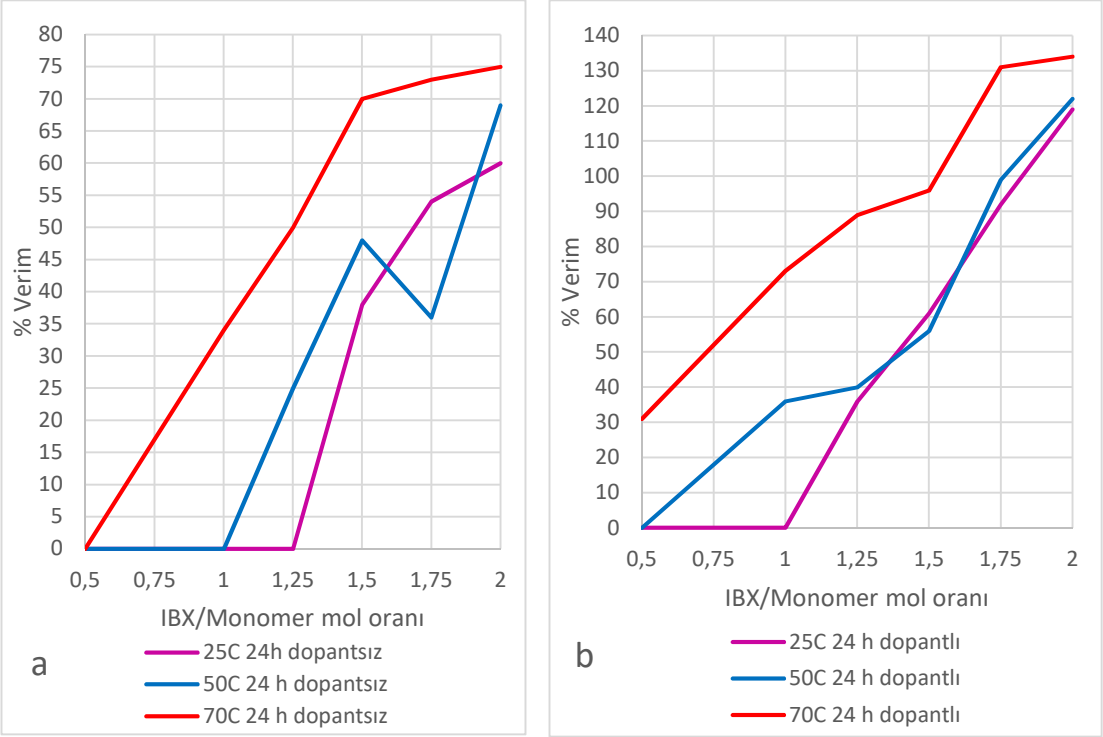
24 saat süreyle 50°C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PF)'lere ait veriler çizelge 5.10'da yer almaktadır. Reaksiyon süresinin artırılması ile polimerizasyon veriminde artışlar gözlenmektedir. Dopantsız IBX/PF mol oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 48 - % 56 - % 69 verim ile polimer sentezlenirken dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 oldugunda elde edilen verimler % 72 % 99 ve % 122 olarak gözlenmiştir. Dopantlı reaksiyon verimi yaklaşık 2 kata kadar artış olduğu görülmektedir. Benzer şartlarda dopantsız ortamda IBX/PF oranı 1 olduğunda polimer elde edilemezken aynı şartlarda dopant varlığında verim % 36'ya kadar arttığı görülmektedir.

Çizelge 5. 11. Farklı IBX/PF mol oranların ile 70°C de 24 saatte elde edilen P(PF)'ün verimleri

Polimer	$\frac{IBX}{PF}$ Mol Oranı	$\frac{p-TSA}{PF}$ Mol Oranı	% verim
P(PF)48	0.50	0	0
P(PF)49	1.00	0	34
P(PF)50	1.25	0	50
P(PF)51	1.50	0	70
P(PF)52	1.75	0	73
P(PF)53	2.00	0	75
P(PF)54	0.50	3	31
P(PF)55	1.00	3	73
P(PF)56	1.25	3	89
P(PF)57	1.50	3	96
P(PF)58	1.75	3	131
P(PF)59	2.00	3	134

24 saat süreyle 70°C de saf suda yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PF)'lere ait veriler çizelge 4.14'te yer almaktadır. Reaksiyon süresinin ve sıcaklığının artırılması ile polimerizasyon veriminde artışlar gözlenmektedir. Dopantsız ortamda IBX/PF mol oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 70 - % 73 - % 75 verim ile polimer sentezlenirken dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 olduğunda elde edilen verimler % 96 % 131 ve % 134 olarak gözlenmiştir. Dopantlı reaksiyon verimi yaklaşık 2 kata kadar artış olduğu görülmektedir. % 100 aşan verimler p-TSA varlığında

elde edilmiştir. Bu durum literatürde dopant moleküllerinin sentezlenen polimer zincirlerinin arasına girmesi ile açıklanmaktadır (Ateş Güvel, 2015 b). EDX sonuçlarıda bu açıklamayı doğrulamaktadır. Yapılan iletkenlik ölçüm çalışmalarında IBX oksidantı ile PF monomerinden doplanmış ve doplanmamış ortamda elde edilen polimerlerin iletken olmadıkları belirlenmiştir.

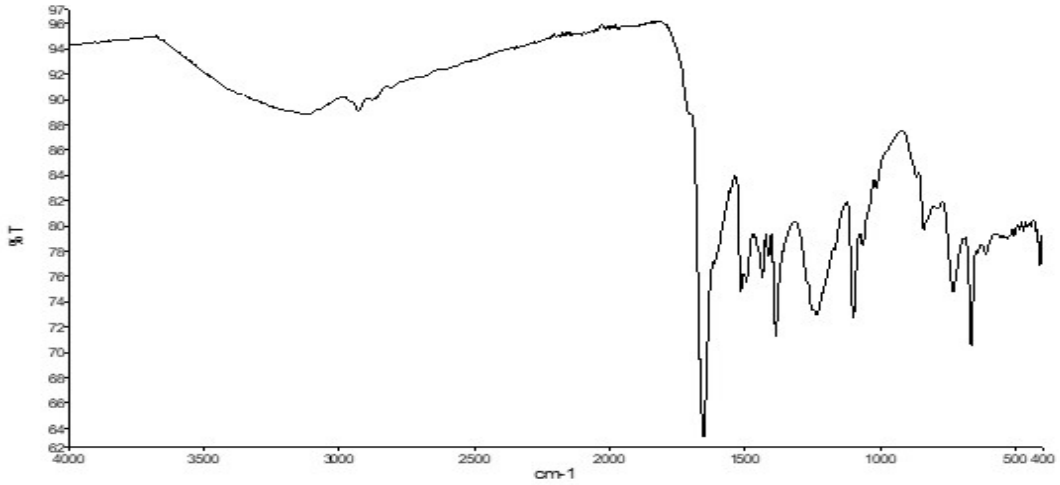


Şekil 5. 30. 4-(1H-pirol-1-il)fenolün saf su çözücüsündeki 24 saatlik polimerleşme verimine sıcaklık ve mol oranının etkisi (a- dopantsız, b- dopantlı ortam)

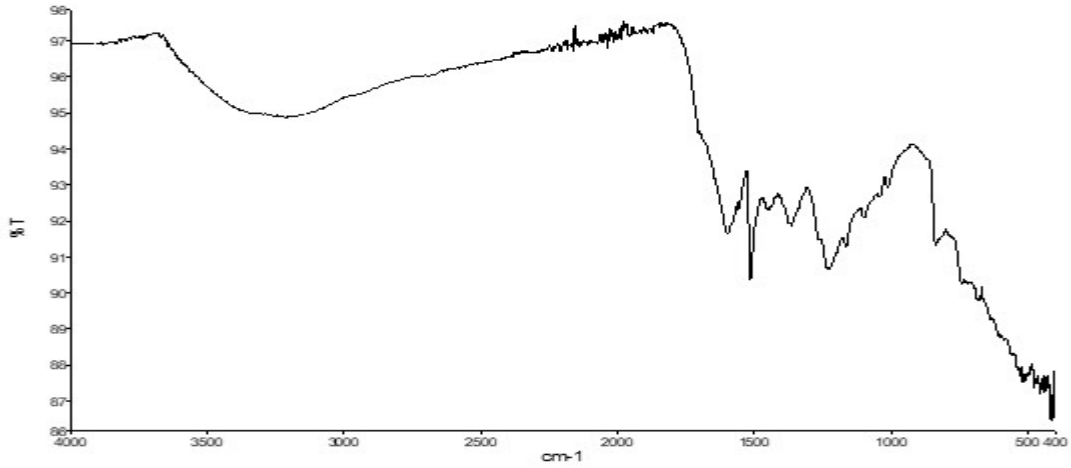
24 saat süreyle 25 °C - 50 °C – 70 °C sıcaklıklarda saf suda dopant varlığında ve dopant olmaksızın yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PF)'lere ait veriler şekil 5.30'da yer almaktadır. Reaksiyon süresinin 1 saatten 24 saate uzatılması ile polimerizasyon veriminde yüksek oranlarda artışlar göze çarpmaktadır. 25 ºC'de dopantsız ortamda IBX/PF mol oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda verimler sırası ile % 38 - % 54 - % 60 olurken dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 olduğunda elde edilen verimler sırasıyla % 61 % 92 ve % 119 olmuştur. Dopantlı reaksiyon verimlerinde

yaklaşık 2 kata kadar artış olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 50 °C'ye çıkarılması ile polimerizasyon veriminde artışlar gözlenmektedir. Dopantsız IBX/PF mol oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 48 - % 56 - % 69 verim ile polimer sentezlenirken, dopantlı ortamda aynı mol oranlarında elde edilen verimler sırası ile % 72 % 99 ve % 122 olarak bulunmuştur. 50 °C'de de dopantlı reaksiyon verimlerinde yaklaşık 2 kata kadar artış olduğu görülmektedir. Dopantsız ortamda IBX/PF mol oranı 1 olduğunda 25 °C ve 50 °C lerde polimerizasyon gerçekleşmezken, 70 °C' de % 34 verimle polimer elde edilmiştir. 70 °C'de dopantsız IBX/PF mol oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 70 - % 73 - % 75 verim ile polimer sentezlenirken, dopantlı ortamda IBX/PF oranı 1.50 – 1.75 – 2.00 olduğunda elde edilen verimler % 96 % 131 ve % 134 olarak hesaplanmıştır. % 100'ü aşan verimler dopant olarak p-TSA kullanıldığında elde edilmiştir. Dopant moleküllerinin sentezlenen konjuge polimer zincirlerinin arasına girmesi sebebi ile verimler % 100'ü aşmaktadır.

Sentezlenen Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol) polimerlerinin iletkenlik ölçümleri yapılmış herhangi bir iletkenlik değeri ölçülememiştir. Sonuç itibarı ile elde edilen Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol) polimerleri iletken özellik göstermemektedir.

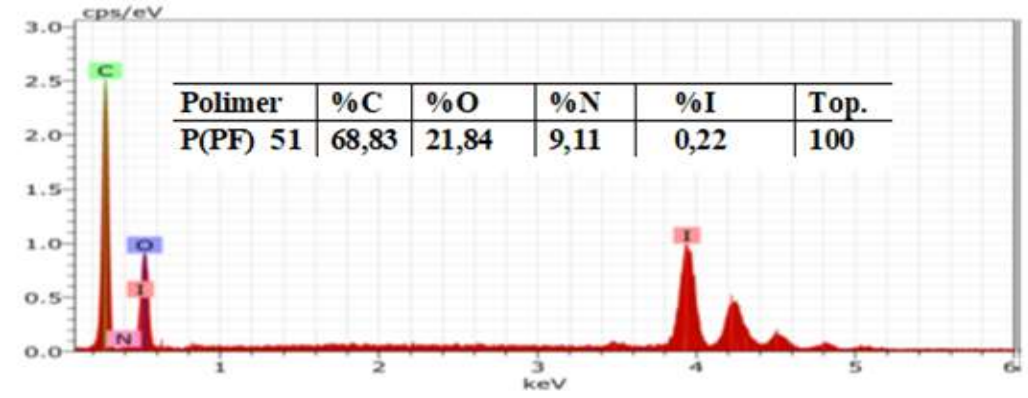


Şekil 5. 31. P(PF)51 polimeri IR Spektrumu



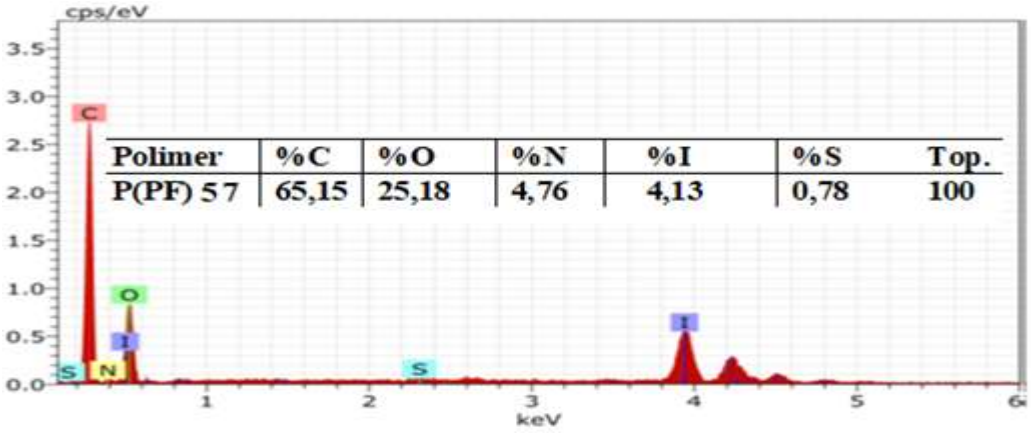
Şekil 5.32. P(PF)57 polimeri IR Spektrumu

P(PF)51 ve P(PF)57 polimerinin IR spektrumlarında 3600 cm^{-1}'den başlayıp 3000 cm^{-1}'e kadar uzanan geniş –OH gerilme bandı göze çarpmaktadır. P(PF)51 polimerinde 1654 ve 1513 cm^{-1}, doplanmış P(PF)57 polimerinde ise 1602 ve 1513 cm^{-1} de polipirollerde karakteristik olarak gözlenen aromatik -C=C- gerilme pikleri görülmektedir. Sırası ile P(PF)51 ve P(PF)57 polimerlerine ait C-N gerilmesinden kaynaklanan pikler aynı sıra ile 1241 ve 1226 cm^{-1}'de görülmektedir. P(PF)51 ve P(PF)57 polimerlerine ait düzlem dışı deformasyon pikleri sırarsı ile 838 ve 864 cm^{-1}' gözlenmektedir (Tatar vd., 2015; Ajjan vd., 2015). IBX oksidanttına ait C-I pikleri sentezlenen P(PF)51 ve P(PF)57 polimerlerinde sırası ile 528, 516 cm^{-1}'de ve doplanmış ortamda sentezlenen P(PF)57 polimerinde ise p-TSA dopantının sülfonik asit grubuna ait olan pikler ise 1035 cm^{-1}'de görülmektedir (Beşergil, 2008; Gündüz, 2004). P(PF)51 ve P(PF)57 polimerinin IR spektrumlarında IBX oksidantının yapısında bulunan C-I ve dopantın yapısında bulunan –SO_3H grubuna ait titreşim bantlarının varlığını; EDX grafiklerinde I ve S atomlarının varlığı ile örtüştüğü görülmektedir (şekil 5. 31- Şekil 5. 32). Polimerlerin IR spektrumları EDX sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Şekil 4.43'da P(PF)51 polimerinin atom sayısına göre dağılımı % 68.83 C, % 21.84 O, % 9.11 N ve % 0.22 I'tan oluşurken şekil 4.44'de P(PF)57 polimerinin atom sayısına göre dağılımı % 65.15 C, % 25.18 O, % 4.76 N, % 4.13 I ve % 0.78 S atomlarından oluşmaktadır.



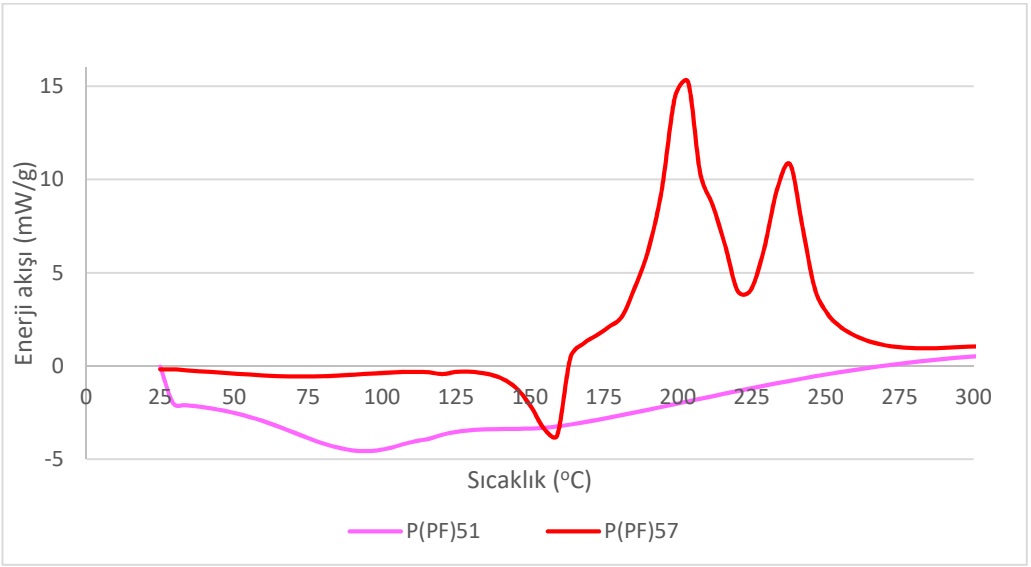
Polimer	%C	%O	%N	%I	Top.
P(PF) 51	68,83	21,84	9,11	0,22	100

Şekil 5. 33. P(PF)51 EDX Spektrumu ve elementel %mol #



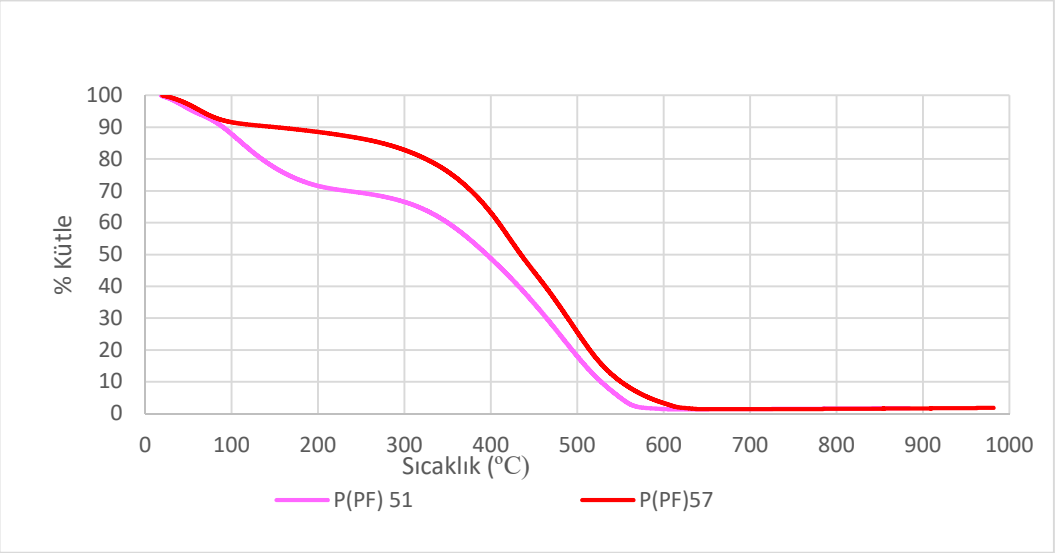
Polimer	%C	%O	%N	%I	%S	Top.
P(PF) 57	65,15	25,18	4,76	4,13	0,78	100

Şekil 5. 34. P(PF)57 EDX Spektrumu ve elementel %mol #



Şekil 5. 35. P(PF) 51 ve P(PF) 57polimerlerinin DSC grafikleri

Şekil 5.35'te grafikte P(PF) 51 için Tg sıcaklığı 85°C iken P(PF) 57 için 145°C olduğu görülmüşür. Aynı şartlarda doplama işlemi ile Tg sıcaklığının 50°C arttığı görülmektedir.

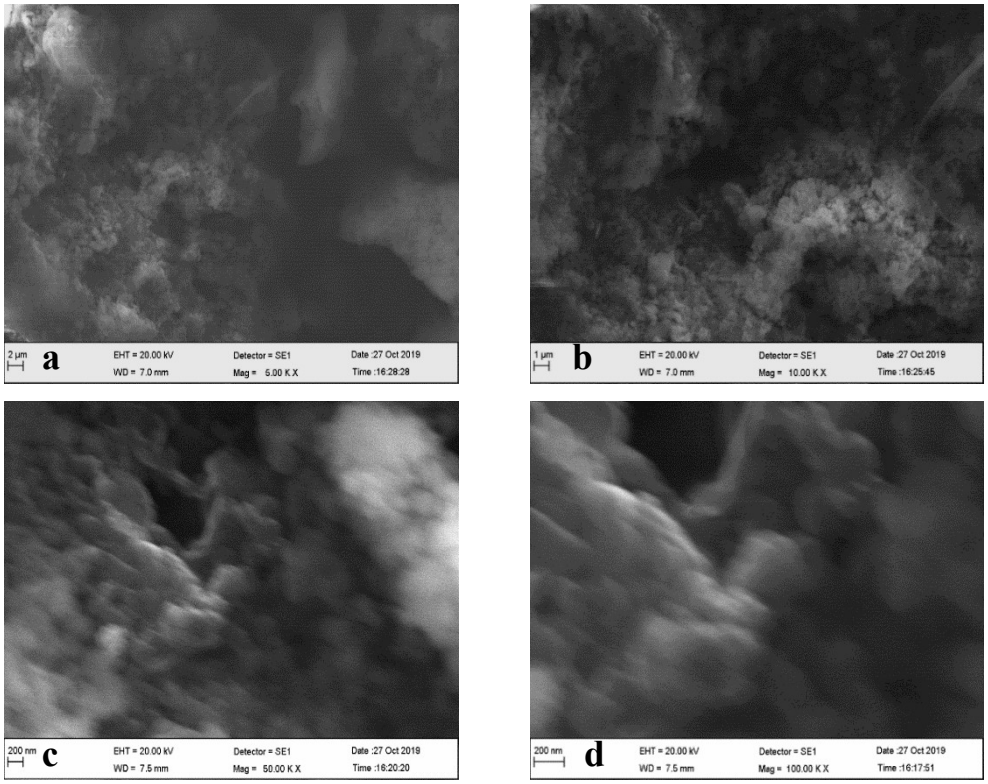


Şekil 5. 36. P(PF) 51 ve P(PF) 57 polimerlerine ait termogramlar

Şekil 5.36'teki P(PF) 51 ve P(PF) 57 polimerlerine ait TGA grafiklerinden elde edilen verilerle çizelge 5.12 oluşturulmuştur. % 50'lik kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değeri, polimerlerin ısıl kararlılığı için referans olarak kabul edilmiştir (Ateş Güvel, 2015c). Sentezlenen P(PF)'ler arasında % 50'lik kütle kaybı P(PF) 51'te P(PF) 57'den daha düşük sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir. P(PF) 57 dopant varlığında sentezlendiği için P(PF) 51'e göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir. Dopant varlığında elde edilen polimerin, dopantsız ortamdaki polimere göre ısıl kararlılığın daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 5.12'de 900 ºC'de kalan kül miktarının ise her iki polimerde birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

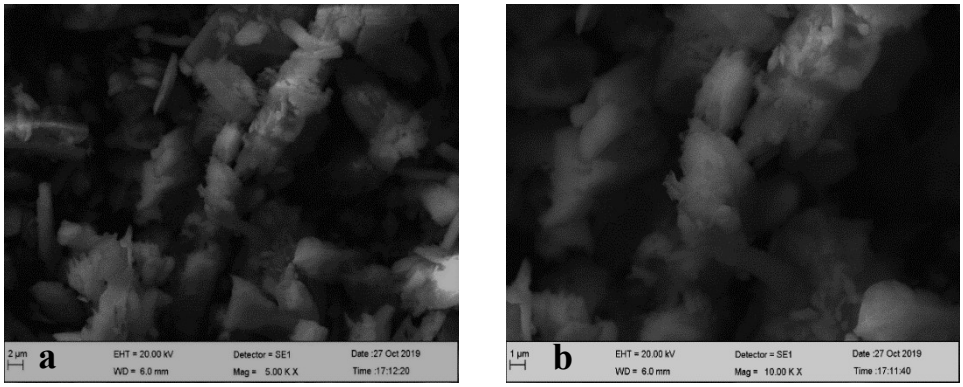
Çizelge 5. 12. P(PF) 51 ve P(PF) 57 polimerlerine ait TGA verileri

Polimer	**Kütle Kaybı (%) (50-550ºC)**	**% 50'lık Kayıp Sıcaklığı (°C)**	**İnorganik M. (%) (900ºC)**
P(PF) 51	95	395	1.75
P(PF) 57	90	434	1.63



Şekil 5. 37. P(PF)51 SEM Görüntüsü (a: 5000, b: 10 000, c:50 000, d: 100 000 kat büyütme)

Dopant olmaksızın 70ºC'de IBX/PF 1.5 oranı ile 24 saatte sentezlenen P(PF) 51 polimerinde PPy'lerde de görülen nano boyutta küresel tanecikler olduğu tespit edilmiştir (şekil 5.37). Tanecik çapının yaklaşık 400nm olduğu görülmektedir. Aynı şartlarda dopant varlığında sentezlenen P(PF) 57 polimerinde ise nano boyutlu tanecik oluşumu görülememiştir (şekil 5.38).



Şekil 5. 38. P(PF)57 SEM Görüntüsü(a: 5 000, b: 10 000 kat büyütme)

5. 3. 3. Poli(1-(benzo[d][1,3]dioksol-5-il)-1H-pirol

5. 3. 3. 1. CAN ile Yapılan Çalışmalar

Çizelge 5. 13. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 70 °C de 1 saatte elde edilen polimer verimleri

Polimer	$\frac{\text{CAN}}{\text{BDOP}}$ Mol Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Mol Oranı	% verim
P(BDOP)9	1.50	0	0
P(BDOP)10	2.00	0	1
P(BDOP)11	5.00	0	8
P(BDOP)12	1.50	3	0
P(BDOP)13	2.00	3	0
P(BDOP)14	5.00	3	0

Bir saat süre ile 70 °C gerçekleştirilen reaksiyonlarda dopant varlığında ve dopant olmaksızın en yüksek üç CAN/monomer mol oranlarında (5 - 2 – 1.5) gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları çizelge 5.13'te görülmektedir. CAN/monomer mol oranı 5 olduğunda 50 °C ve 25 °C sıcaklığındaki 1 saat süreli reaksiyonlarda ise polimer elde edilememiş ve daha düşük oksidant oranları çalışılmamıştır. Reaksiyon süresi 24 saate çıkarılarak polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5. 14. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 25 °C de 24 saatte elde edilen polimer verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{\text{CAN}}{\text{BDOP}}$ Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Oranı	% verim	İletkenlik (S/cm)
P(BDOP)15	0.50	0	0	-
P(BDOP)16	1.00	0	54	1.96×10^{-5}
P(BDOP)17	1.50	0	60	-
P(BDOP)18	2.00	0	71	1.96×10^{-5}
P(BDOP)19	5.00	0	81	1.96×10^{-5}
P(BDOP)20	0.50	3	0	-
P(BDOP)21	1.00	3	0	-
P(BDOP)22	1.50	3	5	-
P(BDOP)23	2.00	3	25	1.96×10^{-5}
P(BDOP)24	5.00	3	44	1.96×10^{-5}

24 saat süreyle 25 °C de asetonitrilde yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler çizelge 5.14'te görülmektedir. Reaksiyon süresinin artırılması

ile polimerizasyon veriminde artışlar gözlenmektedir. Dopantsız CAN/BDOP mol oranı 1.50 – 2.00 – 5.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 60 -% 71 ve % 81 verim ile polimer sentezlenirken aynı oranlarda dopant varlığında gerçekleştirilen reaksiyon verimi ise % 5 - % 25 - % 44 olduğu gözlenmiştir. CAN ile dopantlı ortamda gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerinde 2 ile 12 kata kadar bir azalma olduğu görülmektedir. IBX ve p-TSA varlığındaki reaksiyonların aksine CAN ile p-TSA eşliğinde yapılan reaksiyon verimlerinde önemli oranlarda azalış görülmüştür. Elde edilen polimerlerin iletkenliklerine CAN/BDOP oranı ve dopant kullanımının kayda değer bir etkisi tespit edilememiştir.

Çizelge 5. 15. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 50 °C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{\textbf{CAN}}{\textbf{BDOP}}$ **Oranı**	$\frac{\textbf{p-TSA}}{\textbf{BDOP}}$ **Oranı**	**% verim**	**İletkenlik (S/cm)**
P(BDOP)25	0.50	0	43	-
P(BDOP)26	1.00	0	60	1.69×10^{-5}
P(BDOP)27	1.50	0	85	-
P(BDOP)28	2.00	0	93	1.95×10^{-5}
P(BDOP)29	5.00	0	106	2.34×10^{-5}
P(BDOP)30	0.50	3	13	-
P(BDOP)31	1.00	3	24	-
P(BDOP)32	1.50	3	37	-
P(BDOP)33	2.00	3	40	2.73×10^{-5}
P(BDOP)34	5.00	3	46	2.34×10^{-5}

50°C de yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler çizelge 5. 15'te görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artırılması ile polimerizasyon veriminde artışlar tespit edilmiştir. Dopantsız CAN/BDOP mol oranı 1.50 – 2.00 – 5.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonda sırası ile % 85 -% 93 ve % 106 verim ile polimer sentezlenirken aynı oranlarda dopant varlığında gerçekleştirilen reaksiyon verimleri ise % 37-% 40-% 46 olduğu gözlenmiştir. CAN ile dopantlı ortamda gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerinde yaklaşık 2 kata kadar bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile reaksiyon verimlerinde göreceli olarak yükseliş olduğu gözlenmektedir. Elde edilen polimerlerin iletkenliklerine CAN/BDOP oranı ve dopant kullanımının etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 5. 16. Asetonitrilde farklı CAN/BDOP mol oranları ile 70°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verim ve iletkenlik değerleri

Polimer	$\frac{\text{CAN}}{\text{BDOP}}$ Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Oranı	Verim (g)	% verim	İletkenlik (S/cm) x 10^{-4}
P(BDOP)35	0.50	0	0.0800	42	-
P(BDOP)36	1.00	0	0.1565	83	7.55 x 10^{-5}
P(BDOP)37	1.50	0	0.2154	115	-
P(BDOP)38	2.00	0	0.2185	116	2.73 x 10^{-5}
P(BDOP)39	5.00	0	0.2547	136	2.34 x 10^{-5}
P(BDOP)40	0.50	3	0.0347	18	-
P(BDOP)41	1.00	3	0.0435	23	-
P(BDOP)42	1.50	3	0.0545	29	-
P(BDOP)43	2.00	3	0.0691	37	2.23 x 10^{-5}
P(BDOP)44	5.00	3	0.0934	50	2.23 x 10^{-5}

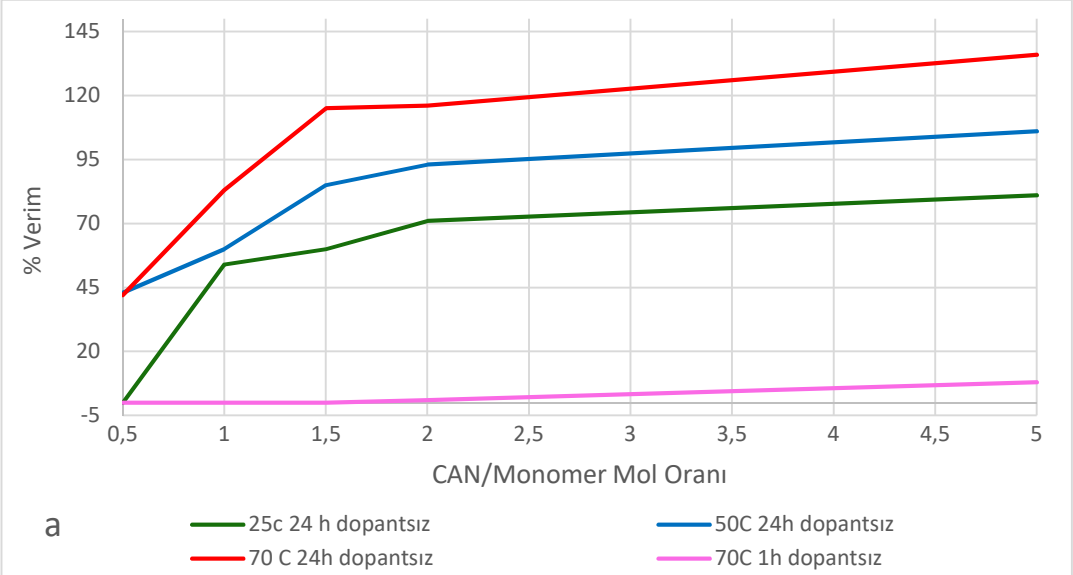
70 °C de asetonitrilde yapılan reaksiyonlarda elde edilen polimerlere ait veriler çizelge 5.16'de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla doğru orantılı olarak verimlerinde artışlar görülmektedir. Dopant olmaksızın CAN/BDOP mol oranı 1.50 – 2.00 – 5.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda verimler sırası ile % 115 - % 116 ve % 136 olarak bulunmuştur. Aynı oranlarda dopant varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri ise % 37 - % 40 - % 46 olduğu belirlenmiştir. CAN ile p-TSA varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. En iletken P(BDOP)36 polimeri PPy'lerin aksine, çalışılan en yüksek sıcaklıkta CAN/BDOP mol oranının 1 olduğu, dopantsız ortam şartlarında sentezlenmiştir. Oksidant oranının 1'i aşması ve dopant kullanımının sentezlenen polimerlerin iletkenliğini olumsuz etkilediği görülmüştür. % 100'ü aşan polimerizasyon verimlerinin kullanılan oksidantın yüksek sıcaklığın etkisi ile sentezlenen polimer zincirinin arasına girmesinden kaynaklanmaktadır.

25 °C'de 24 saatte elde edilen P(BDOP)polimerlerinin dopantsız ortamda CAN/BDOP mol oranı 2 ve 5 oluğunda iletkenlik değerleri sırası ile 1.96 x 10^{-5}S/cm ve 1.97 x 10^{-5} S/cm iken dopant varlığında aynı şartlarda iletkenlikler 1.96 x 10^{-5} S/cm ve 1.96 x 10^{-5} S/cm ölçülmüştür.

50 °C'de 24 saatte elde edilen P(BDOP)polimerlerinin dopantsız ortamda CAN/BDOP mol oranı 2 ve 5 oluğunda iletkenlik değerleri sırası ile 2.73 x 10^{-5} S/cm ve

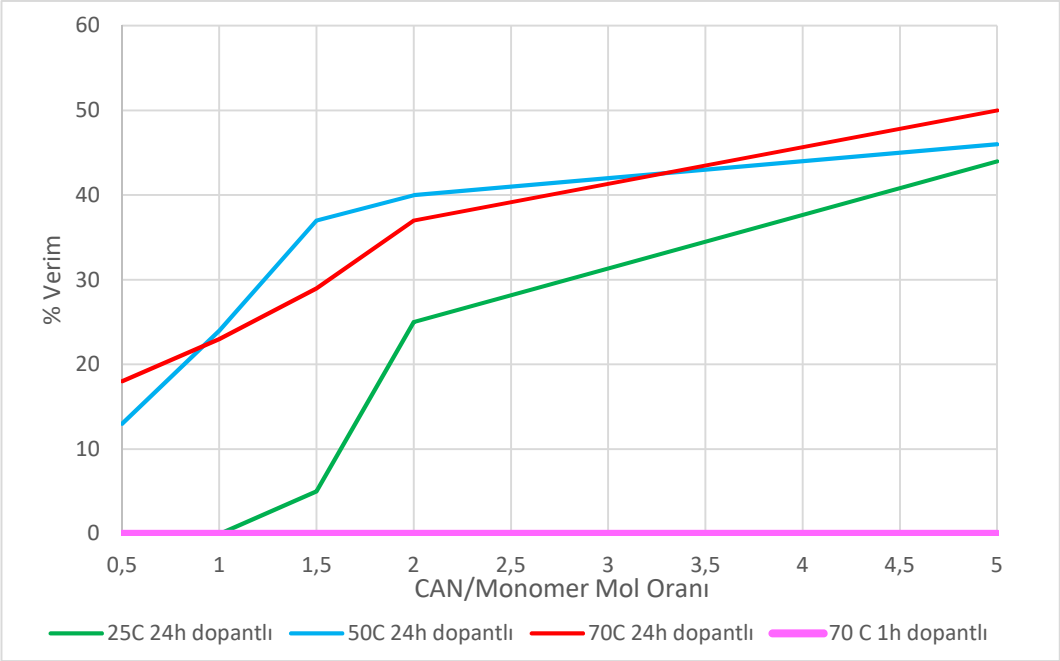
2.34 x 10^{-5} S/cm iken dopant varlığında aynı şartlarda iletkenlikler 2.73 x 10^{-5} S/cm ve 2.34 x 10^{-5} S/cm ölçülmüştür.

70°C'de 24 saatte elde edilen P(BDOP)polimerlerinin dopantsız ortamda CAN/BDOP mol oranı 2 ve 5 oluğunda iletkenlik değerleri sırası ile 2.73 x 10^{-5} S/cm ve 2.34 x 10^{-5} S/cm iken dopant varlığında aynı şartlarda iletkenlikler 2.23 x 10^{-5} S/cm ve 2.23 x 10^{-5} S/cm ölçülmüştür. En yüksek iletkenlik değeri dopant kullanılmadan CAN/BDOP mol oranı 1 olan şartlarda sentezlenen polimerde 7.55 x 10^{-5} S/cm olarak ölçülmüştür. Burada p-TSA'in dopant olarak kullanılması ile elde edilen polimerlerinin iletkenliğinin artmadığı anlaşılmaktadır.



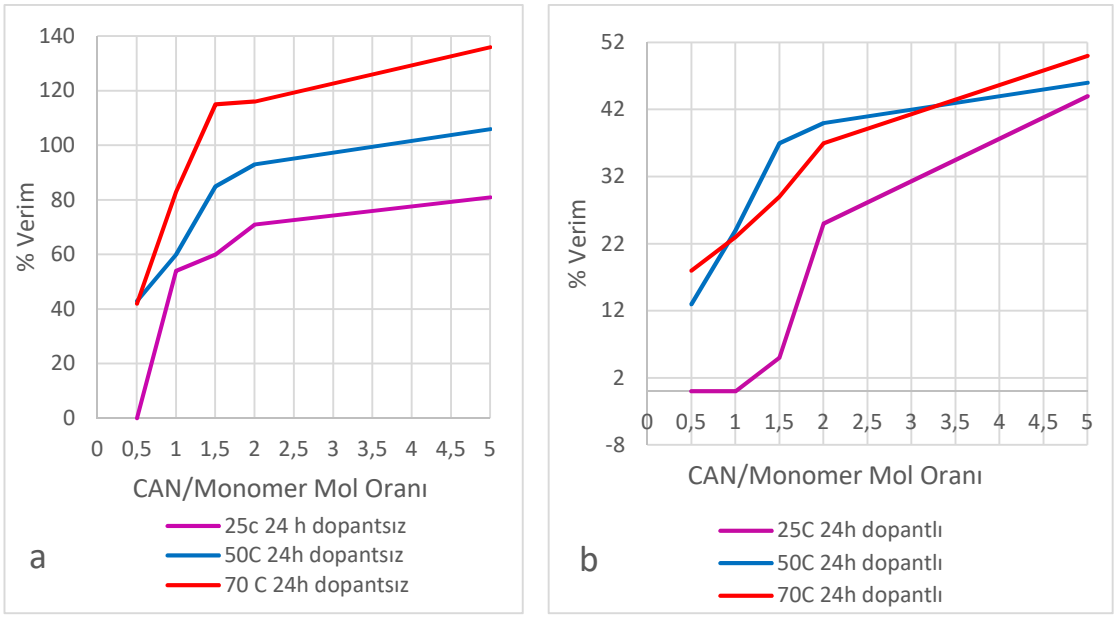
Şekil 5. 39. Dopantsız ortamda elde edilen P(BDOP) verimlerinin sıcaklık, mol oranı ve zamana göre değişimi

25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda asetonitrilde CAN ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler şekil 5.39'da görülmektedir. 25 °C ve 50 °C'de dopantsız ortamda gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonlarda tüm CAN/BDOP mol oranlarında polimer elde edilememiştir. 70 °C'de dopantsız ortamda gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonda CAN/BDOP mol oranı 5 iken % 8 verimle polimer elde edilmiştir. Düşük mol oranlarında sıcaklığın artması verimi hissedilir derecede arttırırken, mol oranı arttıkça sıcaklık önemini yitirmiştir. Polimerizasyon süresi 24 saate uzatıldığında her sıcaklık için anlamlı verimler elde edilmiş, sıcaklık arttıkça verimlerde de artış gözlenmiştir.



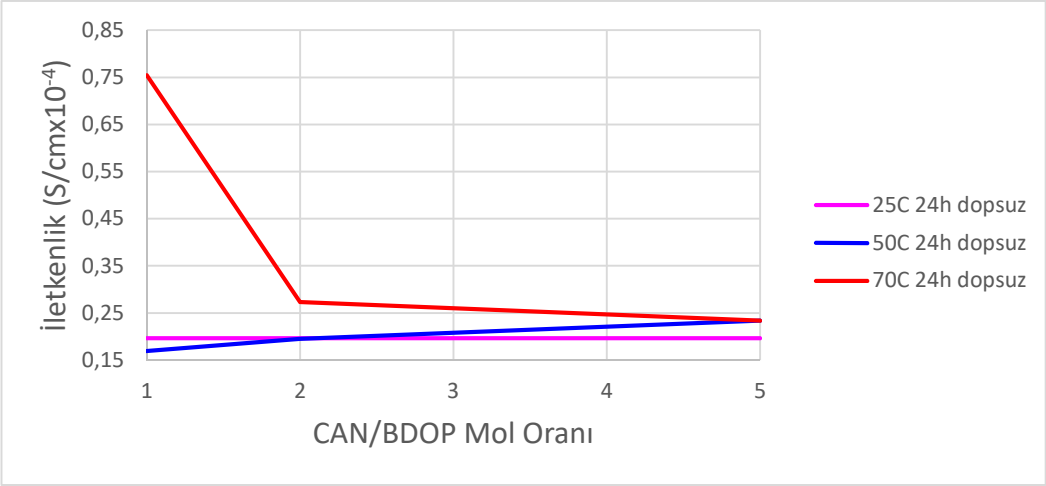
Şekil 5. 40. Dopantlı ortamda elde edilen P(BDOP) verimlerinin sıcaklık, mol oranı ve zamana göre değişimi

25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda dopant olarak p-TSA varlığında asetonitrilde CAN ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler şekil 5.40'ta görülmektedir. 25 °C, 50 °C ve 70 °C'de dopantlı ortamda gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonlarda tüm CAN/BDOP mol oranlarında polimer elde edilememiştir. Polimerizasyon süresi 24 saate uzatıldığında her sıcaklık için anlamlı verimler elde edilmiştir. Düşük mol oranlarında sıcaklığın artması verimi hissedilir derecede arttırırken, mol oranı arttıkça sıcaklık önemini iyiden iyiye yitirmiştir.



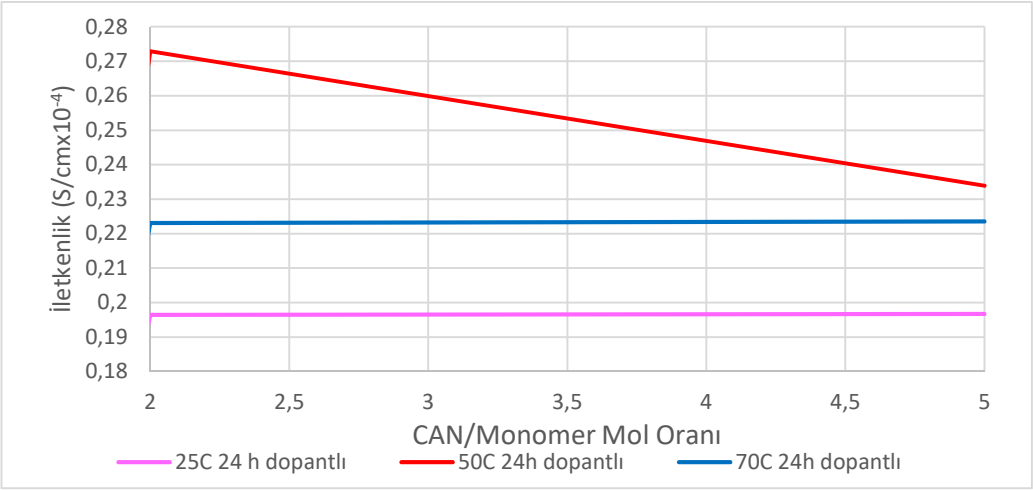
Şekil 5. 41. P(BDOP) verimlerinin sıcaklık, mol oranı ve dopant etkisine göre değişimi

25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda dopantlı ve dopantsız ortamda asetonitrilde CAN ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler şekil 5.41'de görülmektedir. 25 °C, 50 °C ve 70 °C'de dopantsız ortamda gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça reaksiyonların verimlerinde de önemli bir artış görülmüştür. Bu durum dopantlı ortamda gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyonların verimlerinde de benzerdir. Asetonitrilde CAN ile yapılan bu reaksiyonlarda dopant olarak p-TSA'in kullanılması reaksiyon verimlerinde önemli ölçüde bir düşüşe sebep olmuştur. Dopantsız ortamda 25ºC'de CAN/BDOP mol oranı 1.50 – 2.00 – 5.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırası ile % 60 - % 71 ve % 81 verim ile polimer sentezlenirken, aynı oranlarla dopant varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri ise sırasıyla % 5 - % 25 -% 44 olmuştur. Bu durum 50°C ve 70°C sıcaklıklarda da benzerdir. Anlaşılmaktadır ki p-TSA ve CAN ile yapılan reaksiyonlarda verimler üzerine olumsuz etki göstermektedir. Daha önce IBX ile çalışılan polimerizasyonlarda p-TSA kullanımı verimleri oldukça yükseltmişti. Dopantlı reaksiyonlarda yüksek mol oranlarında sıcaklığın verim üzerine etkisi önemsizken, dopantsız reaksiyonlarda sıcaklık verimi hissedilir derecede arttırmıştır. Oksidant moleküllerinin sentezlenen konjuge polimer zincirlerinin arasına girmesi sebebi ile verimler % 100'ü aşmaktadır.



Şekil 5. 42. Dopantsız ortamda sentezlenen P(BDOP) polimerlerinin iletkenliklerinin mol oranı ve sıcaklığa göre değişimi

Şekil 5.42'de 25 °C'de 24 saatte elde edilen P(BDOP)polimerlerinin dopantsız ortamda CAN/BDOP mol oranı 1, 2 ve 5 olduğunda iletkenlik değerleri sırası ile 0.1964.x.10^{-4} S/cm, 0,1964 x 10^{-4} S/cm ve 0,1967 x 10^{-4} S/cm iken, 50 °C'de 24 saatte sentezlenen P(BDOP) polimerlerinin dopantsız ortamda CAN/BDOP mol oranı 1, 2 ve 5 olduğunda iletkenlik değerleri sırası ile 0.1694 x 10^{-4} S/cm, 0.1954 x 10^{-4} S/cm ve 0.2338 x 10^{-4} S/cm dir. Sıcaklık 70 °C'ye çıktığında dopantsız ortamda CAN/BDOP mol oranı 1, 2 ve 5 olduğunda iletkenlik değerleri sırası ile 0.7574 x 10^{-4} S/cm, 0.2729 x 10^{-4}S/cm ve 0.2338 x 10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5. 43. Dopant varlığında sentezlenen P(BDOP) polimerlerinin iletkenliklerinin mol oranı ve sıcaklığa göre değişimi

Şekil 5.43'te 25 °C'de 24 saatte elde edilen P(BDOP)polimerlerinin dopantlı ortamda CAN/BDOP mol oranı 2 ve 5 olduğunda iletkenlik değerleri sırası ile 0.1960 x 10^{-4} S/cm ve 0.1965 x 10^{-4} S/cm iken, 50 °C'de 24 saatte sentezlenen P(BDOP) polimerlerinin dopantlı ortamda CAN/BDOP mol oranı 2 ve 5 olduğunda iletkenlik değerleri sırası ile 0.2729 x 10^{-4} S/cm ve 0.2339 x 10^{-4} S/cm dir. Sıcaklık 70 °C'ye çıktığında dopantlı ortamda CAN/BDOP mol oranı 2 ve 5 olduğunda iletkenlik değerleri sırası ile 0.2231 x 10^{-4} S/cm ve 0.2235 x 10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. En yüksek iletkenlik değerinin (0.7547 x 10^{-4} S/cm) dopant kullanılmadan CAN/BDOP mol oranı 1 iken sentezlenen polimere ait olduğu görülmektedir. Bununla birlikte ne CAN/BDOP mol oranı ne de sıcaklık elde edilen polimerlerin iletkenlikleri üzerine kayda değer bir etki göstermemiştir. Dopant olarak p-TSA'in kullanılması P(BDOP) verimleri üzerine olumsuz etki yaparken iletkenlikler üzerine bir etki göstermemiştir.

5. 3. 3. 2. IBX ile Yapılan Çalışmalar

Çizelge 5. 17. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranları ile dopantlı ve dopantsız olarak 70 °C de 1 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri

Polimer	$\frac{\text{IBX}}{\text{BDOP}}$ Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Oranı	Verim (g)	% verim
P(BDOP)45	2.00	0	0	0
P(BDOP)46	1.00	3	0	0
P(BDOP)47	1.50	3	0.0037	2
P(BDOP)48	2.00	3	0.0093	5

Çizelge 5.17'de 70°C'de bir saat süreylegerçekleştirilen reaksiyonda kayda değer bir verim elde edilemediği için reaksiyonun 25°C ve 50°C'de gerçekleştirilmesine gerek görülmedi.

Çizelge 5. 18. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranları ile dopantlı ve dopantsız olarak 25°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri

Polimer	$\frac{\text{IBX}}{\text{BDOP}}$ Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Oranı	Verim (g)	% verim
P(BDOP)49	2.00	0	0	0
P(BDOP)50	0.50	3	0	0
P(BDOP)51	1.00	3	0.0290	15
P(BDOP)52	1.50	3	0.0503	26
P(BDOP)53	2.00	3	0.0706	37

25°C de asetonitrilde yapılan reaksiyonlarda elde edilen polimerlere ait veriler çizelge 5.18'de görülmektedir. Reaksiyon süresinin artırılması ile polimerizasyon verimlerinde göreceli olarak artışlar görülmektedir. Dopant varlığında IBX/BDOP mol oranı 1.00 – 2.50 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırası ile % 15 - % 26 ve % 37 verimler ile polimerler sentezlenmiştir. Dopant olarak p-TSA kullanılmadan sadece IBX ile polimerleşme gerçekleşmemiştir. Dopantlı ortamda IBX/BDOP mol oranın artması polimerleşme reaksiyonlarının verimini arttırmıştır.

Çizelge 5. 19. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranlarında dopant varlığında ve dopantsız olarak 50°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri

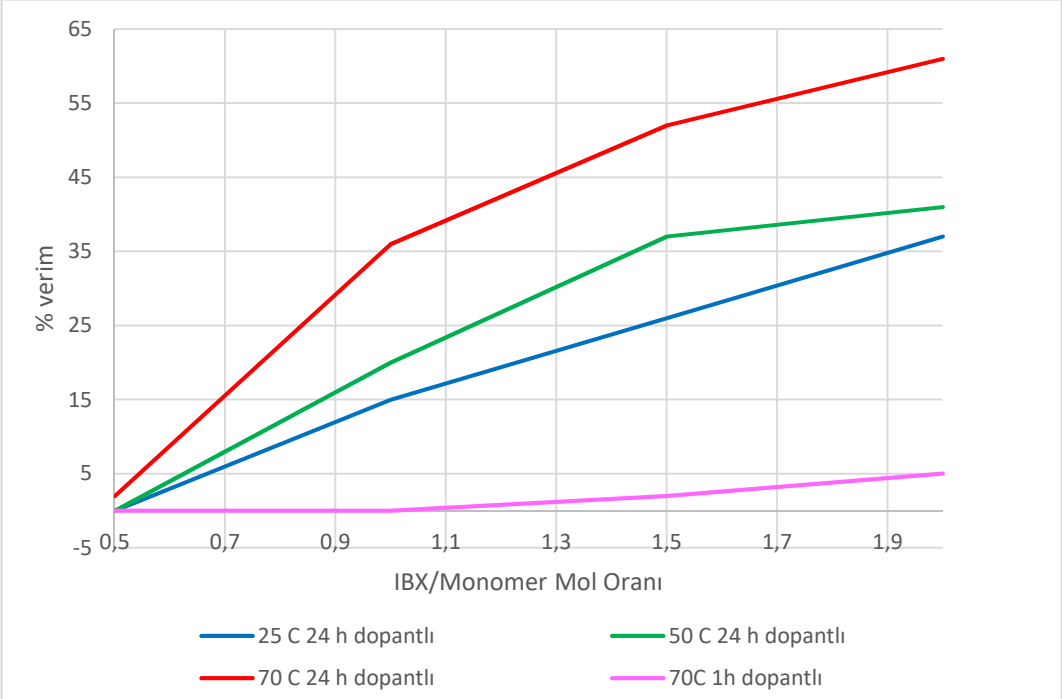
Polimer	$\frac{\text{IBX}}{\text{BDOP}}$ Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Oranı	Verim (g)	% verim
P(BDOP)54	2.00	0	0	0
P(BDOP)55	0.50	3	0	0
P(BDOP)56	1.00	3	0.0374	20
P(BDOP)57	1.50	3	0.0681	37
P(BDOP)58	2.00	3	0.0767	41

50°C de asetonitrilde yapılan reaksiyonlarda elde edilen polimerlere ait veriler çizelge 5.19'da görülmektedir. Dopant varlığında IBX/BDOP mol oranı 1.00 – 1.50 – 2.00 ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırası ile % 20 - % 37 ve % 41 verimlerle polimer sentezlenmiştir. Sıcaklık 50°C'ye yükseltildiğinde aynı mol oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerinde artışlar gözlenmiştir. Dopant kullanılmadığında polimer oluşumu gözlenememiştir.

Çizelge 5. 20. Asetonitrilde farklı IBX/BDOP mol oranları ile dopantlı ve dopantsız olarak 70°C de 24 saatte elde edilen P(BDOP) verimleri

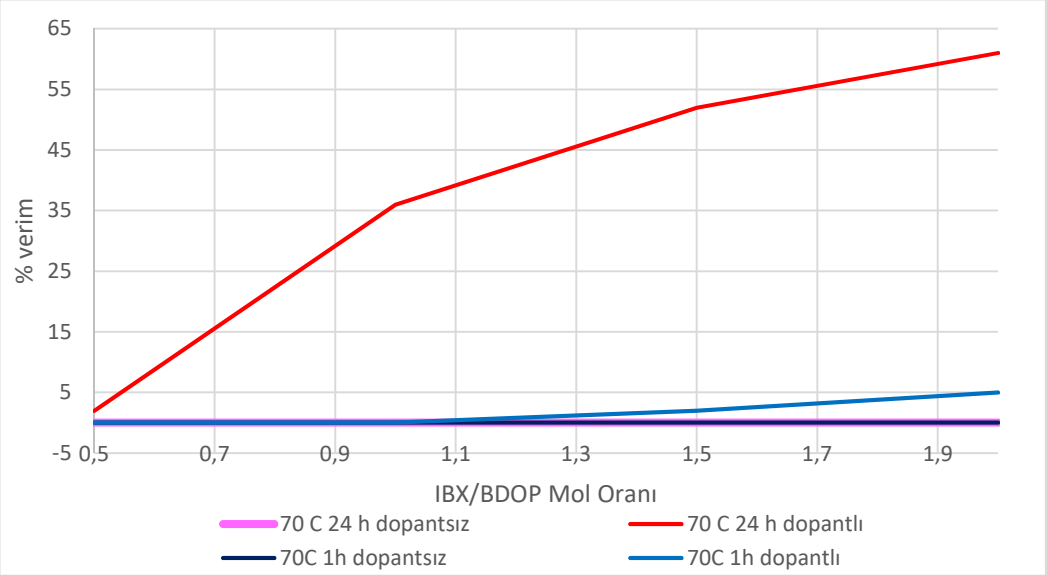
Polimer	$\frac{\text{IBX}}{\text{BDOP}}$ Oranı	$\frac{\text{p-TSA}}{\text{BDOP}}$ Oranı	Verim (g)	% verim
P(BDOP)59	2.00	0	0	0
P(BDOP)60	0.50	3	0.0051	2
P(BDOP)61	1.00	3	0.0679	36
P(BDOP)62	1.50	3	0.0985	52
P(BDOP)63	2.00	3	0.1157	61

70 °C de asetonitrilde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen polimerlere ait veriler çizelge 5.20'de görülmektedir. Dopant varlığında IBX/BDOP mol oranı 0.5 – 1.00 – 1.50 – 2.00 olduğunda gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırası ile % 2- % 36 - %5 2 ve % 61 verim ile polimer sentezlenmiştir. 25 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlara göre sıcaklığın artmasına paralel olarak verimlerde artış gözlenmiştir.



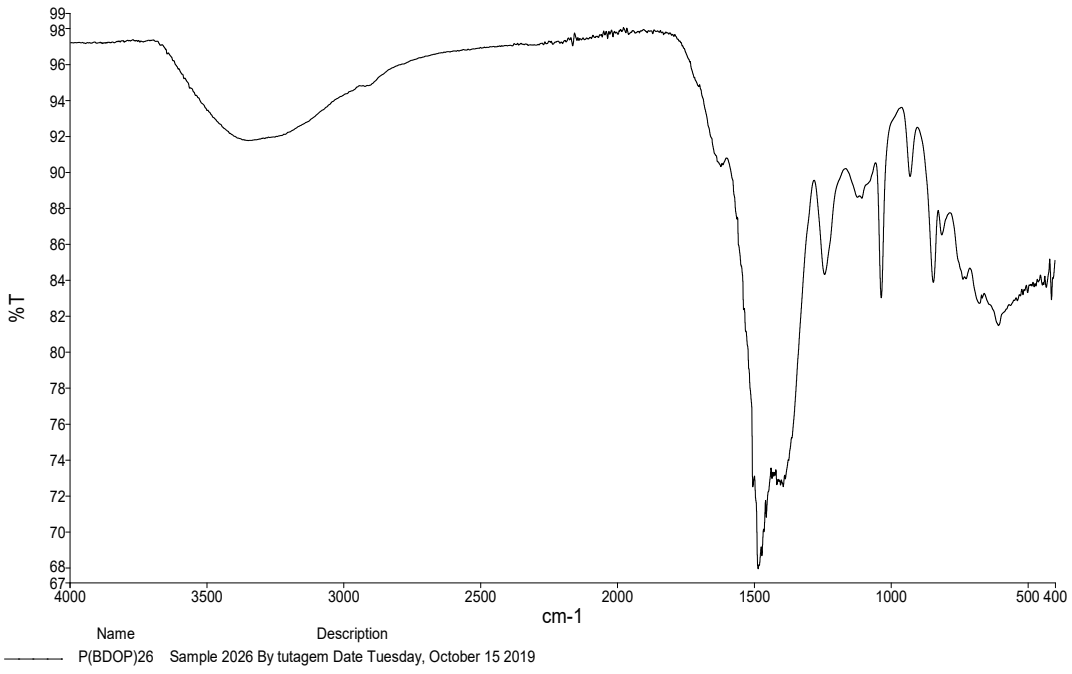
Şekil 5. 44. Dopantlı ortamda P(BDOP) polimerlerinin verimlerinin IBX/BDOP mol oranı, sıcaklık ve zamana göre değişimi

25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda dopantlı ortamda asetonitrilde IBX ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler şekil 5.44'te görülmektedir. 25 °C, 50 °C ve 70 °C'de dopantlı ortamda gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonlarda sadece sıcaklık 70 °C olduğunda ve IBX/BDOP mol oranı 2 iken verim elde edilebilmiş, diğer koşullarda polimerleşme olmamıştır. Reaksiyon süresi 24 saate uzatıldığında polimerleşme reaksiyonları iyi verimlerle gerçekleşmiştir. 25 °C, 50 °C ve 70 °C'de dopantlı ortamda gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça reaksiyonların verimlerinde de önemli bir artış görülmüştür. Asetonitrilde IBX ile yapılan bu reaksiyonlarda dopant olarak p-TSA'in kullanılması reaksiyon verimlerinde önemli ölçüde bir artışa sebep olmaktadır. Dopantlı ortamda 70 ºC'de IBX/BDOP mol oranı 1.00 – 1.50 – 2.00 ile gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonlarda sırası ile % 0 -% 2 ve % 5 verim gözlenirken, aynı mol oranlarıyla 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri sırasıyla % 36-% 52-% 61 olarak hesaplanmıştır. p-TSA, BDOP'nin polimerleşmesinde IBX ile birlikte uygulandığında verimleri arttırırken CAN ile yapılan reaksiyonlarda verimleri düşürmüştür. Dopantlı ortamda IBX ile yapılan reaksiyonlarda, CAN ile yapılanların aksine her bir mol oranında sıcaklığın verim üzerine etkisi oldukça önemlidir.

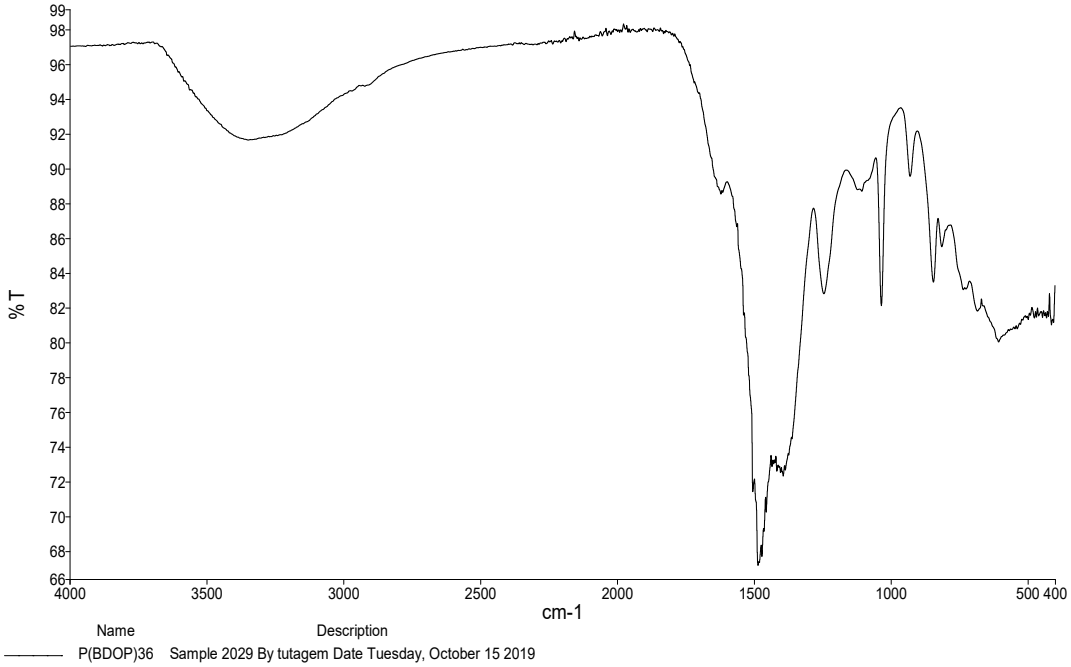


Şekil 5. 45. 70°C'de P(BDOP) polimerlerinin verimlerinin IBX/BDOP mol oranı, dopant etkisi ve zamana göre değişimi

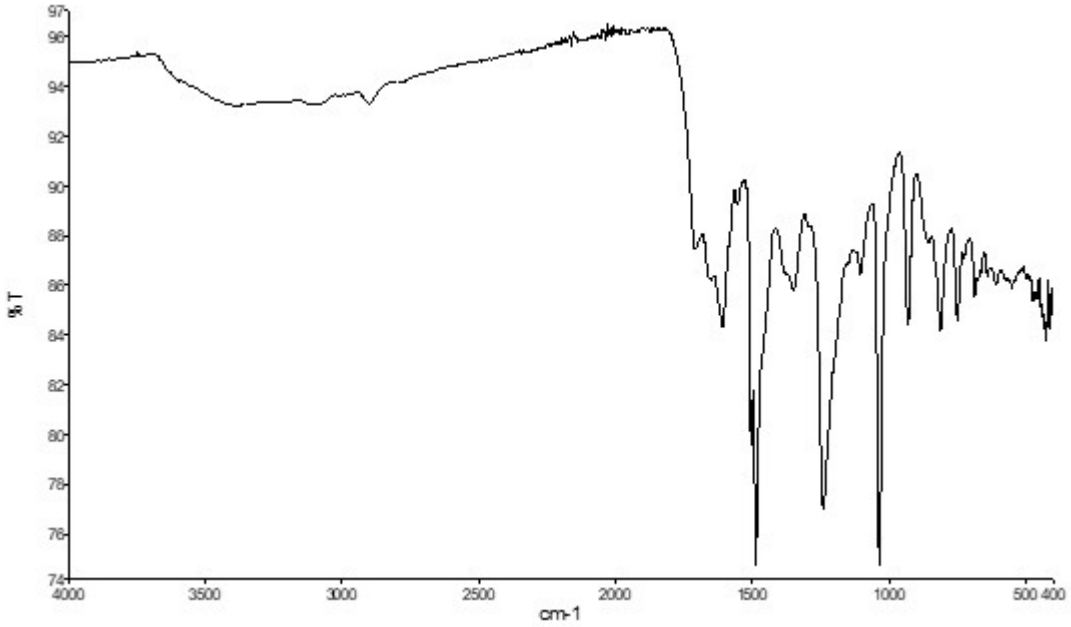
70 °C sıcaklıkta dopantlı ve dopantsız ortamda asetonitrilde IBX ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(BDOP)'lere ait veriler şekil 5.45'te görülmektedir. 70 °C'de dopantlı ortamda gerçekleştirilen 1 saatlik reaksiyonda sadece IBX/BDOP mol oranı 1.5 ve 2 iken verim elde edilebilmiş, aynı koşullarda dopant kullanılmadığında polimerleşme olmamıştır. Reaksiyon süresi 24 saate uzatıldığında 1 saatlik reaksiyonda olduğu gibi dopantsız ortamdaki reaksiyonlarda polimerizasyon gerçekleşmezken, dopantlı ortamda polimerleşme reaksiyonları iyi verimlerle gerçekleşmiştir. Dopantlı ortamda 70 ºC'de IBX/BDOP mol oranı 1.00 – 1.50 – 2.00 ile gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyonlarda sırası ile % 36-% 52-% 61 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın yüksek olmasının tek başına BDOP'ün polimerleşmesi için yeterli olmadığı, yanısıra dopant etkisi ve reaksiyon süresinin de polimerleşme için son derece önemli olduğu görülmektedir.



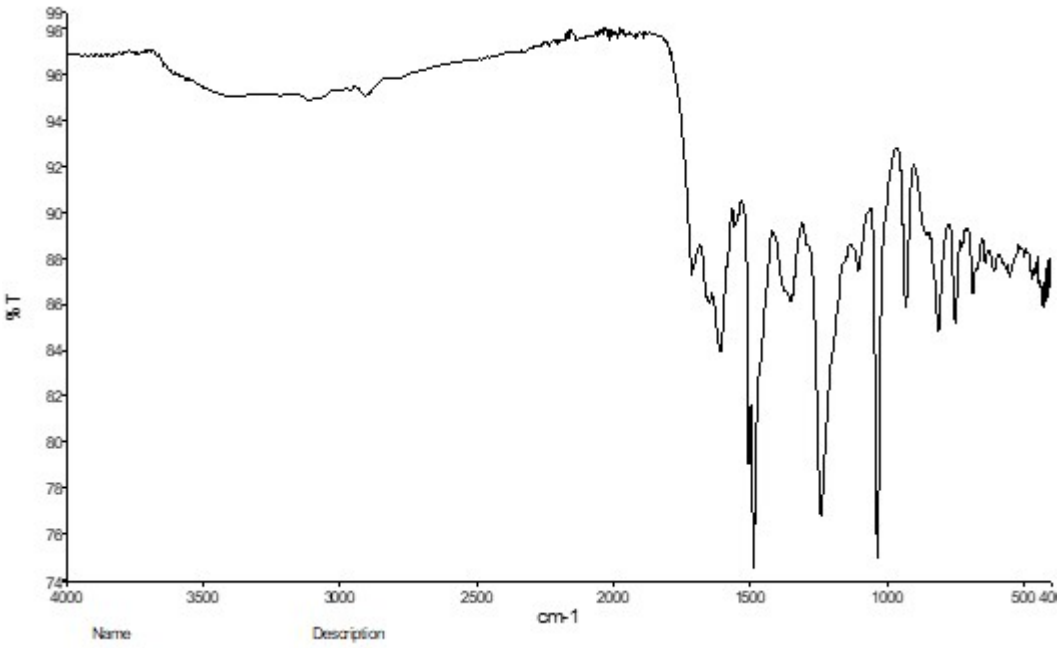
Şekil 5. 46. P(BDOP)26 polimerinin IR Spektrumu



Şekil 5. 47. P(BDOP)36 polimerinin IR Spektrumu

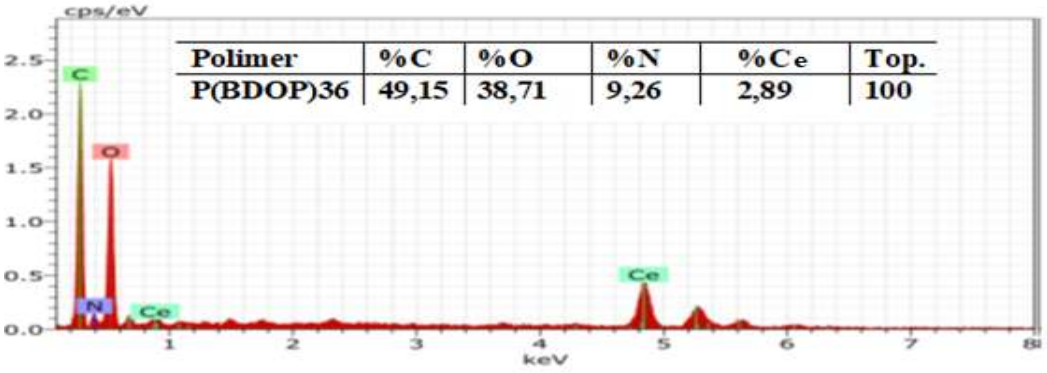


Şekil 5. 48. P(BDOP)58 polimerinin IR Spektrumu

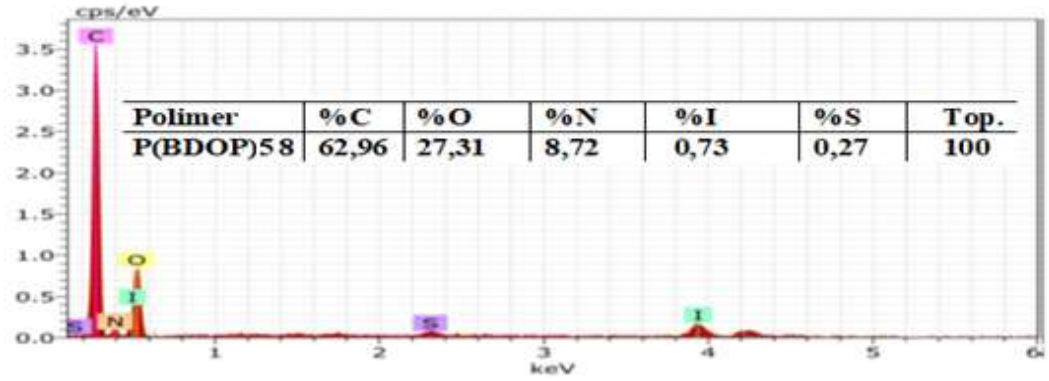


Şekil 5. 49. P(BDOP)63 polimerinin IR Spektrumu

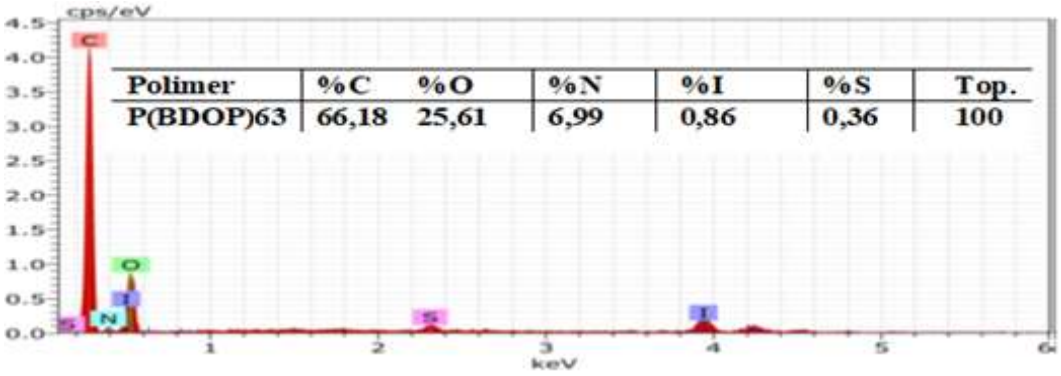
Şekil 5.46 – Şekil 5.49'daki IR spektrumları incelendiğinde P(BDOP)26 ve P(BDOP)36 polimerlerinin 3600 cm^{-1} ile 2900 cm^{-1}'arasında yayvan –OH piki gözlenirken P(BDOP)58 ve P(BDOP)63'da gözlenmemektedir. Sentezlenen dört polimerde de 1480 dalga sayısında polipirollerde karakteristik olarak gözlenen -C=C- gerilme pikleri görülmektedir. Aynı sıra ile 1243, 1245, 1239 ve 1240 cm^{-1}'de PPy'deki C-N düzlem içi bükülmeden kaynaklanan pikler görülmektedir (Tatar vd., 2015; Ajjan vd., 2015). IBX oksidanttına ait C-I pikleri sentezlenen P(BDOP)58 ve P(BDOP)63 polimerlerine polimerlerinde sırası ile 548, 552 cm^{-1}'de ve p-TSA dopantının sülfonik asit grubuna ait olan pikler ise her iki polimerde 1033 cm^{-1}'de görülmektedir (Beşergil, 2008; Gündüz, 2004). Polimerlerin IR spektrumlarında IBX oksidantının yapısında bulunan C-I, dopantın yapısında bulunan –SO_3H grubuna ait titreşim bantları ve Ce atomu varlığı; EDX grafiklerinde I, S ve Ce atomlarının varlığı ile örtüşmektedir. Şekil 4.55'da P(BDOP)36 polimerinin atom sayısına göre dağılımı % 49.15 C, % 38.71 O, % 9.26 N ve % 2.89 Ce'dur. Şekil 4.56'ta P(BDOP)58 polimerinin atom sayısına göre dağılımı % 62.96 C, % 27.31 O, % 8.72 N, % 0.73 I ve % 0.27 S atomları oluşturur iken şekil 4.61'de P(BDOP) 63 polimerinin atom sayısına göre dağılımını % 66.18 C, % 25.61 O, % 6.99 N, % 0.86 I ve % 0.36 S atomlarından oluşmaktadır.



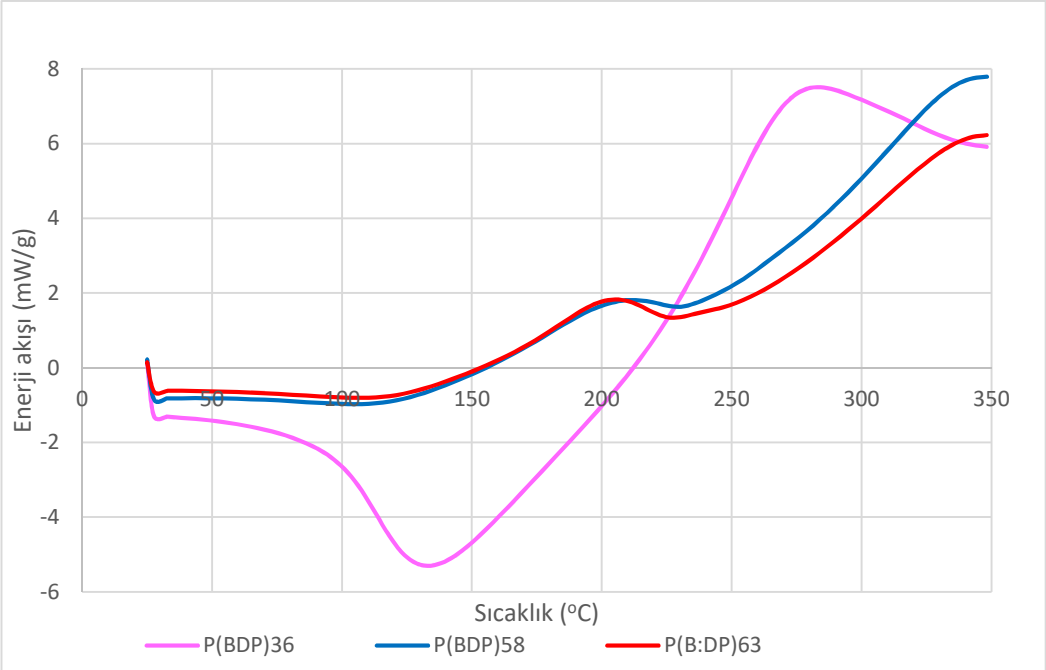
Şekil 5. 50. P(BDOP)36 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #



Şekil 5. 51. P(BDOP)58 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #

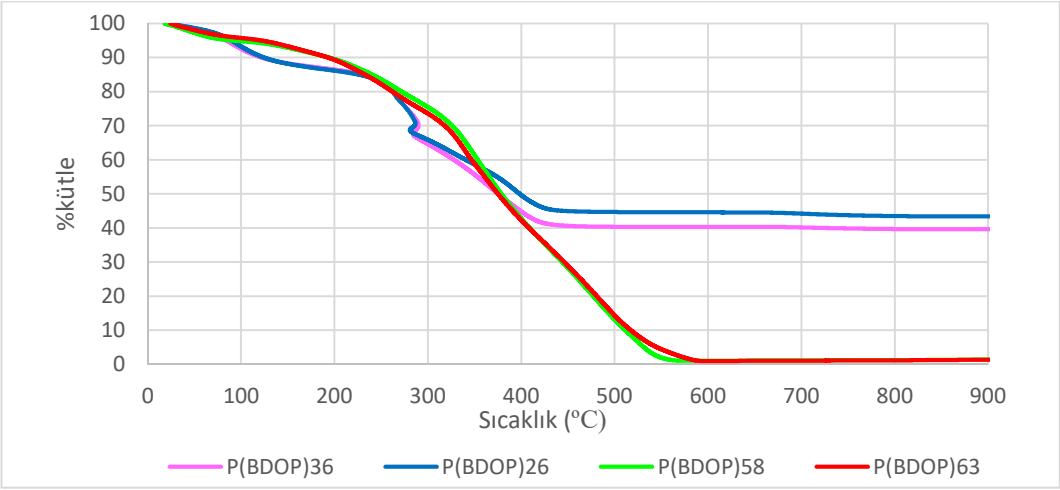


Şekil 5. 52. P(BDOP)63 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #



Şekil 5. 53. P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63 polimerlerinin DSC grafikleri

Şekil 5.53'te P(BDOP) 36 polimerin Tg sıcaklığı 120 ºC belirlenmiştir. P(BDOP) 58 ve P(BDOP) 63 polimerlerinde Tg sıcaklığı tespit edilememiştir. IBX ile sentezlenen polimerlerin grafik verileri nerede ise bir birleri ile aynı olduğu görülmektedir.



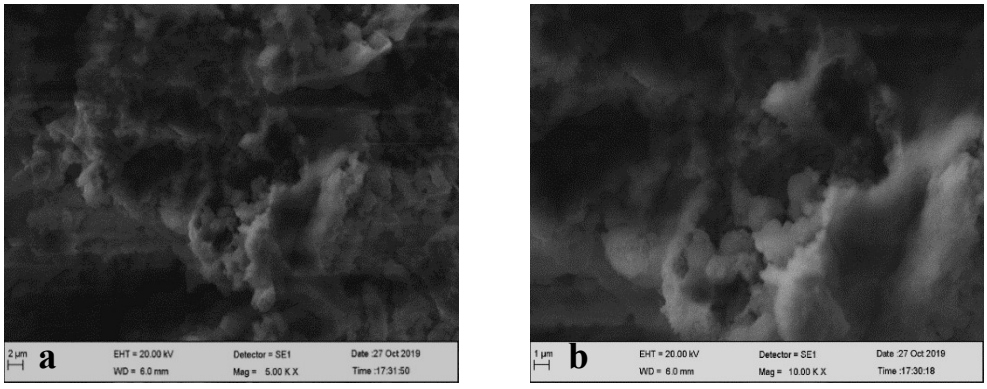
Şekil 5. 54. P(BDOP)26, P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63'ün termogramları

Şekil 5.54'da ki P(BDOP)26, P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63 polimerlerine ait TGA grafiklerinden elde edilen verilerle çizelge 5.21 oluşturulmuştur. % 50'lik kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değeri, polimerlerin ısıl kararlılık için referans

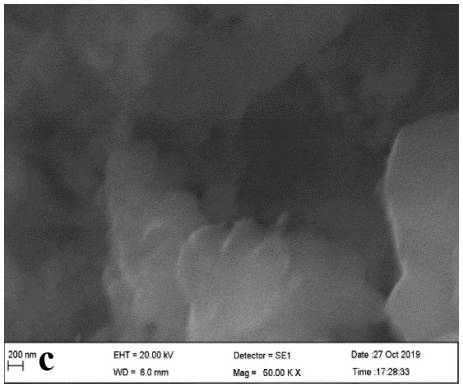
olarak kabul edilmiştir (Ateş Güvel, 2015c). Sentezlenen P(BDOP)'ler arasında % 50'lik kütle kaybının görüldüğü sıcaklık P(BDOP)36 - P(BDOP)26 - P(BDOP)63 - P(BDOP)58 sıralaması ile artarak devam ettiği görülmektedir. CAN ile elde edilen P(BDOP)36 - P(BDOP)26 polimerlerinin, IBX ile dopant varlığında elde edilen P(BDOP)63 - P(BDOP)58 polimerlerine ısıl kararlılıkları birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. 900 ºC'deki kül miktarı CAN oksidantı ile elde edilen P(BDOP)26 ve P(BDOP)36 polimerlerinde sırası ile % 43.41 ve 39.64 iken dopant varlığında IBX ile elde edilen polimerlerde iki polimerde birbirine çok yakın % 1.4 seviyesinde olduğu görülmektedir. Bunun sebebi IBX ve p-TSA varlığında elde edilen polimerlerin yüksek sıcaklıkta CO_2 ve SO_2 gibi uçucu bileşenlere dönüşürken CAN'ın ise uçucu olmayan seryum oksitlerine (CeO_x) dönüşmesidir.

Çizelge 5. 21. P(BDOP)26, P(BDOP)36, P(BDOP)58 ve P(BDOP)63 polimerlerine ait TGA verileri

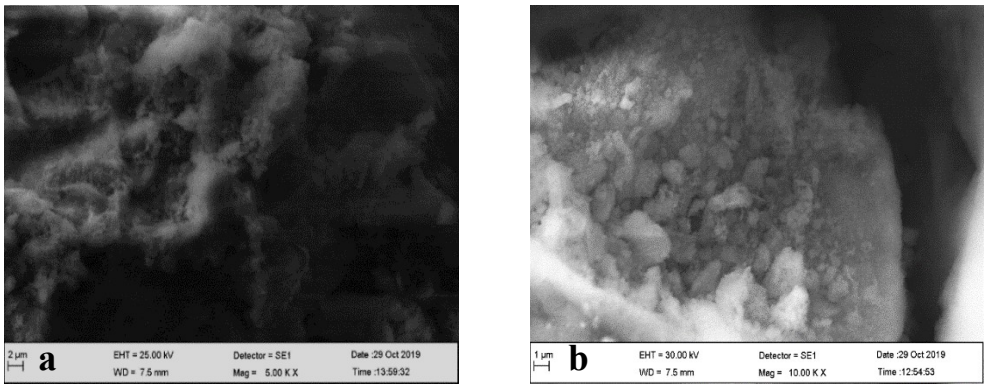
Polimer	**Kütle Kaybı (%) (50-550ºC)**	**% 50'lık Kayıp Sıcaklığı (°C)**	**İnorganik M. (%) (900ºC)**
P(BDOP) 26	56	398	43.41
P(BDOP) 36	59	375	39.64
P(BDOP) 58	98	378	1.43
P(BDOP) 63	96	375	1.37



Şekil 5. 55. P(BDOP)36 polimerinin SEM Görüntüsü(a: 5 000, b: 10 000, c:50 000 kat büyütme)

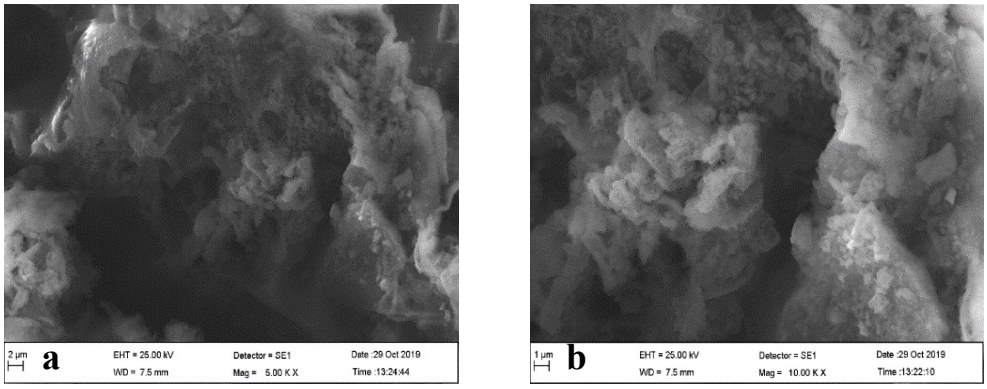


Şekil 5. 55. P(BDOP)36 polimerinin SEM Görüntüsü(a: 5 000, b: 10 000, c:50 000 kat büyütme)



Şekil 5. 56. P(BDOP)58 polimerinin SEM Görüntüsü(a: 5 000, b: 10 000 kat büyütme)

Şekil 5.55'te dopantsız ortamda 70ºC'de CAN/BDOP 1.0 mol oranı ile 24 saatte sentezlenen P(BDOP)36 polimerinde PPy'lerde de görülen nano boyutta küresel tanecikler olduğu tespit edilmiştir. Tanecik çapı yaklaşık 400 - 600 nm olduğu görülmektedir. Aynı çözücüde dopant varlığında IBX/BDOP 2 mol oranda sırası ile 50ºC ve 70ºC'de sentezlenen P(BDOP)58 ve P(BDOP) 73 polimerinde ile nano boyutlu tanecik oluşumu tam olarak görülememiştir (şekil 5.56 – şekil 5.57)



Şekil 5. 57. P(BDOP)63 polimerinin SEM Görüntüsü (a: 5 000, b: 10 000 kat büyütme)

5. 3. 4. Poli(2-(1H-pirol-1-il)etil asetat)

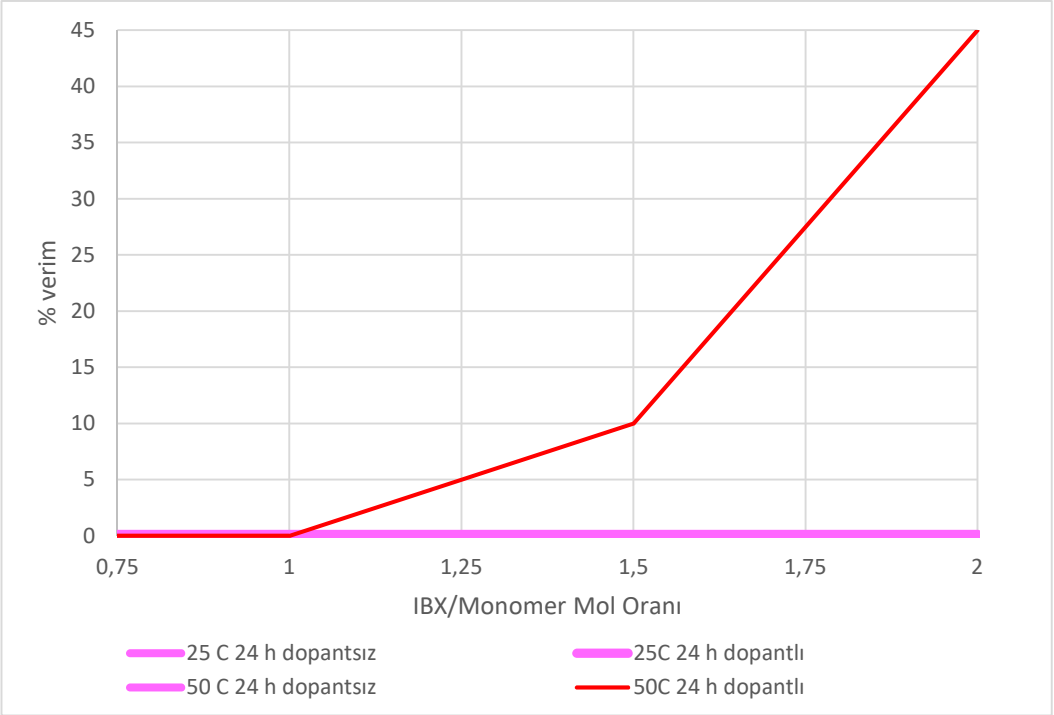
5. 3. 4. 1. IBX ile yapılan çalışmalar

25°C de DCM çözücüsünde dopantlı ve dopantsız ortamda tüm IBX/PEA mol oranlarında 24 saatlik reaksiyonlarda polimer elde edilemedi.

Çizelge 5. 22. Farklı IBX/ PEA mol oranlarında kaynama sıcaklığında DCM çözücüsündeki 24 saatlik reaksiyonlar sonucu elde edilen polimerlerinin verimleri

Polimer	$\frac{IBX}{PEA}$ ***Oranı***	$\frac{p-TSA}{PEA}$ ***Oranı***	***Verim (g)***	***% verim***
P(PEA)4	1.50	3	0.0150	10
P(PEA)5	2.00	3	0.0712	45

Kaynama sıcaklığında DCM çözücüsündeki 24 saatlik reaksiyon verimleri çizelge 5.22'de görülmektedir. Dopant varlığında IBX/PEA mol oranı 1.5 ve 2 olduğunda sırası ile polimerizasyon verimleri % 10 ve % 45 olarak belirlendi. Dopantsız ortamda polimer elde edilemedi.



Şekil 5. 58. P(PEA) polimerlerinin verimlerinin IBX/PEA mol oranı, sıcaklık ve dopant etkisine göre değişimi

25 °C ve kaynama sıcaklığında DCM içinde IBX ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen P(PEA)'lara ait veriler şekil 5.58'de görülmektedir. IBX/PEA mol oranı, dopant etkisi ile olarak 24 saatlık reksiyon sonucu elde edilen polimerlerin verimleri

IBX'in DCM içerisinde PEA monomerinin oksidatif kimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirdiği görüldükten sonra farklı IBX/PEA mol oranları ve sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. 25 °C'de DCM içinde IBX ile tüm IBX/PEA mol oranlarında, dopantlı ve dopantsız ortamda gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyonlarda verim elde edilememiştir. Kaynama sıcaklığında DCM içinde IBX ile dopantlı ve dopantsız ortamda gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyonlarda sadece IBX/PEA mol oranı 1.5 ve 2.0 olduğunda sırasıyla % 10 ve % 45 verim elde edilmiştir. Aynı koşullarda dopantsız ortamda polimerizasyon gerçekleşmemiştir.

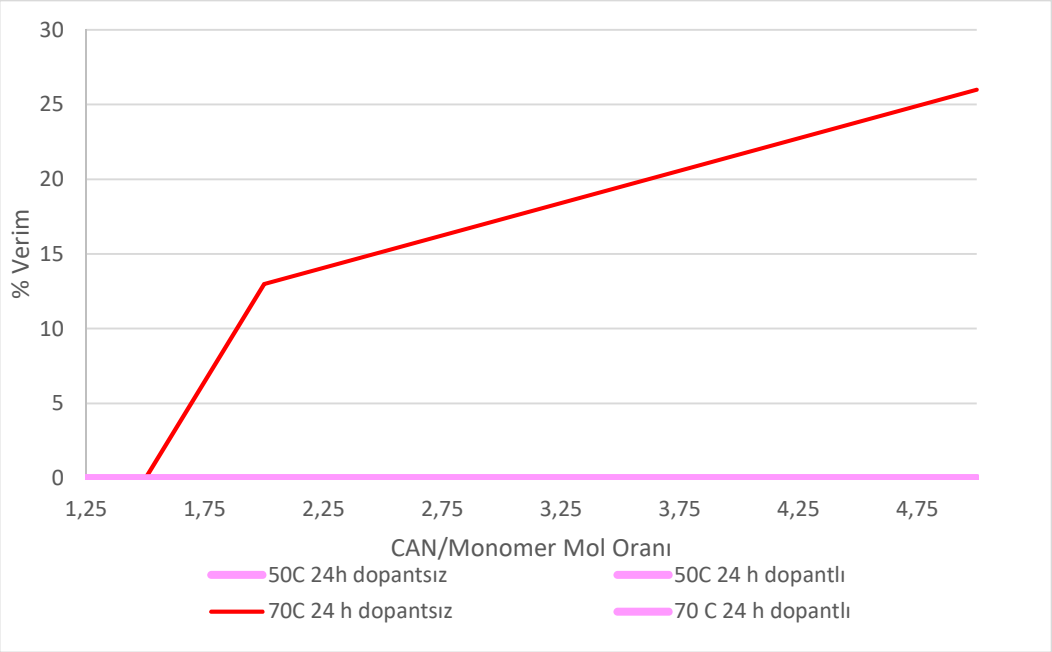
5. 3. 4. 1. CAN ile Yapılan Çalışmalar

25°C ve 50°C de Asetonitril çözücüsünde dopantlı ve dopantsız ortamda tüm CAN/PEA mol oranlarında 24 saatlik reaksiyonlarda polimer elde edilemedi

Çizelge 5. 23. CAN/ PEA mol oranlarında dopantlı ve dopantsız olarak asetonitril çözücü ortamında 70 °C de 24 saatlik polimerizasyon verimleri

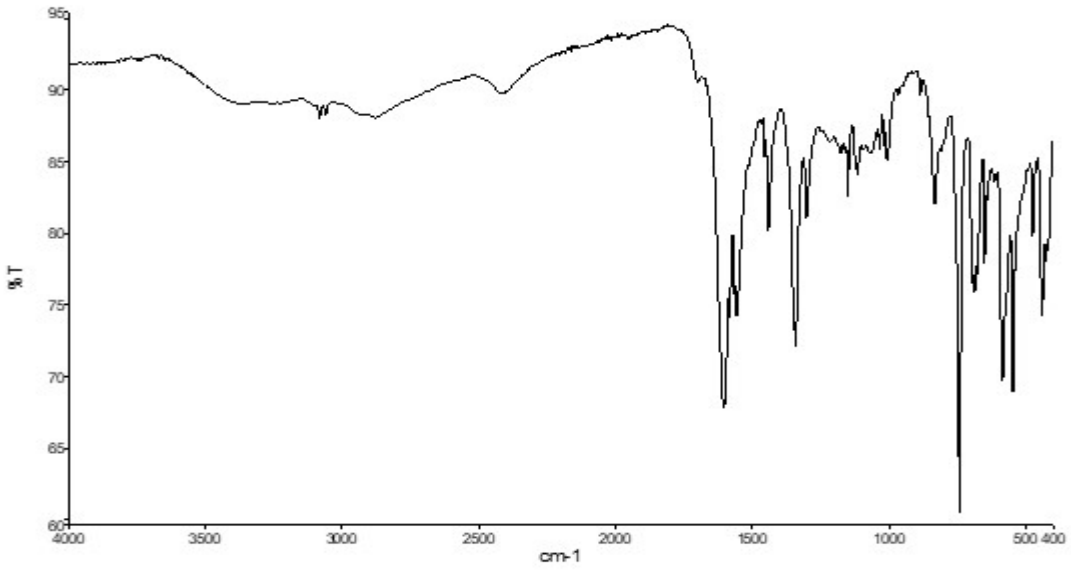
Polimer	$\frac{CAN}{PEA}$ Oranı	$\frac{p-TSA}{PEA}$ Oranı	Verim (g)	% verim
P(PEA)6	2.00	0	0.01980	13
P(PEA)7	5.00	0	0.03978	26

50 °C'de ki koşullarda polimer elde edilemez iken sıcaklık 70 ºC'ye çıkartıldığında sentezlenen polimerlere ait veriler çizelge 5.23'te görülmektedir. Dopantsız ortamda en yüksek oksidant oranları 2 ve 5 olan reaksiyonlarda sırası ile % 13 ve % 26 verim ile polimer elde edilmiştir.

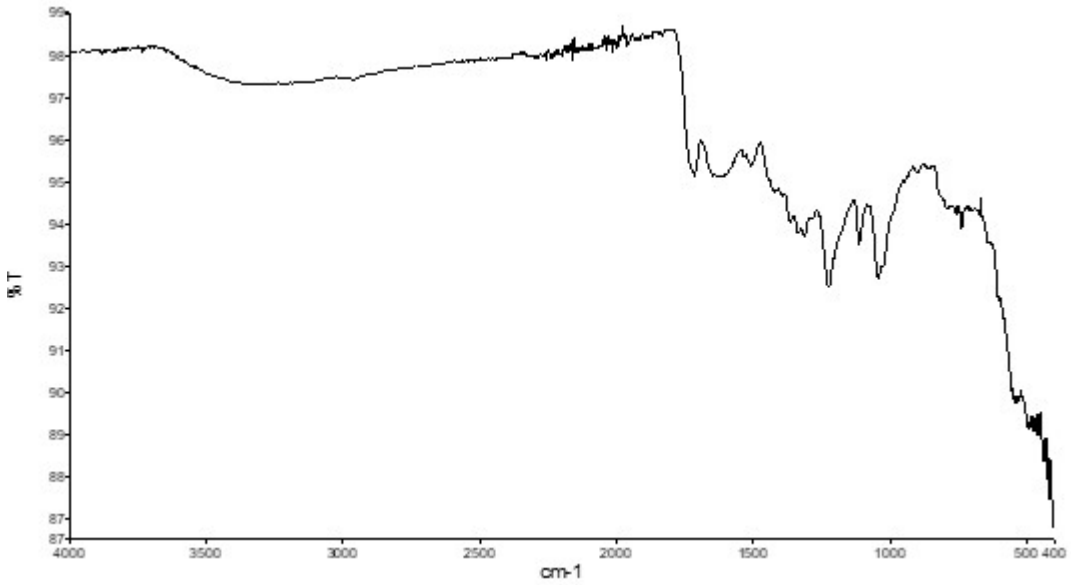


Şekil 5. 59. P(PEA) polimerlerinin verimlerinin CAN/PEA mol oranı, dopant etkisi ve sıcaklığa göre değişimi

Şekil 5. 59'da 50 °C' de 24 saat süresince CAN ile asetonitril içerisinde gerçekleştirilen dopantlı ve dopantsız reaksiyonlarda uygulanan tüm CAN/PEA mol oranlarında polimer elde edildiği görülmektedir. 70 °C' de 24 saat süresince CAN ile asetonitril içerisinde gerçekleştirilen dopantlı ve dopantsız reaksiyonlarda sadece dopantsız ortamda CAN/PEA mol oranı 2 ve 5 iken sırası ile % 13 ve % 26 verimle polimer elde edilebilmiştir.

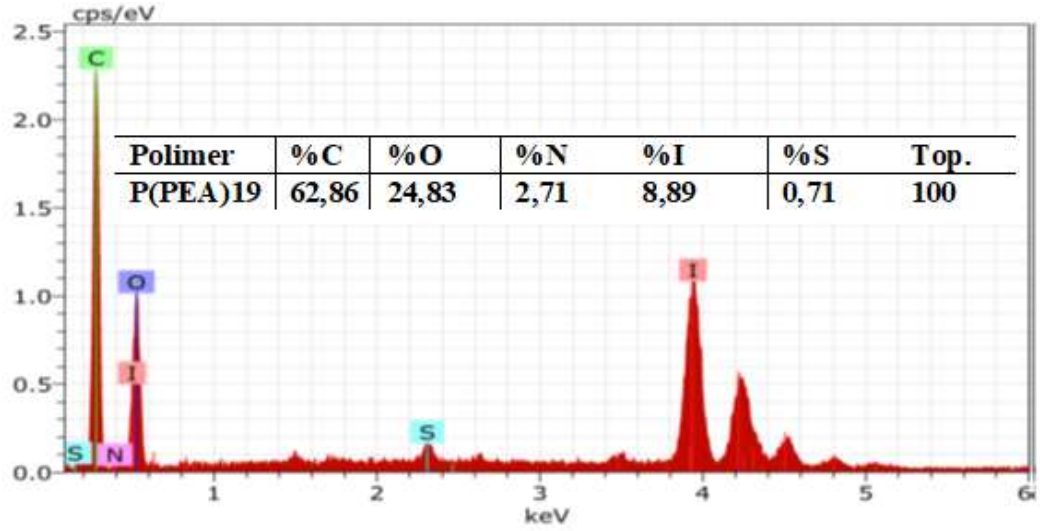


Şekil 5. 60. PAE 5 polimerinin IR Spektrumu



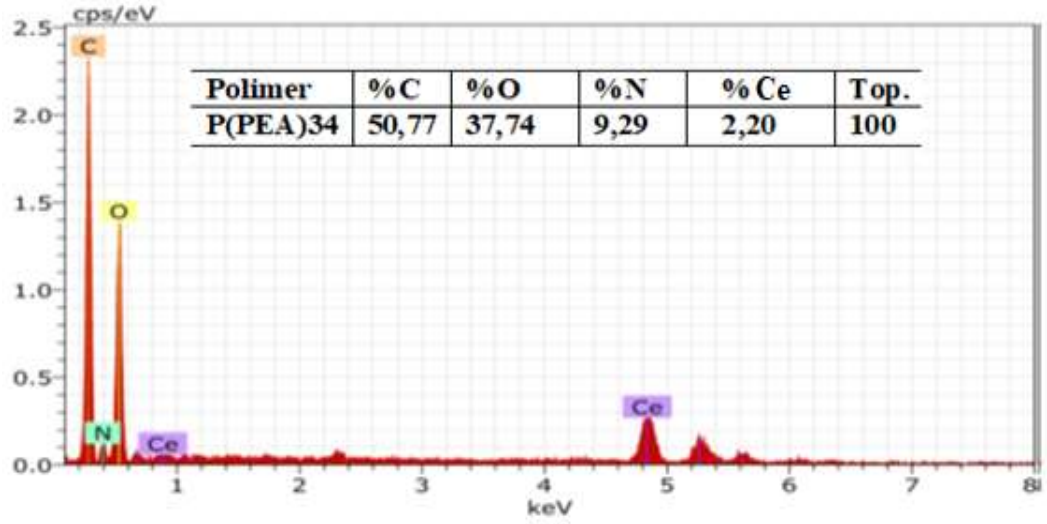
Şekil 5. 61. PAE 7 polimerinin IR Spektrumu

Şekil 5.60 ve şekil 5.61'de 3085 ve 3061 dalga sayısındaki aromatik C-H gerilmeleri P(PEA)5'te görülürken P(PEA)7 polimerinde gözlenemedi. Sentezlenen iki polimerde de 1607, 1550 dalga sayılarında polipirollere karakteristik olarak gözlenen -C=C- gerilme pikleri görülmektedir. Sırası ile P(PEA)5 ve P(PEA)7 polimerlerine ait 1215 cm^{-1}'de ve 1225 cm^{-1}'de PPy'deki C-N düzlem içi bükülmeden kaynaklanan pikler görülmektedir (Tatar vd., 2015). IBX oksidanttına ait C-I pikleri sentezlenen P(PEA)5 polimerinde 583 cm^{-1}'de ve p-TSA dopantının sülfonik asit grubuna ait olan pik ise limerde 1046 cm^{-1}'de görülmektedir (Beşergil, 2008; Gündüz, 2004). Polimerlerin IR spektrumlarında IBX oksidantının yapısında bulunan C-I, dopantın yapısında bulunan $–SO_3H$ grubuna ait bantlarının varlığını ve P(PEA)7 polimerinde de Ce atomunun varlığı; EDX grafiklerinde I, S ve Ce atomlarının varlığı ile örtüşmektedir. Şekil 4.71'de P(PEA)5 polimerinin atom sayısına göre dağılımı % 62.86 C, % 24.83 O, % 2.71 N, % 8.89 I ve % 0.71 S atomları oluşturur iken şekil 4.72'de P(PEA)7 polimerinin atom sayısına göre dağılımını % 50.77 C, % 37.74 O, % 9.29 N ve % 2.89 Ce atomlarından oluşmaktadır.

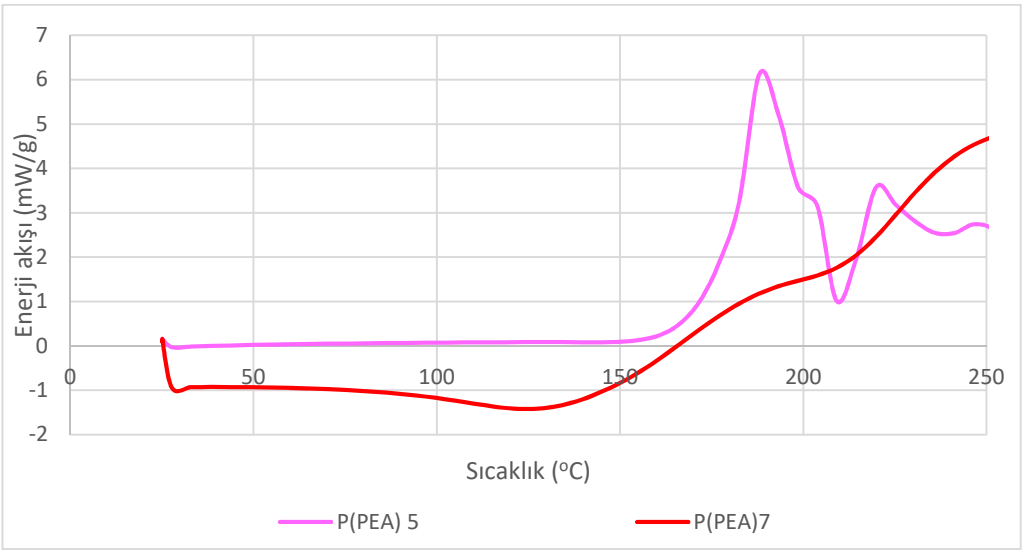


Polimer	%C	%O	%N	%I	%S	Top.
P(PEA)19	62,86	24,83	2,71	8,89	0,71	100

Şekil 5. 62. P(PEA)5 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #

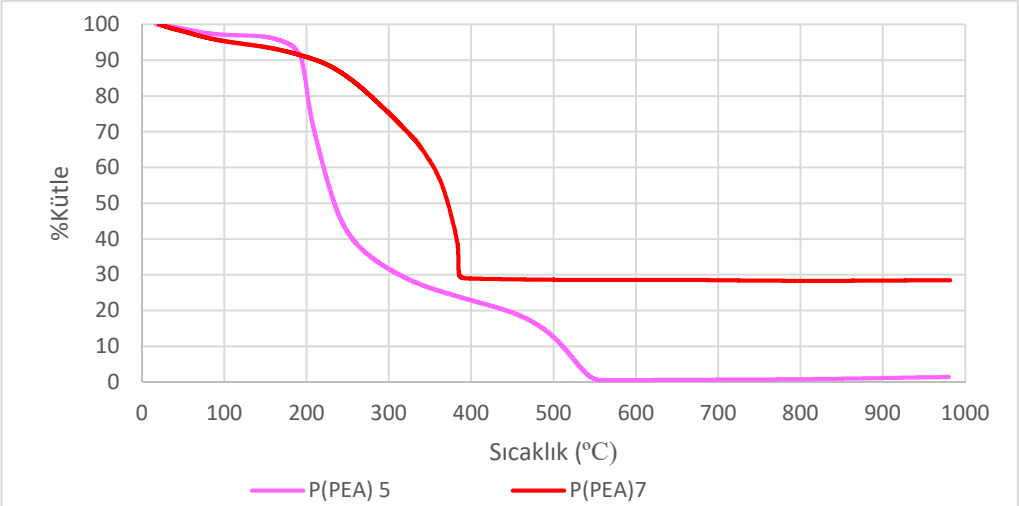


Şekil 5. 63. P(PEA)7 polimerinin EDX Spektrumu ve elementel %mol #



Şekil 5. 64. P(PEA)5 ve P(PAE)7 polimerlerinin DSC grafikleri

Şekil 5.64'te P(PEA) 5 polimerinin Tg sıcaklığı görülememiştir. Bu polimer 165 ºC'den sonra hızlı bir şekilde okzotermik reaksiyon verdiği görülmektedir. 220 ºC'de ikinci kez ekzotermik bir reaksiyon verdiği görülmekte iken P(PEA) 7 polimerinde de Tg sıcaklığı belirlenememiştir. Şekil 5. 65'de bu polimerin termal kararlılığı daha fazla olduğu görülmektedir.

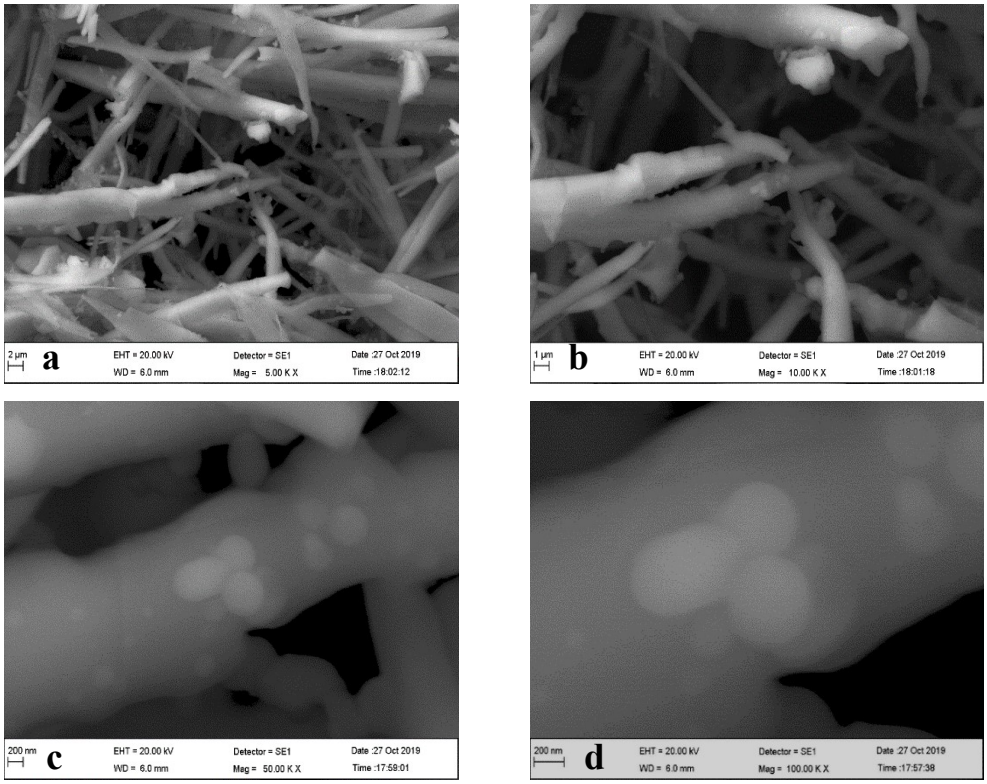


Şekil 5. 65. P(PEA) 5 ve P(PEA) 7'ün termogramları

Şekil 5.65'teki P(PEA) 5 ve P(PEA) 7 polimerlerine ait TGA verileri kullanılarak çizelge 5.24 oluşturulmuştur. % 50'lik kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değeri, polimerlerin ısıl kararlılık için referans olarak kabul edilmiştir (Ateş Güvel, 2015c). Sentezlene P(PEA)'ler arasında % 50'lik kütle kaybı P(PEA) 7'da, P(PEA) 5'dan yaklaşık 130 ºC yüksek sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir. P(PEA) 5, DCM'nın kaynama sıcaklığında 24 saate dopant varlığında IBX/PEA mol oranı 2 olduğu reaksiyon şartlarında sentezlendi. P(PEA) 7 ise 70 ºC'de Asetonitril çözücüsünde CAN/PEA mol oranı 5 olduğunda dopantsız ortamda 24 saat südürülen reaksiyonda elde edildi. Her iki polimerin yapısındaki inorganik madde oranını çok farklı olamsı kullanılan oksidant/dopantlardan kaynaklandığı görülmektedir. IBX ve p-TSA yüksek sıcaklıkta CO_2 ve SO_2 gibi uçucu bileşenlere dönüşürken CAN'ın ise uçucu olmayan CeO_2 bileşiğine dönüşmesidir.

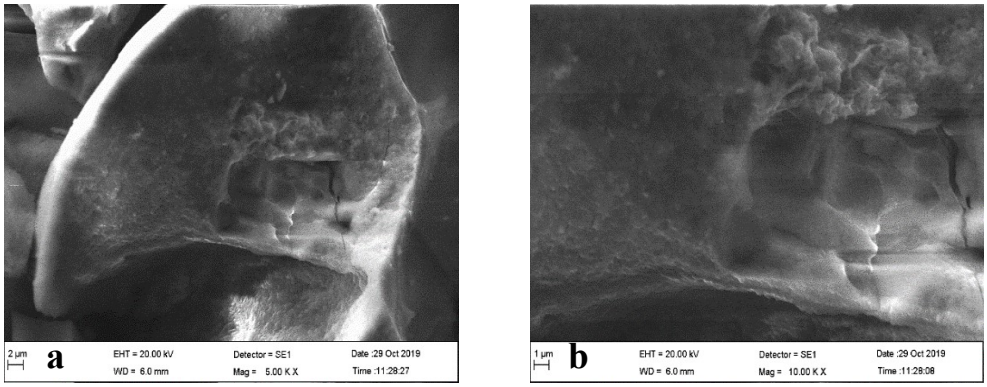
Çizelge 5.24. P(PEA)5 ve P(PEA)7 polimerlerine ait TGA verileri

Polimer	**Kütle Kaybı (%) (50-550ºC)**	**% 50'lık Kayıp Sıcaklığı (°C)**	**İnorganik M. (%) (900ºC)**
P(PEA)5	99	233	1.10
P(PEA)7	72	371	28.35

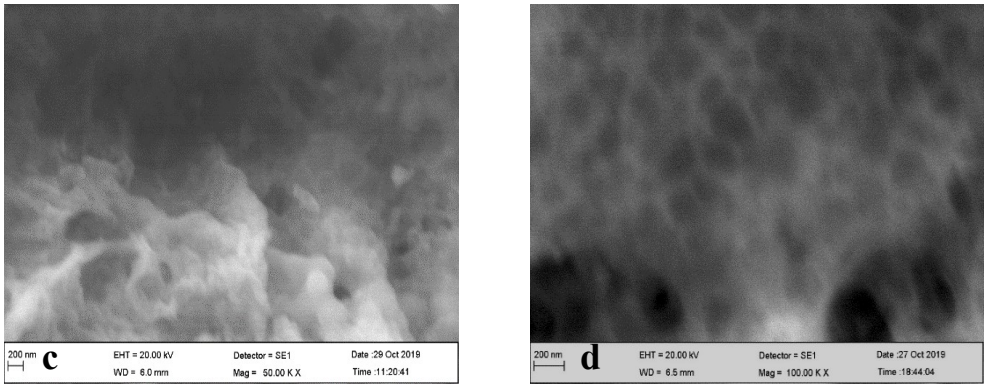


Şekil 5.66. P(PEA)5 polimerinin SEM Görüntüsü(a: 5 000, b: 10 000, c:50 000, d: 100 000 kat büyütme)

DCM çözüsü ile IBX ve p-TSA varlığında sentezlenen P(PEA)5 polimerinin nano lif yapısında olduğu görülmekte iken (şekil 5.66) asetonitril çözücüsünde CAN oksidantı varlığında sentezlelen P(PEA)7 polimerinin sem görüntüsünde küresel tanecik oluşumu ve petekli bir yapı görülmektedir (şekil 5.67). Petekli yapıda 100 nm lik boşluklar görülmektedir.



Şekil 5. 67. P(PEA)7 polimerinin SEM Görüntüsü (a: 5 000, b: 10 000)



Şekil 5. 67. P(PEA)7 polimerinin SEM Görüntüsü (c:50 000, d: 100 000 kat büyütme)

5. 3. 5. Poli(2,6-dikloro-4-(1H-pirol-1-il)fenol

25 °C sıcaklıkta CAN/DCPF mol oranı 10 olarak kullanıldığında 24 saat süresince DCM ve DMF çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerinin sırası ile % 13 ve % 10 olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda sırası ile DCM ve DMF çözücü ortamında, $FeCl_3$/ DCPF mol oranı 10 olacak şekilde reaksiyonlar gerçekleştirildi. DCM çözücü ortamında polimerizasyon verimi % 25 olur iken DMF ortamında gerçekleştirilen reaksiyonda polimer sentezlenememiştir. DCPF'ün polimerizasyon verimlerinin düşük olması ve elde edilen P(PF)'lerin iletken özellik göstermemesi sebebiyle bu monomerin polimerizasyonu detaylı olarak çalışılmadı. Polimerizasyon verimi yüksek olan monomerlerin polimerleştirilmesine odaklanıldı.

5. 3. 6. Poli(Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat

Etil-4-(1-H-pirol-1-il) benzoat ilk sentezlediğimiz ve miktarıda oldukça yüksek olan bir monomerdi. Fakat bu monomerin CAN, IBX, $FeCl_3$, KPS, PİFA ve okson oksidantlarının her biri ile DCM, asetonitril, glasiyal asetik asit çözücülerinde 50 ºC'de 24 saat süreyle denenen hiç bir oksidatif kimyasal polimerizasyonu sonuç vermedi. 70 ºC sıcaklığa çıkılması da polimerleşme için yeterli olmadı. 50 °C de aseton, etanol, DCM, DMSO, DMF, glasiyel asetik asit, asetonitril ve saf su gibi farklı çözücülerde, IBX/EBP oranı 2 ve p-TSA/EPB oranı 3 olduğunda gerçekleştirilen reaksiyonlarda da kayda değer verimler elde edilememiştir.

6. BÖLÜM

GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının en özgün yönlerinden biri polimerleşme reaksiyonlarında oksidant olarak IBX'in kullanılmasıdır. İlk yapılan çalışmalarda IBX'in pirolün oksidatif kimyasal polimerizasyonundaki performansı belirlendi. Bu amaçla öncelikle pirol IBX ile çeşitli mol oranları, süreler, dopantlı ve dopantsız ortamlarda saf suda polimerleştirildi. 25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda 1 ve 24 saatlik reaksiyon sürelerinde, para-toluen sülfonik asit ile dopantlı ortamda ve dopantsız ortamda toplamda 64 adet polipirol elde edildi. Sentezlenen PPy'lerin iletkenlikleri ve polimerizasyon reaksiyolarının verimleri araştırıldı. Bu polipirollerin elektriksel iletkenliklerinin 360 x 10^{-4} ile 0.0905 x 10^{-4} S/cm arasındaki değerlerde değiştiği görüldü. İletkenliği en yüksek olan polimer (360 x 10^{-4}S/cm) 25 °C'de 1 saatlik reaksiyonda IBX/Py mol oranı 0.5 olduğunda dopant olarak p-TSA kullanıldığında elde edildi. Dopant olarak p-TSA varlığında gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda PPy verimlerinin arttığı gözlenirken reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının artırıması ile iletkenliklerin düştüğü gözlendi. Pirolün sudaki çözünürlüğünün yüsek oluşu ve IBX'in de suda reaksiyonu gerçekleştirmeye yetecek kadar çözünmesi pirolün IBX ile çalışılmasına fırsat sağladı ve bu reaksiyonlardan yüksek verimlerle polipiroller elde edildi.

N-substitüe pirollerin polimerizasyonunda IBX başta olmak üzere potasyum persülfat (KPS), demir (III) klorür tetrahidrat ($FeCl_3$), fenil iyodür (III) bis (trifloroasetat) (PİFA), seryum amonyum nitrat (CAN) her bir monomer için uygulanarak, polimerizasyonu en yüksek verimle gerçekleştiren oksidant seçildi. Fakat N-substitue pirollerin suda çözünmemesi her monomer için farklı zorluklar doğurdu. Her monomer için uygun bir

çözücü ve bu çözücüde oksidasyonu gerçekleştirmek için uygun bir oksidant seçme gereği ortaya çıktı. Hatta bazı monomerlerin verimli polimerizasyonu için optimum koşullar belirlenemedi.

N-substitue piroller içerisinde PF'ün, IBX ile suda iyi verimlerle polimerleştiği görüldü. Bu monomere farklı koşullarda polimerizasyon reaksiyonları uygulandı. IBX ile 25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda, 1 ve 24 saatlik reaksiyon sürelerinde, para-toluen sülfonik asit kullanılarak dopantlı ve dopantsız ortamda toplamda 40 adet P(PF) homopolimeri iyi verimlerle elde edildi. Fakat sentezlenen P(PF) homopolimerlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri verimler kadar iç açıcı değildi. Elde edilen Poli(4-(1H-pirol-1-il)fenol) polimerlerinin iletkenlik ölçümlerinden bir iletkenlik değeri bulunamadı. Başka bir deyişle bu polimerler iletken özellik göstermemektedirler.

Polimerizasyonu verimli şekilde gerçekleşen bir diğer monomer BDOP dür. BDOP monomeri için saf su, DCM ve asetonitril arasından en uygun çözücü asetonitril olarak seçilmiştir. Seçilen çözücü ortamında BDOP monomeri ile CAN, IBX, KPS, PİFA oksidantlarının polimerizasyonları denendi. En yüksek dönüşümün CAN ve IBX oksidantları ile gerçekleştiği görülmüştür. Asetonitril çözücü ortamında CAN ve IBX oksidantı ile 25 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda, 1 ve 24 saatlik reaksiyon sürelerinde, paratoluen sülfonik asit kullanılarak dopantlı ve dopantsız ortamda toplam 46 adet P(BDOP) homopolimeri elde edildi. Bu P(BDOP) homopolimerlerinin elektriksel iletkenliklerinin 0.7547×10^{-4} S/cm ile 0.1694×10^{-4} S/cm arasındaki değerlerde olduğu belirlenmiştir. En iletken polimerin (0.7547×10^{-4} S/cm) CAN/BDOP mol oranı 1 olduğunda dopantsız ortamda sentezlendiği tespit edilmiştir. Bu polimerizasyonlarda ortaya çıkan en ilginç detay; IBX/p-TSA, oksidant/dopant çifti birlikte kullanıldığında polimerizasyon verimlerinin artması, CAN/p-TSA oksidant/dopant çifti birlikte kullanıldığında polimerizasyon verimlerinin azalmasıdır.

Sonuç olarak en yüksek verim ve iletkenlik değerlerine sahip polimerlerin polipiroller olduğu belirlenmiştir. Poli(N-substitue) pirollerin verim ve iletkenlik değerleri polipirollerden daha düşüktür. Elde edilen tüm polipiroller ve poli(N-substitue) piroller siyah katı toz şeklinde, çözünürlüğü ve işlenebilirliği olmayan malzemelerdir. Ölçülebilenlerin iletkenliklerinin yarı metaller (Ge ve Si) seviyesinde 10^{-5} - 10^{-2} S/cm aralığında olduğu belirlenmiştir.

Polimerlerin arzulanan özelliklerini geliştirmek için N-substitue pirollerin çeşitli monomerlerle kopolimerleri elde edilerek bu çalışmalar geliştirilebilir. Yüksek iletkenliğe sahip, çözünebilir ve işlenebilir polimer elde edebilme amacıyla yapılacak bilimsel çalışmalar dün olduğu gibi bundan sonrada devam edecektir. Bu tezde elde edilen verilerin ve ulaşılan hedeflerin bundan sonra bu amaca ulaşmak ve yüksek ölçekli üretimlere prosedürler geliştirmek için yapılacak çalışmalara ışık tutacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z., Jamal, R. (2005). Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Materials Chemistry and Physics, 90,* 367–372. Doi:10.1016/j.matchemphys.2004.10.036

Adeloju, S.B. & Wallace, G.G. (1996) Conducting polymers and the bioanalytical sciences: new tools for biomolecular communications. A review, *Analyst*, *121*, 699–703. Doi: 10.1039/AN9962100699

Adeloju, S.B. & Wallace.G.G., (1993). Polypyrrole-based potentiometric biosensor for urea: II: Analytical optimisation, *Analitical Chimica Acta 281*(3), 621–627. Doi: 10.1016/0003-2670(93)85023-D

Adeloju, S.B. & Lawal, A.T., (2011). Fabrication of a bilayer potentiometric phosphate biosensor by cross-link immobilization with bovine serum albumin and glutaraldehyde. *Analitical Chimica Acta 691*(1-2), 89-94. Doi: 10.1016/j.aca.2011.02.020.

Agobi, A. U., Louis, H., Magu T. O. & Dass, P. M. (2019) A Review on Conducting Polymers-Based Composites for Energy Storage Application, *Journal of Chemical Reviews, 1* (1), 19-34.

Ahmad, S., Gursoy, S. S., Kazim, S. & Uygun, A. (2012) Growth of N–substituted polypyrrole layers in ionic liquids: Synthesis and its electrochromic properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, *99*, 95–100.

Ajjan, F.N., Jafari, M.J., Rębiś, T., Ederth, T., Inganäs,O., 2015. Spectroelectrochemical Investigation of Redox States in a Polypyrrole/Lignin Composite Electrode Material. *Journal of Materials Chemistry A*., *3*, 12927-12937. Doi: 10.1039/C5TA00788G

Aleshin, A.N., Lee, K., Lee, J.Y., Kim, D.Y. & Kim, C.Y. (1999) Comparison of electronic transport properties of soluble polypyrrole and soluble polyaniline doped with dodecylbenzene–sulfonic acid, *Synthetic Metals*, *99*(1), 27–33.Doi: 10.1016/S0379-6779(98)00182-9

Ali, B., Laffir, F., Kailas, L., Armstrong, G., O'Connell, R. & McCormac, T. (2018) Electrochemical characterisation of Ni(II)-Crown type Polyoxometalate doped polypyrrole films for the catalytic reduction of bromate in water. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *824*, 75-82. Doi: 10.1002/ejic.201801106

Amarnath, V., Anthony, D. C., Amarnath, K., Valentine, W. M., Wetterau L. A., Graham, D. G. (1991) Intermediates in the Paal-Knorr Synthesis of Pyrroles. *The Journal of Organic Chemistry*, *56* (24), 6924-6931. DOI: 10.1021/jo00024a040

Andreatta, A., Cao, Y., Chiang, J. C., Heeger, A. J. & Smith, P. (1988) Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid, *Synthetic Metals, 26* (4), 383–389. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90233-0

Angeli, A., (1916). The electrochemistry of conducting polymers, *Gazzetta Chimica. Italiana, 46*, 279–285.

Angelopoulos, M., Asturias, G. E., Ermer, S. P., Ray, A., Scherr, E. M.,MacDiarmid, A. G.,Akhtar, M., Kiss, Z. & Epstein, A. J. (1988) Polyaniline: solutions, films and oxidation state, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, *160* (1), 151–163. Doi: 10.1080/15421408808083010

Ansari, R. (2006). Polypyrrole conducting electroactive polymers: Synthesis and stability studies, *E–Journal of Chemistry*, *3* (4), 186–201.

Apetreia, R.M., Cârâc, G., Bahrim, G., Camurlu, P. (2019). Utilization of enzyme extract self-encapsulated within polypyrrole in sensitive detection of catechol. *Enzyme and Microbial Technology. 128*, 34–39. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.04.015

Armour, M., Davies, A. G., Upadhyay, J. & Wasserman, A. (1967) Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole and thiophene, Journal Polymer Science A: Polymer Chemistry, *5* (7), 1527–1538. Doi: 10.1002/pol.1967.150050704

Asai, H.,Okumura, T., Sakamoto, H., Nakane, K. (2019) Effect of polymer type on the performance of a nanofiber mat actuator, *Polymer Jurnal 51*, 523–528. Doi:10.1038/s41428-018-0160-5.

Ateş Güvel, E. (2015a) "Pirol ve Türevlerini İçeren Polimer Sentezi" Doktora Tezi, Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün Kızılcan, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul, ss 23-24.

Ateş Güvel, E. (2015b) "Pirol ve Türevlerini İçeren Polimer Sentezi" Doktora Tezi, Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün Kızılcan, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul, ss 60

Ateş Güvel, E. (2015c) "Pirol ve Türevlerini İçeren Polimer Sentezi" Doktora Tezi, Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün Kızılcan, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul, ss 147.

Ayad, M.M., (1994a). Quartz crystal microbalance study for chemical synthesis of polypyrrole, *Journal of Applied Polymer Science*, *53* (10), 1331–1337. Doi: 10.1002/app.1994.070531007

Ayad, M.M., (1994b) Optimum reaction conditions for polypyrrole film deposition with some iron(III) compounds, *Polymer International*, *35* (1), 35–39.

Ayad, M.M., (2003) In–situ polypyrrole film formation using ferric nitrate as oxidizing agent, *Journal of Materials Science Letters*, *22,* 1577–1579.

Bamford, C. H., Haward, R. N. ed. (1979) Developments in Polymerization, *Applied Science Publishers*, London, p. 215.

Bar-Cohen, Y., (2001) Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and Challenges, SPIE Press

Bar-Cohen, Y., Zhang, Q. (2008) Electroactive polymer actuators and sensors, MRS Bull. *33*, 173–181. Doi: 10.1557/mrs2008.42

Bargon, J., Mohmand, S. & Waltman, R. J.(1983) Electrochemical synthesis of electrically conducting polymers from aromatic compounds, *IBM Journal of Research and Development*, *27*, 330–341

Barros, R.A., Areias, M.C.C. & de Azevedo, W.M. (2010) Conducting polymer photo-polymerization mechanism: the role of nitrate ions (NO_3^-), *Synthetic Metals 160* (1-2) 61-64. Doi: 10.1016/j.synthmet.2009.09.033

Batool, A., Kanwal, F.,, Asimd, S., Riaza, S., Atiqa, S., Naseema, S., Mushtaq, M. W., & Ullaha, Z. (2019) Thermally Stable Polypyrrole/Hematite Composites with Tunable Dielectric and Magnetic Properties. *Polymer Science, Series A. 61* (1), 112-117. DOI: 10.1134/S0965545X19010024.

Beck, F., Barsch, U. & Michaelis, R., 1993. Corrosion of conducting polymers in aqueous media. Journal of Eletroanalyttical Chemistry *351*(1-2), 169-184. Doi: 10.1016/0022-0728(93)80232-7

Beşergil, B., (2008). Polimer Kimyası. Özbaran Ofset Matbaacılık. Ankara. İkinci Baskı ss 12.

Bhardwaj, V., Gumber, D., Abbot, V., Dhiman, S., Sharma, P. (2015) Pyrrole: A Resourceful Small Molecule in Key Medicinal Hetero-aromatics. *Royal Society of Chemistry Advances*, *5*, 15233-15266. DOI: 10.1039/C4RA15710A

Bhat, N.V., Gadre, A.P., Bambole, V.A., 2003. Investigation of Electropolymerized Polypyrrole Composite Film: Characterization and Application to Gas Sensors. *Journal of Applied Polymer Science, 88*, 22–29.

Bidan, G., (2010). Electropolymerized Films of π–Conjugated Polymers. A Tool for Surface Functionalization: a Brief Historical Evolution and Recent Trends, Electropolymerization: Concepts, *Materials and Applications*, pp. 1–26.

Bitenc, J., Pirnat, K., Bančič, T., Gaberšček, M., Genorio, B., Randon-Vitanova, A., Dominko, R. (2015) Anthraquinone-Based Polymer as Cathode in Rechargeable Magnesium Batteries. *ChemSusChem Communications*, *8*, 4128-4132. https://doi.org/10.1002/cssc.201500910

Bitenc, J., Pirnat, K., Mali, G., Novosel, B., Randon Vitanova, A.; Dominko, R. (2016) Poly(hydroquinoyl-Benzoquinonyl Sulfide) as an Active Material in Mg and Li Organic

Batteries. *Electrochemistry Communications 69*, 1–5. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.05.009

Brabec, C. J. (2004) Organic Photovoltaics: Technology and Market. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. *83* (2-3), 273-292. Doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.030

Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackey, K., Friend, R. H., Burns, P. L. & Holmes, A. B. (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, *347*, 539–541

Camalet J, Lacroix J, Aeiyach S. (1998) Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. *Synthetic Metals*, *93* (2), 133-142. Doi: 10.1016/S0379-6779(97)04099-X

Carquigny, F., Segut, O., Lakard, B., Lallemand, F., Fievet, P., (2007). Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors. *Synthetic Metals*, *158* (2008) 453–461. DOI: 10.1016/j.synthmet.2008.03.010

Carter, S. A., Angelopoulos, S. Karg, P., Brock, J. & Scott, J. C. (1997). Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance, *Applied Physics Letters*, *70*, 2067–2069. Doi: 10.1063/1.118953

Casini, M. (2018) Active dynamic windows for buildings: A review. *Renewable Energy*, *119*, 923-934. Doi: 10.1016/j.renene.2017.12.049

Chadwick, A.F. & Westfield, N.J. (1948). Process for producing methylol derivatives of pyrrole. US Patent, 2492414A.

Chao, T.H. & March, J.J. (1988). A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions, Journal of Polymer Science Part A. *Polymer Chemistry*, *26* (3), 743–753. Doi: 10.1002/pola.1988.080260306

Chen, S.,Xu, J. K., Kong,F. F., Lu, B. Y., Duan, X. M. (2011) Solid-state polymerization of 2,5-Dibromothiophene derivatives and properties of corresponding conducting polymers, *Advanced Materials Research*, *239* (242), 924-929. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.924

Chethan, B., Prakash, H. G. R., Ravikiran, Y. T., Vijayakumari, S. G. & Thomas, S. (2019) Polypyyrole based core-shell structured composite based humidity Sensor operable at room temperature. *Sensors & Actuators: B, Chemical*, *296*, 126639. Doi: 10.1016/j.snb.2019.126639

Chethan, B., Raj Prakash, H.G., Ravikiran, Y.T., Vijayakumari, S.C., Ramana, C.H.V.V., Thomas, S., Kim, D., (2019). Enhancing humidity sensing performance of Polyaniline/Water soluble graphene oxide composite, *Talanta*, *196*, 337–344. Doi: 10.1016/j.talanta.2018.12.072

Chethan, B., Raj Prakash, H.G., Ravikiran, Y.T., Vijayakumari, S.C., Thomas, S. (2019) Polypyyrole Based Core-Shell Structured Composite Based Humidity Sensor Operable at Room Temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, *296*, 126639. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126639

Chethan, B., Ravikiran, Y.T., Vijayakumari, S.C., Rajprakash, H.G., Thomas, S. (2018) Nickel substituted cadmium ferrite as room temperature operable humidity sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, *280*, 466–474. Doi: 10.1016/j.sna.2018.08.017

Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J.,Shirakawa, H.,Louis, E. J., Gau, S. C. & McDiarmid, A. G. (1977) Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Physical Review Letters*, *40* (22),1098–1101. Doi: 10.1103/PhysRevLett.40.1472

Clauson-Kaas, N. & Tyle, Z. (1952). Preparation of Cis and Trans 2,5-Dimethoxy-2-(acetamidomethyl)-2,5-dihydrofuran, of Cis and Trans 2,5-Dimethoxy-2-(acetamidomethyl)-tetrahydrofuran and of l-Phenyl-2-(acetamidomethyl)-pyrrole. *Acta Chemica Scandinavica, 6*, 667-670. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.06-0667

Conzuelo, L.V. , Arias-Pardilla, J. , Cauich-Rodríguez, J.V., Smit, M.A., Otero, T.F., (2010). Sensing and tactile artificial muscles from reactive materials, *Sensors*, *10*, 2638-2674. Doi:10.3390/s100402638

Cui, Y., Yao, H., Hong, L., Zhang, T., Xu, Y., Xian, K., Gao, B., Qin, J., Zhang, J., Wei, Z. & Hou J. (2019a) Achieving Over 15 % Efficiency in Organic Photovoltaic Cells via Copolymer Design *Advanced Materals*, *31*, 1808356. Doi:10.1002/adma.201808356

Cui, Y., Yao, H., Zhang J., Zhang, T., Wang, Y., Hong, L., Xian, K., Xu, B., Zhang, S., Peng, J., Wei, Z., Gao, F., & Hou, J., (2019 b). Over 16 % efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nature Communıcatıons*, *10*, 2515. Doi: 10.1038/s41467-019-10351-5

Cui,Y., Gong, H. ,Wang, Y. , Li, D., Bai, H., (2018). A Thermally Insulating Textile Inspired by Polar Bear Hair. *Advanced Materials*, *30*, 1706807. DOI: 10.1002/adma.201706807

Dai, L. (2004). Conducting Polymers. Intelligent macromolecules for smart devices, From materials synthesis to device applications, Chapter 2, Sf. 41–80.

Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. & Bocche, V., (1968). Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique, *Comptes. Rendus de l'Académie des Sciences Serié*, 267- 433.

Dams, R., Vangeneugden, D., Vanderzande, D. (2006) Plasma deposition of thiophene derivatives under atmospheric pressure, *Chemical Vapor Deposition 12* (12) 719 - 727. Doi: 10.1002/cvde.200606483

Dams, R., Vangeneugden, D., Vanderzande, D. (2013) Atmospheric pressure plasma polymerization of in situ doped polypyrrole, *Open Plasma Physic Journal 6,*7 - 13.

Das, I., Agrawal, N.R., Gupta, S.K., Gupta, S.K., Rastogi, R.P. (2009) *Journal of Physical Chemistry A 113*, 5296–5301.

DeBerry DW. (1985) Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *Jurnal of Electrochemical Society*; *132*(5), 1022–1026.

Delin, W., Chang, H.M., Wu, R.J. (2013) Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, *181*, 326-331

DePaoli, M. A., Gazotti, A., (2002). Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future. *Journal of Brazilian Chemical Society*, *13*, 410. Doi: 10.1590/S0103-50532002000400003

Diaz, A. F., Kanazawa, K.K. & Gardini, G.P. (1979) Electrochemical polymerization of pyrrole, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, *14*, 635 – 636. Doi: 10.1039/C39790000635

Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G. & Jonas, F. (1994) Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *369* (1-2), 87–92. Doi: 10.1016/0022-0728(94)87085-3

Ebadi, S. V., Semnani, D., Fashandi, H., Rezaei, B. (2019) Highly conductive Faradaic artificial muscle based on nanostructured polypyrrole-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide synthesized onto electrospun polyurethane nanofibers. *Sensors & Actuators: B. Chemical 297*, 126736. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126736

Ebadi, S.V., Fakhrali, A., Gharehaghaji, A.A., Mazinani, S., Ranaei-Siadat, S.O. (2016) The effect of MWNTs concentration and nanofiber orientation on mechanical properties of PAA nanocomposite nanofibrous web, *Polymer Composites*. *37*, 3149–3159. Doi: 10.1002/pc.23512

Ebadi, S.V., Fakhrali, A., Ranaei-Siadat, S.O., Gharehaghaji, A.A., Mazinani, S., Dinari, M., vd., (2015) Immobilization of acetylcholinesterase on electrospun poly (acrylic acid)/multi-walled carbon nanotube nanofibrous membranes, *Royal Society of Chemistry Advances*. *5*, 42572–42579. Doi: 10.1039/C5RA03456F

Elmoughni, H. M., Menon, A. K., Wolfe, R. M. W. & Yee, S. K. (2019) A Textile-Integrated Polymer Thermoelectric Generator for Body Heat Harvesting. *Advanced Materials Technologies*, *1* (1), 1800708. Doi:10.1002/admt.201800708.

Eshetu, G. G., Mecerreyes, D., Forsyth, M., Zhang, H., Armand, M. (2019). Polymeric ionic liquids for lithium-based rechargeable batteries. *The Royal Society of Chemistry*, *4*, 294–309. DOI: 10.1039/c8me00103k

Fang, F., Futter, J., Markwitz, A.,Kennedy, J. (2009) UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method, *Nanotechnology, 20*, 245502.

Fang, F.,Kennedy, J., Futter, J., Hopf, T., Markwitz, A., Manikandan E, Henshaw, G. (2011) Size-controlled synthesis and gas sensing application of tungsten oxide nanostructures produced by arc discharge, *Nanotechnology*, *22,* 335702.

Feng, C.D., Sun,S.L., Wang, H., Segre, C.U., Stetter, J.R.(1997) Humidity sensing properties of nation and sol–gel derived SiO2/Nafion composite thin films, *Sensors and Actuators B Chemical*, *40* (2-3), 217–222. Doi: 10.1016/S0925-4005(97)80265-1

Ferreira, C., Aeiyach, S,. Aaron, J. (1996) Electrosynthesis of strongly adherent Ppy coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochimica Acta*; *41,* 1801.

Friedrich, J. (2011) Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view, *Plasma Process and Polymers*, *8* (9), 783-802. Doi: 10.1002/ppap.201100038

Friend, R.H., & Giles, J.R.M. (1984). An optical study of the arsenic pentafluoride doping of poly(p-phenylene sulphide): polaron and bipolaron transitions, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, *16*, 1101 - 1103. Doi: 10.1039/C39840001101

Fritsche, J., (1839). Vorla¨ufige notiz u¨ber ein neues zersetzungsproduct des indigo durch salpetersa¨ure, Journal für Praktische Chemie, *16,* 507–508. Doi: 10.1002/prac.183901601121

Gao, T., Yang, Z., Chen, C., Li, Y., Fu, K., Dai, J., Hitz, E. M., Xie, H., Liu, B. , Song, J., Yang, B., Hu, L. (2017) *American Chemical Society Nano 11*, 11513- 11520. Doi: 10.1021/acsnano.7b06295

Gelling V, West M, Tallman D. (2001) Electroactive-conducting polymers for corrosion control: 4. Studies of poly(3-octyl pyrrole) and poly(3-octadecyl pyrrole) on aluminum 2024-T3 alloy. *Progress in Organic Coating*; *43* (1-3) :149-157. Doi: 10.1016/S0300-9440(01)00186-2

Geng, W., Li, N., Li, X., Wang, R., Tu, J., Zhang, T. (2007) Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole, *Sensors and Actuators B: Chemical*, *125* (1), 114–119. Doi: 10.1016/j.snb.2007.01.041

Ghosh, S.,Remanan, S., Mondal, S., Ganguly, S., Das, P., Singha, N., Das, N. C. (2018) *Chemical Engineering Journal*, *344*, 138-154. Doi: 10.1016/j.cej.2018.03.039

Goodenough, J. B., 1994. Design considerations. *Solid State Ionics*, *69,* 184-198. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90409-X

Greene, R. L., Street, G. B. & Suter, L. J. (1975) Superconductivity in polysulfur nitride (SN)x, *Physical Review Letters*, *34* (10), 577–579. Doi: 10.1103/PhysRevLett.34.577

Groenewoud, L.M.H., Engbers, G.H.M., Terlingen, J.G.A., Wormeester, H., Feijen, J. (2000) Pulsed plasma polymerization of thiophene, *Langmuir 16* (15) 6278-6286.

Gu, B.K., Ismail, Y.A., Spinks,G.M., Kim, S.I.,So, I., Kim, S.J. (2009) A linear actuation of polymeric nanofibrous bundle for artificial muscles, *Chemistry of Materials 21,* 511–515. Doi: 10.1021/cm802377d

Guimard, N.K., Gomez, N. & Schmidt, C.E. (2007) Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science*, *32* (8-9), 876–921. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012

Gülce, H., Yetkin, A., Akgül, E., Gülce, A. (2013) A ferrocene functionalized polymer: Poly [N-(ferrocenylmethyl)-o-phenylenediamine]. Electrochemical production and

spectroelectroelectrochemical investigation in acetonitrile medium, *Thin Solid Films*, *515*, 81-88. Doi: 10.1016/j.tsf.2013.07.035

Gündüz, T., (2004). İnstrümental Analiz. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti. Ankara. Genişletilmiş yedinci baskı. Ss 357-363

Halls, J. J. M., Pichler, K., Friend, R. H., Moratti, S. C. & Holmes, A. B. (1996) Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, *68*, 3120–3122.

Harun, M.H., Saion, E., Kassim, A., Yahya, N. ve Mahmud, E., (2007). Conjugated conducting polymers: A brief overview, *Review Papers*, 63–68.

Hazarika, A., Deka, B. K., Kim, D.Y., Jeong, H. E., Park, Y.B., Park, H. W. (2018). Woven Kevlar® Fiber/Polydimethylsiloxane/Reduced Graphene Oxide Composite based Personal Thermal Management with Freestanding Cu-Ni Core-shell Nanowires*Nano Let ters*, *18*, 6731. Doi: 10.1021/acs.nanolett.8b02408.

He, J., Xie, H., Hong, J., Gao, Z., Liu, Z., Xiong, C. (2018) Self-suspended polypyrrole with liquid crystal property. *Journal of Polymer Research*, 25, 56. Doi: 10.1007/s10965-018-1462-1

Heeger, A. J. (2001) Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Current Applied Physics*, *1*, 247–267.

Heywang, G. & Jonas, F. , 1992. Poly(alkylenedioxythiophene)s – new, very stable conducting polymers, *Advanced Materials*, *4*, 116–118. Doi: 10.1002/adma.19920040213

Hsiao, S.T., Ma, C. C. M., Liao, W.H., Wang, Y.S., Li, S.M., Huang, Y.C., Yang, R.B. & Liang, W.F. (2014) Lightweight and flexible reduced graphene oxide/ water-borne polyurethane composites with high electrical conductivity and excellent electromagnetic interference shielding performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. *6*(13), 10667-10678. Doi: https://doi.org/10.1021/am502412q

Hsu, P.C., Liu, X., Liu, C., Xie, X., Lee, H. R., Welch, A. J., Zhao, T., Cui, Y.(2015) Personal Thermal Management by Metallic Nanowire-Coated Textile. *Nano Letters*, *15,* 365. Doi: 10.1021/nl5036572

Hu, L., Pasta, M., Mantia, F. L., Cui, L., Jeong, S., Deshazer, H. D., Choi, J. W., Han, S. M.,Cui, Y. (2010). Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles. *Nano Letters*. *10*, 708. Doi: 10.1021/nl903949m

Huang, Y. M.,, Zhou, F., Deng Y., Zhai, B. (2008) Effects of salt 9,10 anthraquinone-2-sulfonic acid sodium on the conductivity of polypyrrole. *Solid State Ionics 179*, 1305–1309. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.01.087

Huang, Z., Wang, C., Li, Y. ve Wang, Z. (2012) Controlled preparation of core–shell polystyrene/polypyrrole nanocomposite particles by a swelling–diffusion–interfacial polymerization method, *Colloid Polymer Science*, *290*, 979–985.

Hush, N. S. (2003) An overview of the first half-century of molecular electronics, *Annals of the New York Academy Sciences*, *1006* (1),1–20. Doi: 10.1196/annals.1292.016

Jacobsen, J. L., Berget, J. E., Michael C. Varela, M.C., Vu, T., Schore, N. E., Martin K.E., Shelnutt, J.A., Santos, L.M, Medforth C.J. (2013). Synthesis and nanostructures of 5,10,15,20-tetrakis(4-piperidyl)porphyrin. *Tetrahedron*, *69*(48), 10507-10515. http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2013.09.055

Jaferi, A., Amini,.A., (2018) Lactic acid gas sensor based on polypyrrole thin film. *Materials Letters*, *236*, 175-178. Doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.066

Janata, J. ,Josowic, M. (2003) Conducting polymers in electronic chemical sensors, *Nature Mater*, *2*, 19–24.

Jeong, J. H., Mun, T.J., Kim, H., Moon, J.H., Lee, D.W., Baughman, R.H., vd., (2019) Carbon nanotubes–elastomer actuator driven electrothermally by low-voltage, *Nanoscale Advance*, *1*, 965. DOI: 10.1039/c8na00204e

Jeyaprabha, C., Sathiyanarayanan, S., Venkatachari, G., (2006). Polyaniline as corrosion inhibitor for iron in acid solutions. *Journal of Applied Polymer Science*,*101*(4), 2144-2153. Doi: 10.1002/app.22579

Jonas, F., Heywang, G., Schmidtberg, W., Heinze, J. & Dietrich, M. (1991). Method of imparting antistatic properties to a substrate by coating the substrate with a novel polythiophene, *US Patent* 5035926,

Joulazadeh, M., Navarchian, A. (2014) A comparative study on humidity sensing performances of polyaniline and polypyrrole nanostructures, *Advences in Polymer Technology*, *33* (1), 21461–21471. Doi: 10.1002/adv.21461

Kajzar, F., Etemad, S., Baker, G. L. & Messier, J (1987). X(3) of trans-(CH)x: Experimental observation of 2Ag excited state, *Synthic Metals*, *17* (1-3), 563–567. Doi: 10.1016/0379-6779(87)90799-5

Kanatzidis, M.G., (1990). *Chemical & Engeneering News*, 36,

Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C. & Ong, Y.K. (1987) Polymerization and oxidation of pyrrole by organic electron acceptors, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, *25* (8), 2143– 2153. Doi: 10.1002/pola.1987.080250811

Karg, S., Scott, J. C., Salem, J. R. & Angelopoulos, M., (1996). Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes, *Synthic Metals*, *80* (2), 111–117. Doi: 10.1016/S0379-6779(96)03690-9

Kashi, Baghbani, Moztarzadeh, Mobasheri, Kowsari, (2018) Green synthesis of degradable conductive thermosensitiveoligopyrrole/chitosan hydrogel intended for cartilage tissueengineering. *International Journal of Biological Macromolecules*. *107,* Part B, 1567-1575. Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.015

Kern, J.M., Sauvage, J.P. (1989) Photochemical deposition of electrically conducting polypyrrole, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. *10,* 657 - 658. Doi: 10.1039/C39890000657

Kim, A. Lee, Y., Ju, H., Chan, P. J., Hyunju, K., Haesik, Y., Hyunjoon, S., Hyun, P. K. (2009). Highly Efficient and Reusable Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Nitrogen-Containing Heterocycles with Aryl Halides. *Molecules*, *14* (12), 5169 – 5178. Doi: 10.3390/molecules14125169

Kim, B., Koh, J.K., Kim, J., Chi, W.S., Kim, J.H., Kim, E. (2012) Room temperature solid-state synthesis of a conductive polymer for applications in stable I-2-free dye-sensitized solar cells, *Chemsuschem* 5 (11) 2173-2180. Doi: 10.1002/cssc.201200349

Kittel, C., 1976. İntroduction to solid state physics. Fifth edition. United Kingdom, 193-214.

Kosidlo, U., Omastová, M., Micusík, M., Ćirić-Marjanović, G., Randriamahazaka, H., Wallmersperger, T., vd., (2013) Nanocarbon based ionic actuators—a review, *Smart Materials and Structures*, *22*, 104022. Doi: 10.1088/0964-1726/22/10/104022

Kotresh, S., Ravikiran, Y.T., Rajprakash, H.G., Ramana, C.H.V.V., Vijayakumari, S.C., Thomas, S. (2016) Humidity sensing performance of spin coated polyaniline–carboxymethyl cellulose composite at room temperature, *Cellulose*, *23* (5), 3177–3186.

Kraft, A., Grimsdale, A. C. & Holmes, A. B. (1998) Electroluminescent conjugated polymers – Seeing polymers in a new light, *Angewandte Chemie İnternational Edition*, *37*, 402–428. Doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980302)37:4<402::AID-ANIE402>3.0.CO;2-9

Krehula, L.K., Stjepanović, J., Perlog, M., Krehula, S., Gilja1 V., Travas-Sejdic, J., Hrnjak-Murgić, Z. (2019) Conducting polymer polypyrrole and titanium dioxide nanocomposites for photocatalysis of RR45 dye under visible light. *Polymer Bulletin, 76*, 1697–1715. Doi: 0.1007/s00289-018-2463-2

Kudoh, Y. (1996) Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $Fe_2(SO_4)_3$ and anionic surfactant, *Synthic Metals*, *79* (1), 17–22. Doi: 10.1016/0379-6779(96)80124-X

Kulkarni, S. B., Navale, Y. H., Navale, S. T., Stadler, F. J., Patil, V. B. (2019) Room temperature ammonia gas sensing properties of polyaniline nanofibers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*, 8371–8380. Doi:10.1007/s10854-019-01154-x

Kumar, D. & Sharma, R.C. (1998) Rewiev Article Advances in Conductive Polymers, *European Polymer Journal*, *34* (8), 1053-1060. Doi: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8

Kumar, R. Singh, S., Yadav, B.C. (2015) Conducting polymers: synthesis, properties and applications, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*. *2* (11), 110 - 124. DOI: 10.17148/IARJSET.2015.21123

Kus, M., Alic, T. Y., Kirbiyik, C., Baslak, C., Kara, K. & Kara, D. A., 2018. Synthesis of Nanoparticles. Chapter *24.*, *Micro and Nano Technologies*. Pp. 408. Doi: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00025-0

Kwon, J.K., Yoo, H.J., Cho, J.W. (2013) Conducting core-sheath polyurethane-PEDOT nanofibres for conducting polymer actuator, *International Journal of Nanotechnology*. *10* (8-9), 661–670. Doi: 10.1504/IJNT.2013.054208

Kwon, T., Choi, J. W & Coskun, A. (2019). Prospect for Supramolecular Chemistry in High-Energy-Density Rechargeable Batteries, *Joule*, *3* (3), 662-682. Doi: 10.1016/j.joule.2019.01.006

Lawal, A.T. & Wallace, G.G., (2008). Gas phase electroformation of polypyrrole, *Journal of Applied Sciences*, *8* (17), 2967–2974. Doi: 10.3923/jas.2008.2967.2974

Lawal, A.T. & Wallace, G.G.(2011) Synthesis of polypyrrole – Nafion composite films by gas phase electroformation, *Synthetic Metals*, *161* (15-16), 1682–1685. Doi: 10.1016/j.synthmet.2011.06.003

Le, T.H., Kim, Y. & Yoon, H., (2017) Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers, *Polymers*, *9*, 150. Doi:10.3390/polym9040150

Lee, W.C., Kim, K.B., Gurudatt, N.G., Hussain K. K., Choi,C.S., Park, D. S., Shima, Y. B. (2019) Comparison of enzymatic and non-enzymatic glucose sensors based on hierarchical Au-Ni alloy with conductive polymer. *Biosensors and Bioelectronics*,*130*, 48–54. Doi: 10.1016/j.bios.2019.01.028

Lee, C. H., Yu, G., Moses, D., Pakbaz, K.,Zhang, C., Sariciftci, N. S., Heeger, A. J. & Wudl, F. (1993) Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C60: Photoinduced electron transfer, *Physical Review B*, *48*, 15425–15433. Doi: 10.1103/PhysRevB.48.15425

Lee, J.Y., Kim, D.Y. & Kim, C.Y. (1995). Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents, *Synthetic Metals*, *74*, 103–106.

Leo, K. (2016) Organic Photovoltaics. *Nature Reviews Materials*, *1*, 1-2. Doi:10.1038/natrevmats.2016.56

Letheby, H. (1862) On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *Journal of the Chemical Society*, XV, 161–163. Doi: 10.1039/JS8621500161

Li, M., Li, W., Liu, J. ve Yao, J. (2013). Preparation and characterization of PPy with methyl orange as soft template, *Journal of Materials Science: Material in Electronics*, *24* (3), 906–910. Doi: 10.1007/s10854-012-0847-x

Li, X., Lu, M. & Li, H. (2002). Electrochemical copolymerization of pyrrole and thiophene nanofibrils using template–synthesis method, *Journal of Applied Polymer Science*, *86* (10), 2403–2407. Doi: 10.1002/app.10893

Liang, H. & Ciufolini, M. A. (2011). Chiral Hypervalent Iodine Reagents in Asymmetric Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (50), 11849-11851. Doi: 10.1002/anie.201106127

Liao, Y., Loh, C.H., Tian, M., Wang, R., Fane, A.G. (2018) Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: fabrication, modification and applications, *Progress in Polymer Science*, *77*, 69–94. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003

Liu, L.; Wu, F.; Liu, Y.; Xie, J.; Dai, B.; Zhou, Z. (2014); Copper-catalysed *N*-arylation of Pyrrole with Aryl Iodides Under Ligand-free Conditions. Journal of Chemical Research; 38(3), 180 – 182. Doi: 10.3184/174751914X13922969308054

Lin, Z., Lou, C., Pan, Y., Hsieh, C., Huang, C. H., Huang, C. L., Chen, Y., Lin, J. (2017). Conductive Fabrics Made of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Coated Polyester Yarns: Mechanical Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness. *Composites Science and Technology*, *141*, 74-82. Doi: 10.1016/j.compscitech.2017.01.013

Liu, B., Liu , X., Yuan, Z., Jiang, Y., Su, Y., Ma, J., Tai, H. (2019). A flexible NO_2 gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, *295* (15), 86–92. Doi: 10.1016/j.snb.2019.05.065

Liu, C., Goeckner, M.J., Walker, A.V. (2017) Plasma polymerization of poly(3,4-ethylenedioxyethene) films: the influence of plasma gas phase chemistry, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, *35* (2). Doi: 10.1116/1.4968017

Liu, J., Wang, Z., Xie, X., Cheng, H., Zhao, Y., Qu, L. (2012). A rationally-designed synergetic polypyrrole/graphene bilayer actuator, *Journal of Materials Chemistry 22*, 4015–4020. Doi: 10.1039/C2JM15266E

Liu, Y., Liu, X., Liu, J., Guo, C., Li, Y., Zhang, J., Li, Z. (2019) A Cheap Polypyrrole-Derived Fe-N-C Electrocatalyst with Ultrahigh Oxygen Reduction Activity in Alkaline Electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, *14*, 5820 – 5830, Doi: 10.20964/2019.06.76

Liu, M. , Pu, X., Jiang,C., Liu, T., Huang, X. , Chen, L., Du, C., Sun, J., Hu, W., Wang, Z. L., (2017). Large-Area All-Textile Pressure Sensors for Monitoring Human Motion and Physiological Signals**.** *Advanced Materials*, *29* (41), 1703700. Doi: 10.1002/adma.201703700

MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. (1989) Polyanilines: a novel class of conducting polymers, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, *88*, 317–332. Doi: 10.1039/DC9898800317

Macdiarmid, A. G., (2001) 'Synthetic metals': a novel role for organic polymers, *Current Applied Physics*, *1* (4-5), 269–279. Doi: 10.1016/S1567-1739(01)00051-7

Mahmoudi, T., Wang, Y., Hahn, Y.B. (2018) Graphene and its derivatives for solar cells application. *Nano Energy*, *47*, 51–65. Doi:0.1016/j.nanoen.2018.02.047

Malook, K., Khan, H., Shah, M., Haque, I.U., 2018. Highly Selective and Sensitive Response of Polypyrrole–MnO_2 Based Composites towards Ammonia Gas. *Polymer Composites . 40* (4), 1676-1683. Doi:10.1002/pc.24917

Masuda,T., Abdul Karim, S.M., Nomura, R. (2000) Synthesis of acetylene-based widely conjugated polymers by metathesis polymerization and polymer properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *160* (1), 125-131. Doi: 10.1016/S1381-1169(00)00239-9

Mazar, F. M., Martinez, J. G., Tyagi, M., Alijanianzadeh, M., Turner, A. P. F. & Jager, E. W. H. (2019) Artificial Muscles Powered by Glucose. *Advanced Materials*, *31* (32), 1901677. Doi: 10.1002/adma.201901677.

Michalska, A., Lewenstam, A., Ivaski, A. & Huanicki, A., 1993. Study of polypyrrole film as redox electrode. *Electroanalysis 5* (3), 261-263. Doi: 10.1002/elan.1140050312
Milczarek & Inganäs (2012). Renewable Cathode Materials from Biopolymer/Conjugated Polymer Interpenetrating Networks. *Science,* 335 (6075). Doi: 10.1126/science.1215159

Miller, J. S. (1993a) Conducting polymers – materials of commerce, *Advanced Materials*, *5* (9), 587–589. Doi: 10.1002/adma.19930050918

Miller, J. S. (1993b) Conducting polymers – materials of commerce, *Advanced Materials*., *5* (9), 671–676. Doi: 10.1002/adma.19930050918

Mohilner, D. M., Adams, R. N. & Argersinger, W. J. (1962) Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a

platinum electrode, *Journal of American Chemical Society*, *84*, 19 3618–3622. Doi: 10.1021/ja00878a003

More, U.A., Joshi, S.D., Aminabhavi, T.M., Kulkarni, V.H., Badiger, A. M., Lherbet, C., 2015. Discovery of target based novel pyrrolyl phenoxy derivatives as antimycobacterial agents: An in *silico* approach. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *94*; 317 – 339.

Mostafalu, P., Liaee, G , Giatsidis,G., Khalilpour,A., Nabavinia, M., Dokmeci, M. R.,Sonkusale, S.,Orgill, D. P.,Tamayol,A., Khademhosseini, A. (2017). A Textile Dressing for Temporal and Dosage Controlled Drug Delivery. *Advanced Functional Materials*, *27* (41), 1702399.

Myers, E.R. (1986) Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles, *Journal of Electronic Materials*, *15* (2), 61–69.

Najjar, R.,Nematdoust, S. (2016) A resistive-type humidity sensor based on polypyrrole and ZnO nanoparticles: hybrid polymers vis-a-vis nanocomposites, *Royal Society of Chemistry Advence*, *6*, 112129–112139. Doi: 10.1039/C6RA24002J

Nobel, 2000, 2000 yılı Nobel kimya ödülleri, 06.06.2019 tarihinde http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2000/sciback_ke_en_00.pdf>, adresinden erişildi.

Nobel 2019, 2019 yılı Nobel kimya ödülleri, 15.10.2019 tarihinde https://www.kva.se/en/pressrum/pressmeddelanden/nobelpriset-i-kemi-2019>, adresinden erişildi.

Ogumi, Z., Uchimoto, Y., Takehara, Z. (1989) Ionically conductive thin polymer film prepared by plasma polymerization. 1. Hybrid film of plasma polymer formed from octamethylcyclotetrasiloxane, poly(propylene oxide), and lithium perchlorate, *Journal of Electrochemistry Society 136* (3), 625 -.630

Ohnishi, Y., Naruse,T.,Yoshimoto, S., Kimura, K.,Natsume, Y. (1999) Preparation of conducting polymer patterns using photochemical reaction of oxidation polymerization agents, *Nippon Kagaku Kaishi* 9, 601 - 608.

Ohtani, A. ve Shimidzu, T. (1989) Effective doping of polymer anion during chemical polymerization of pyrrole using $Fe(OH)_3$ oxidant, Bulletin of the Chemical Society of Japan, *62*, 234–238. Doi: 10.1246/bcsj.62.234

Okada, T., Ogata, T. & Ueda, M., (1996). Synthesis and Characterization of Regiocontrolled Poly(2,5-di-*n*-butoxy-1,4-phenylene) by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization. *Macromolecules*, *29*, 3963. Doi: 10.1021/ma9604101

Otrokhov, G.V., Morozova, O.V., Vasil'eva, I.S., Shumakovich, G.P., Zaitseva, E.A., Khlupova, M.E. & Yaropolov, A.I. (2013). Biocatalytic synthesis of conducting polymers and prospects for its application, *Biochemistry*, *78* (13), 1539–1553.

Pan, C.,Chen, Z., Huang, Y. & Huang, K. (2001) Effects of water phase concentration on the emulsion polymerization of polyaniline, *Journal of Central South University of Technology, 8 (2) 140 142.*

Patel, J. B., Tiwana, P., Seidler, N., Morse, G. E., Lozman, O. R., Johnston, M. B. & Herz L. M. (2019) Effect of Ultraviolet Radiation on Organic Photovoltaic Materials and Devices. *ACS Applied Material Interfaces*, *11,* 21543−21551. Doi: 10.1021/acsami.9b04828

Pattanayak, P., Papiya, F., Kumar, V., Pramanik, N. & Kundu, P. P. (2019)Deposition of Ni–NiO nanoparticles on the reduced graphene oxide filled polypyrrole: evaluation as cathode catalyst in microbial fuel cells. *Sustainable Energy Fuels*, *3*, 1808–1826. Doi:10.1039/c9se00055k

Phang, S.W., Tadokoro, M., Watanabe, J., Kuramoto, N. (2008) Synthesis, characterization and microwave absorption property of doped polyaniline nanocomposites containing TiO_2 nanoparticles and carbon nanotubes. *Synth Metals 158* (6), 251–258.

Planche, M.F., Thiéblemont, J.C., Mazars, N. & Bidan, G. (1994). Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) chloride in water, *Journal of Applied Polymer Science*, *52*, 1867–1877.

Pron, A. & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*, *27*, 135–190.

Rahman, N.A., Kudin, T.I.T., Ali, A.M.M. & Yahya, M.Z.A. (2012) Synthesis and characteristics of conducting polymer–based polypyrrole in different solvents, *Journal of Materials Science and Engineering* A2, *2*, 190–195.

Ramakrishnan, S. (1997). Conducting polymers, From a laboratory curiosity to the market place, *Resonance*, *2* (11), 48–58. Doi: 10.1007/BF02862641

Ramaprasad, A.T., Rao, V. (2010) Chitin-polyaniline blend as humidity sensor, *Senor Actuators B Chem*. *148* (1), 117–125.

Ravikiran, Y.T., Kotresh, S., Vijayakumari, S.C., Thomas, S. (2014) Liquid petroleum gas sensing performance of polyaniline-carboxymethyl cellulose composite at room temperature, *Current Applied Physics*, *14* (7), 960–964.

Reinisch, G., Gohlke, U. ve Ulrich, H. (1979) Dispersion polycondensation, *Die Makromole Chemi*., *3*, 177–193.

Ren, J., Wang, C., Zhang, X., Carey, T., Chen, K., Yin, Y., Torrisi, F., (2017). Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide. *Carbon, 111*, 622. Doi: 10.1016/j.carbon.2016.10.045

Roth, S. & Carroll D., (2015). One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes and Graphene, Wiley-VCH

Rowley, N. M. & Mortimer, R.J. (2002). New electrochromic materials. *Science Progress 85* (3), 243–262. Doi: 10.3184/003685002783238816

Ruckenstein, E. & Hong, L., (1994). Inverted emulsion pathway to polypyrrole and polypyrrole elastomer composites, *Synthetic Metals*, *66*, 249–256.

Saçak, M., (2006). İletken Polimerler. Polimer Kimyası, (3. sürüm, Sf. 423–-433). Ankara, Gazi Kitabevi.

Sadeghi, A., Moeini, R., Yeganeh, J. K. (2018) Highly Conductive PP/PET Polymer Blends With High Electromagnetic Interference Shielding Performances in the Presence

of Thermally Reduced Graphene Nanosheets Prepared Through Melt Compounding. *Polymer Composites*, *40*(S2), 1461-1469. Doi 10.1002/pc.25051

Saini, P., Choudhary, V., Singh, B. P., Mathur, R.B., Dhawan, S.K. (2009) Polyaniline–MWCNT nanocomposites formicrowave absorption and EMI shielding. Materials Chemistry and Physics, *113* (2-3), 919–926.

Saravanan, C., Shekhar, R.C. ve Palaniappan, S. (2006). Synthesis of polypyrrole using benzoyl peroxide as a novel oxidizing agent, *Macromolecular Chemisty and Physics*, *207* (3), 342–348.

Sathiyanarayanan S, Muthukrishnan S, Venkatachari G. (2006) Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions. *Progress in Organic Coating*, 55 (1), 5-10.

Scott, J. C., Bredas,J. L.,Yakushi, K., Pfluger, P. & Street, G. B. (1984) The evidence for bipolarons in pyrrole polymers, *Synthic Metals*, *9*, 165–172

Scott, J. C., Pfluger, P., Krounbi, M. T. & Street, G. B. (1983) Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers – evidence for bipolarons, *Physical Review B*, *28*, 2140–2145. Doi: 10.1103/PhysRevB.28.2140

Scott, J. C., (2010) History of Conductive Polymers, Ali Eftekhari, (Ed.), Nanostructured Conductive Polymers (s.4). United Kingdom: Wiley.

Segawa, H., Shimidzu, T., Honda, K. (1989) A novel photo-sensitized polymerization of pyrrole, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2, 132-133.

Shah, A. (1999). Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science*, *285* (5428), 692−698. DOI: 10.1126/science.285.5428.692

Shahida, B., Yuana, X., Wang, Q., Zhou, D., Wang, E., Bao, X., Zhu, D., Yanga, R. (2019) Low-bandgap polymers with quinoid unit as π bridge for high-performance solar cells. *Journal of Energy Chemistry, 40*, 180-187. Doi: 10.1016/j.jechem.2019.04.007

Shao, F., Bian, S., Zhu, Q., Guo, M., Liu, S., Peng, Y. (2016). Fabrication of Polyaniline/Graphene/Polyester Textile Electrode Materials for Flexible Supercapacitors with High Capacitance and Cycling Stability. *Chemistry in Asian Journal*, *11* (13), 1906-1912. Doi: 10.1002/asia.201600411

Shaplov, A. S., Marcilla, R., Mecerreyes, D. (2015) Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s, *Electrochimica Acta*, *175*, 18-34. Doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.038

Shi, G., Li, J., Sang, X., Wang, L., Ni, C., Li, Y. (2018) Micro-Nano Fabrication of Hierarchical PPy/TiO2/Si by Continuous Self-Assembly Technology. *Material Manufacturing Processes*. *33*(4), 378–382. Doi: 10.1080/10426914.2017.1303158.

Shigemune, H., Sugano,S., Nishitani, J. , Yamauchi, M., Hosoya, N., Hashimoto, S., vd., (2018). Dielectric Elastomer Actuators With Carbon Nanotube Electrodes Painted With a Soft Brush, Actuators, *7*(3), 51. Doi: 10.3390/act7030051

Shin, J.S., Song, M.K., Oh, S.Y., Rhee, H.W., Kim, J.,Char, K. (1996). Effect of alkyl chain length of dopant on properties of polyanilin, *Polymer, 20*, 932–938.

Shirakawa, H., (2001) The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers, *Current Applied Physics*., *1*, 281–286

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *Chemical Communications*, 578-580. Doi: 10.1039/C39770000578

Shukla, S.K., Kushwaha, C. S., Shukla, A., Dubey, G.C. (2018) Integrated approach for efficient humidity sensing over zinc oxide and polypyrole composite, *Material Science and Engineering: C*, *90*, 325–332.

Silva, L. F. Jr. & Olofsson, B. (2011). Hypervalent iodine reagents in the total synthesis of natural products. *Natural Product Reports*, *28*, Doi: 10.1039/C1NP00028D

Smela, E. (2003) Conjugated polymer actuators for biomedical applications, *Advanced Materials*, *15*, 481–494.

Solomons, T.W.G. & Fryhle, C.B. (2002) Organik Kimya. 7. Baskı Okay, G., Yıldırır, Y. (ed)., Moleküler Orbitaller (s 22-23). İstanbul: Litaratür Yayınları

Staiti, P. & Lufrano, F.(2005) Design, fabrication, and evaluation of a 1.5 F and 5 V prototype of solid-state electrochemical supercapacitor, *Journal of Electrochemical Society*, *152* (3), 617 - 621.

Staudinger, H. (1920). Über polymerisation, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschhalf, 53*(6), 1073–1085

Stussi, E. ,Stella, R., DeRossi, D. (1997) Chemoresistiveconductingpolymer-based odour sensors:influenceof thicknesschangesontheirsensingproperties, *Sensors Actuators B chemical*, 43, 180–185.

Su, P.G. & Huang, L.N. (2007) Humidity sensors based on TiO_2 nanoparticles/polypyrrole composite thin films, *Sensor Actuators B Chemical*, *123*(1), 501–507.

Sun, H., Xie, S., Li, Y., Jiang, Y., Sun, X., Wang, B., Peng, H. (2016). Large-Area Supercapacitor Textiles with Novel Hierarchical Conducting Structures. *Advanced Materials*, *28*(38), 8431-8438. Doi: 10.1002/adma.201602987

Szwarc, M. (1954). Living polymers and mechanisms of anionic polymerization. *Journal of Polymer Science*, *13*, 317

Tatar, Y., Ateş Güvel, E., Kızılcan, N., 2015. Copolymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Cyclohexanone Formaldehyde Resin with Ce(IV) Oxidic Dibenzoate. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, *195*, 2101 – 2108.

Taunk, M., Kapil, A. & Chand, S. (2010). Hopping and tunneling transport over a wide temperature range in chemically synthesized doped and undoped polypyrrole, *Solid State Communications, 150*(37-38), 1766–1769.

Tellitu, I. & Domínguez, E. (2012) a Tcchouent Application of [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (PIFA) in the Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles. *Synlett, 23*, 2165–2175. Doi: 10.1055/s-0032-1316739;

Teodoro, K.B., Shimizu, F.M., Scagion, V.P., Correa, D.S. (2019) Ternary nanocomposites based on cellulose nanowhiskers, silver nanoparticles and electrospun nanofibers:use in an electronic tongue for heavy metal detection, Sensor Actuators B Chemical, *290*, 387-395. Doi: 10.1016/j.snb.2019.03.125

Tian, M., Du, M., Qu, L., Chen, S., Zhu, S., Han, G. (2017). Electromagnetic interference shielding cotton fabrics with high electrical conductivity and electrical heating behavior *via* layer-by-layer self-assembly route. *Royal Society od Chemistry Advances* 7, 42641-42652. Doi: 10.1039/c7ra08224j

Tikish , T. A., Kumar, A. ve Kim, J. Y. (2018) Study on the Miscibility of Polypyrrole and Polyaniline Polymer Blends. *Advances in Materials Science and Engineering*. Doi: 10.1155/2018/3890637

Tjiahyono, A.P., Aw, K.C., Sejdic, J. T. (2012). A Novel Polypyrrole-based Sensor for Robotics Applications. 10th IFAC Symposium on Robot Control International Federation of Automatic Control September 5-7. Dubrovnik, Croatia

Trivedi, D.C. (1999). Influence of counter ion on polyaniline and polypyrrole, Bulletin of Materials Science, *22*(3), 447–455.

Unsworth, J., Kaynak, A., Lunn, B. & Beard, G. E. (1993). Microwave transmission, reflection and dielectric properties of conducting and semiconducting polypyrrole films and powders. *Journal of Mateial Science*, *28* (12), 3307-3312.

Ün, R. (1977) Halkalı Organik Bileşikler, s 287, İstanbul Üniversitesi Yayınları İstanbul

Vasil'eva, I.S., Shumakovich, G.P, Morozova, O.V., Khlupova, M.E., · Roman B. Vasiliev, R. B., Zaitseva, E. A., Yaropolov, A.I. (2018) Efficiency of a fungal laccase in 3,4-ethylenedioxythiophene polymerization. *Chemical Papers*, *72*, 1499–1505. Doi: 10.1007/s11696-018-0396-8

Villarreal, I. Morales, E., Otero, T.F., Acosta, J.L. (2001). Electropolymerization kinetics of pyrrole in aqueous solution on graphite felt electrodes. *Synthetic Metals*, *123*(3), 487–492. Doi: 10.1016/S0379-6779(01)00343-5

Vouyiouka, S.N., Karakatsani, E.K., Papaspyrides, C.D (2005) Solid state polymerization, *Progress in Polymer Science*, *30*(1), 10 - 37. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001

Walatka, V. V., Labes, M. M. & Perlstein, J. H. (1973) Polysulfur Nitride One Dimensional Chain with a Metallic Ground State, *Physical Review Letters* , *31*(18), 1139–1142. Doi: 10.1103/PhysRevLett.31.1139

Wallace, G.G.,Teasdale, P.R. Spinks,G.M., Kane-Maguire, L.A. (2009) Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, CRC press,

Wan, M., Li, J., Li, S. (2001) Microtubules of polyaniline as new microwave absorbent materials. *Polimers for advanced Technologies, 12* (11-12),651–657.

Wang , Z.H., Scherr, E.M.,, MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J. (1992). Transport and epr studies of polyaniline:a quasi-one-dimensional metallic states, *Physical Review B*, *45*, 4190-4202.

Wang, J., Cui, C.Y., Xin, Y. J., Zheng, Q., Zhang, X. (2018) Highperformance electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol by amorphous Ru-loaded polypyrrole/foam nickel electrode, *Electrochimica Acta* , doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.115

Wang, J.-G., Sun, H., Liu, H., Jin, D.; Liu, X.; Li, X.; Kang, F., 2018. Triaxial Nanocables of Conducting Polypyrrole@ SnS2@ Carbon Nanofiber Enabling Significantly. *Applied Material Interfaces*, *10*(16), 13581–13587. Doi: 10.1021/acsami.8b02111.Enhanced Li-Ion Storage. ACS

Wang, L., Wu, Y., Hu, T., Guo, B., Ma, P.X. (2017). Electrospun conductive nanofibrous scaffolds for engineering cardiac tissue and 3D bioactuators, *Acta Biomater*, *59*, 68–81.

Wang, Q. W., Zhang, H.B., Liu, J., Zhao, S., Xie, X., Liu, L., Yang, R., Koratkar, N.& Yu, Z.Z. (2018) Multifunctional and Water-Resistant MXene-Decorated Polyester Textiles with Outstanding ElectromagneticInterference Shielding and Joule Heating Performances. *Advanced Functional Materials*, *29*(7), 1806819. Doi: 10.1002/adfm.201806819

Wang, C., Xiang, C., Tan, L., Lan, J., Peng, L., Jiang, S., Guo, R., 2017, Preparation of silver/reduced graphene oxide coated polyester fabric for electromagnetic interference shielding. *Royal Society of Chemisty*, *7*, 40452; Doi: 10.1039/C7RA07863C

Wang, X., Ou, H., Huang, J. (2018) One-pot synthesis of hyper-cross-linked polymers chemically modified with pyrrole, furan, and thiophene for phenol adsorption from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, *538*(7), 499-506. Doi: 10.1016/j.jcis.2018.12.021

Wei, X., Wan, X., Miao, J., Zhang, R., Zhang J., Niu, Q. J., (2019). Hydrodechlorination of p-Chlorophenol on Pd-Coated Fe_3O_4@ polypyrrole Catalyst with Ammonia Borane as Hydrogen Donor. *Catalysis Letters*, *149*(3) 823–830. Doi: 10.1007/s10562-019-02664-3

Whang, Y.E., Han, J.H., Nalwa, H.S., Watanabe, T. ve Miyata, S. (1991). Chemical synthesis of highly electrically conductive polymers by control of oxidation potential, *Synthetic Metals*, *41*(1–2), 3043–3048.

Wilson, L.M., (2006). Conducting Polymers and Applications. *Materials Science and Technology*. *V*., WILEY–VCH.

Winter, I., Reese, C., Hormes, J., Heywang, G. & Jonas, F. (1995) The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy, Chemical Physics, *194*(1), 207–213. Doi: 10.1016/0301-0104(95)00026-K

Winther-Jensen, B. & West, K. (2004) Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene: a Route to Highly Conducting Polymer Surface Layer, *Macromolecules*, *37*(12), 4538-4543. Doi: 10.1021/ma049864l

Yamak, H.B. (2013). Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers, Yılmaz, Fariz (Ed.), *Polymer Science*, InTechOpen. Doi: 10.5772/51498

Yang, D., Kong, X., Ni, Y., Ruan, M., Huang, S., Shao, P., vd., (2019). Improved mechanical and electrochemical properties of XNBR dielectric elastomer actuator by poly

(dopamine) functionalized graphene nano-sheets, *Polymers*, *11*(12), 218. Doi: 10.3390/polym11020218

Yang, Y., Huang, Q., Niu,L., Wang, D. , Yan, C., She, Y., Zheng, Z. (2017). Waterproof, Ultrahigh Areal-Capacitance, Wearable Supercapacitor Fabrics. *Advanced Materials*, *29*(19), 1606679. Doi: 10.1002/adma.201606679

Yigitsoy, B., Varis, S., Tanyeli, C., Akhmedov, İ., Toppare, L. (2007). Electrochromic properties of a novel low band gap conductive copolymer. *Electrochimica*, *52*(23), 6561-6568. Doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.083

Yong, S., Owen, J., Beeby, S. (2018). Solid-State Supercapacitor Fabricated in a Single Woven Textile Layer for E-Textiles Applications. *Advance Engineering Materials*, *20*(5), 1700860. Doi: 10.1002/adem.201700860

Yue, J., Wang, Z. H., Cromack, K. R., Epstein, A. J. & MacDiarmid, A. G. (1991) Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone, Journal of American Chemical Society, *113*(7), 2665–2671. Doi: 10.1021/ja00007a046

Yusubov, M. S., Postnikov, P. S., Yusubova, R. Y., Yoshimura, A., Jürjens, G., Kirschning, A. & Zhdankin, V. V. (2017). 2-Iodoxybenzoic Acid Tosylates: the Alternative to Dess-Martin Periodinane Oxidizing Reagents. Advence Syntesis & Catalysis, Doi: 10.1002/adsc.201

Zanka, A., Nishiwaki, M., Morinaga, Y. & Inoue, T., (1998). Pilot Scale Synthesis of a Novel Nonpeptide Angiotensin II Receptor Antagonist. *Organic Process Research & Development*, *2*(4), 230-237. Doi: 10.1021/op9800055

Zarras, P. & Irvin, J. (2003). Electrically Active Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology (4. Sürüm, Cilt 6, Sf. 88–134). John Wiley & Sons, Inc.

Zhang, P., Tao, A., Tan, Y., Jin, J. & Zhang, H. (2019) Performance and Durability of Pt-Ni Catalysts Supported on Polypyrrole-Carbon for Fuel Cells. *Journal of Electronic Materials*, *48*, No. 5, Doi:10.1007/s11664-019-06969-2

Zhang, Q., Liang, Q., Zhang, Z., Kang, Z., Liao, Q., Ding, Y., Ma, M., Gao, F., Zhao, X., Zhang, Y.,(2018). Electromagnetic Shielding Hybrid Nanogenerator for Health Monitoring and Protectio. *Advanced Functional Materials*, *28*, 1703801. Doi: 10.1002/adfm.201703801

Zhang, Q.,Rudolph, T., Benitez, A.J., Gould, O.E., Behl, M., Kratz, K., vd., (2019) Temperature-controlled reversible pore size change of electrospun fibrous shapememory polymer actuator based meshes, *Smart Material and Structures*, *28*(5), 055037,10. Doi: 10.1088/1361-665X/ab10a1

Zhao, H., Hou, L. Lu, Y., (2016). Electromagnetic shielding effectiveness and serviceability of the multilayer structured cuprammonium fabric/polypyrrole/copper (CF/PPy/Cu) composite. *Chemical Engineering Journal*, *297*, 170-179. Doi: 10.1016/j.cej.2016.04.004

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : AHMET YETKİN

Doğum Yeri / Tarihi : EDİRNE / 09.06.1984

Adresi :Fatih Mah. 10001. Sok. D4A Blok D:4 Merkez/EDİRNE

Mail : yetkinahmet@gmail.com

EĞİTİM

Edirne Anadolu Lisesi 1998–2002

Selçuk Üniversitesi Müh.- Mim. Fak. Kimya Müh. Bölümü 2003–2007

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Bölümü 2007- 2010

Trakya Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü 2012-

STAJ VE İŞ TECRÜBESİ

Tesktiplik A.Ş./ Laboratuvar Stajı, 2005

Olin Yağ Sanayi / Laboratuvar Stajı ve Fabrika Stajı, 2005

Petkim Petrokimya Holding A.Ş./ Fabrika Stajı, 2006

Hümik Asit Pilot Tesisi / Tesis Sorumlusu, (2008- 2010)

Trakya Üniversitesi, TÜTAGEM, Uzman, (2013-2015)

Trakya Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Öğr. Gör. (2015-)

TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

Yetkin, A., Boz, M., Kızlcan, N., 2018. *Polymerization of pyrrole and N-substitued pyrroles*.[Öz] 1st İnternational Balkan Chemistry Congress' te sunulan poster bildirisi, Trakya Üniversity, Edirne. Erişim adresi: https://ibcc2018.trakya.edu.tr/