

**ANİLİN VE OLİGOANİLİN VARLIĞINDA İLETKEN
POLİMER VE KOPOLİMER SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Neşe ÇEÇEN**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2005

**ANİLİN VE OLİGOANİLİN VARLIĞINDA İLETKEN
POLİMER VE KOPOLİMER SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Neşe ÇEÇEN
509031216**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Haziran 2005**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Esmâ SEZER (İTÜ)
Doç.Dr. F. Seniha GÜNER (İTÜ)**

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan değerli hocam Doç. Dr.Nigün Kızılcan'a, deneysel çalışmalarım sırasında bilgileri ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prf. Dr. Ahmet Akar'a Doç. Dr. Belkıs Ustamehmetoğlu ve Yrd. Doç. Dr. Nesrin Öz'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Esin Ateş'e, Selin Ergun'a teşekkür ederim.

Son olarak da bu güne kadar hep benim yanımda olan, eğitim hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen sevgili babama, anneme ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2005

Neşe Çeçen

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

KISALTMALAR

TABLO LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

ÖZET

SUMMARY

1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	
2. 1. Polimerlerin Genel Tanımı	3
2. 2. Katılma polimerizasyonu	4
2. 2. 1. Radikal Katyon	5
2. 2. 1. 1. Radikal katyon Yapısı	5
2. 2. 1. 2. Radikal Katyon Reaksiyonları	6
2. 3. Seryum Hakkında Genel Bilgi	7
2. 3. 1. Ce (IV) İndirgen Bileşik Redoks Sistemi	7
2. 3. 2. Ce (IV) İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezlerinde Kullanımı	7
2. 3. 3. Seryum Bileşiklerinin Yapısı ve Oksidasyon Potansiyelleri	8
2. 3. 4. Ce (IV) Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması	9
2. 4. Oligomer	11
2. 5. İletken Polimer	12
2. 6. Polianilin	15
2. 7. Polianilinin Genel Yapısı	18
2. 7. 1. Polianilinin Oksidasyon Halleri	18
2. 8. Anilinin Oksitlenme Reaksiyon Basamakları	19
2. 9. Pirel	21

2. 9. 1. Polipirol	21
2. 9. 2. Pirolün Çözeltideki Kimyasal Polimerizasyonu	22
2. 9. 3. Pirolün Kimyasal Mekanizması	23
2. 9. 4. Polipirolün Kullanıldığı Alanlar	23
2. 10. Dimer Anilin	24

3. DENEYSEL KISIM

3. 1. Kullanılan Kimyasallar	26
3. 2. Kullanılan Teknikler ve Aletler	26
3. 2. 1. FTIR Spektrofotometresi	26
3. 2. 2. DSC Termogramları	26
3. 3. ADPA 'nın CAN ile Homopolimerinin Sentezi	26
3. 4. ADPA 'nın CAN ve Pirol ile Kopolimerinin Sentezi	27
3. 5. ADPA 'nın CAN ve Tegomer ile Kopolimerinin Sentezi	27
3. 6. ADPA 'nın CAN , Pirol, Tegomer ile Kopolimerinin Sentezi	27
3. 7. Anilinin CAN ile Homopolimerinin Sentezi	28
3. 8. Anilinin CAN, Pirol, Tegomer ile Kopolimerinin Sentezi	28

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4. 1. ADPA'nın Homopolimerinin İncelenmesi	30
4.1.1. ADPA 'nın Reaksiyon Mekanizması	36
4.2. ADPA' nın Pirol ile Kopolimerinin İncelenmesi	37
4.3. ADPA ile Tegomerin Kopolimerinin İncelenmesi	40
4. 4. ADPA ile Tegomer ve Pirolün Kopolimerinin İncelenmesi	43
4. 5. Anilinin Homopolimerinin İncelenmesi	45
4. 6. Anilin ile Tegomer ve Pirolün Kopolimerinin İncelenmesi	48

5. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	51
EK	53
ÖZGEÇMİŞ	54

KISALTMALAR

I	Başlatıcı
M	Monomer
4ADPA	4-Amino difenilamin
ADPA	4-Amino difenilamin
ACN	Asetonitril
CAN	Seryum amonyum nitrat

TABLO LİSTESİ

syf. no

Tablo 4.1. ADPA' nın Homopolimerinin İletkenlik, Verim ve Çözünürlük Değerlerine CAN Konsantrasyonunun Etkisi	30
Tablo 4.2. ADPA ve Pirol Kopolimerinin İletkenlik, Verim ve Çözünürlük Değerlerine CAN Konsantrasyonunun Etkisi	37
Tablo 4.3. ADPA ile Tegomer Kopolimerinin İletkenlik, Verim ve Çözünürlük Değerlerine CAN Konsantrasyonunun Etkisi	40
Tablo 4.4. ADPA, Tegomer ve Pirolün Kopolimerinin İletkenlik, Verim ve Çözünürlük Değerlerine CAN Konsantrasyonunun Etkisi	43
Tablo 4.5. Anilinin Homopolimerinin İletkenlik, Verim ve Çözünürlük Değerlerine CAN Konsantrasyonunun Etkisi	45
Tablo 4.6. Anilin ile Tegomer ve Pirolün İletkenlik, Verim ve Çözünürlük Değerlerine CAN Konsantrasyonunun Etkisi	48

ŞEKİL LİSTESİ

syf. No.

Şekil 2. 1.	İletkenlik Band Grafiği	13
Şekil 2. 2.	Polimerlerin Doping Seviyeleri	14
Şekil 4. 1.	1 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	30
Şekil 4. 2.	4 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	31
Şekil 4. 3.	5 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	31
Şekil 4. 4.	4 no'lu Polimerin ¹ H-NMR Spektrumu	32
Şekil 4. 5.	4* no'lu Polimerin ¹ H-NMR Spektrumu	32
Şekil 4. 6.	4 no'lu Polimerin DSC Termogramı	33
Şekil 4. 7.	4* no'lu Polimerin DSC Termogramı	33
Şekil 4. 8.	5 no'lu Polimerin DSC Termogramı	34
Şekil 4. 9.	6 no'lu Polimerin DSC Termogramı	34
Şekil 4. 10.	5* no'lu Polimerin DSC Termogramı	35
Şekil 4. 11.	10 no'lu Polimerin DSC Termogramı	35
Şekil 4. 12.	1* no'lu Polimerin DSC Termogramı	36
Şekil 4. 13.	2 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	38
Şekil 4. 14.	3 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	38
Şekil 4. 15.	2* no'lu Polimerin DSC Termogramı	39
Şekil 4. 16.	3 no'lu Polimerin DSC Termogramı	39
Şekil 4. 17.	9 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	40
Şekil 4. 18.	11 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	41
Şekil 4. 19.	11no'lu Polimerin ¹ H-NMR Spektrumu	41
Şekil 4. 20.	9 no'lu Polimerin DSC Termogramı	42
Şekil 4. 21.	11 no'lu Polimerin DSC Termogramı	42
Şekil 4. 22.	12 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	43
Şekil 4. 23.	12 no'lu Polimerin ¹ H-NMR Spektrumu	44
Şekil 4. 24.	12 no'lu Polimerin DSC Termogramı	44
Şekil 4. 25.	14 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	46
Şekil 4. 26.	15 no'lu Polimerin FTIR Spektrumu	46

Şekil 4. 27.	15 no'lu Polimerin ¹ H-NMR Spektrumu	47
Şekil 4. 28.	15 no'lu Polimerin DSC Termogramı	47
Şekil 4. 29.	17 no'lu Polimerin DSC Termogramı	48

ÖZET

İletken polimerlere olan ilgi son zamanlarda polianiline olan ilgiyi de arttırmıştır. İletken polimer olarak içerdiği avantajlar; anilinin ucuz fiyatı, kolay sentezlenmesi, protonik asitlerle basit ve redoks olmayan doplamaya girmesi ve polianilinin nem, oksijen ve artan sıcaklığa karşı stabilitesidir. Polianilinin üzerinde yapılan birçok inceleme iletken polimerlerle ilgili birçok görüşü de içermektedir. Polianilin sentezinde geniş aralıklı reaksiyon şartları kullanılmaktadır. Sonuçta polimerin yapısında ve karakteristiğinde ortaya çıkan farklılıklar birçok değişik mekanizma tasarlanmasına katkıda bulunmuştur. Çoğunlukla tasarlanan mekanizmalar anilinin katyon radikaline oksidasyonu ile başlar. Bu oluşan katyon radikalın ikisi dimerleşerek N-fenil-para-fenilen diamini oluşturur. Katyon radikal oluşum basamağı reaksiyonun yavaş basamağıdır. Polimerin büyümesi; büyüyen polimerin oksitlenmesi, aniline kapling ve deprotonasyonun tekrarlanan çevrimi ile sürer. Oligoanilinler polianilinin yapısını aydınlatmak için model bileşik olarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada 4-aminodifenil aminin seryum amonyum nitrat (CAN) varlığında homopolimeri, pirol ile kopolimerleri sentezlenmiştir. Ayrıca polianilinin ve oligomerlerinin tegomer ile kopolimerleri CAN varlığında sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin iletkenlik, çözünürlük, termal özellikleri, FTIR ve NMR spektrumları ile yapıları karakterize edilmiştir.

SUMARY

An interest in conducting polymers has been responsible for a recent surge in interest in polyaniline. Its advantages as a conducting polymer include the low cost of aniline, easy synthesis, simple non-redox doping by protonic acids, and the stability of polyaniline toward moisture, oxygen, and elevated temperatures. Several reviews on polyanilines are available and general aspects of polyanilines are included in several reviews on conducting polymers. The wide range of reaction conditions used in polyaniline synthesis and resulting differences in the structure and characteristics of the polymers has probably contributed to the proposal of many different mechanisms. The majority of the proposed mechanisms begin with the oxidation of aniline to a cation radical. Two of these cation radicals couple to form N-phenyl-p-phenylenediamine. The oxidation of the aniline monomers to form dimeric species is the slow step in the polymerization. Polymer growth continued by a repeated cycle of oxidation of the growing polymer, coupling with aniline, and deprotonation. Oligoanilins were synthesized as a model compound to explain the structure of polyaniline. In this study, homopolymer and copolymers with pyrrole and tegomer of 4-aminodiphenyl amine were synthesized in the presence of ceric ammonium nitrate (CAN). The conductivities, thermal properties, solubility in organic solvents have been investigated of the products. The structure of the products were determined by FTIR and NMR spectrum.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Genel olarak iletken polimerler, polimer ana zincirinde delokalize olmuş, Π elektronları bulundurlar. Nötr veya doplanmamış halde polimerler , ya yalıtkandır ya da yarı iletkendir. Polimerler, doplanarak ya da oksidasyon veya indirgenme reaksiyonlarıyla delokalize yük taşıyıcıların oluşmasıyla iletken hale gelirler.

İlk iletken polimerlerin çözünürlük ve mekanik özellikleri çok zayıftı. Bu tip polimerlerin pratik olarak kullanılabilmesi için mekanik ve elektriksel özelliklerinin mükemmel olması, işlenebilmesi için; eriyebilmesi ve çözünür olması gereklidir. Bu polimerler delokalize konjuge Π – elektron yapıları içerdiğinden, bu yapılar, polimer ana zincirinin relatif olarak daha rigid olmasına ve polimerin işlenmesine ve çözünmesini engelleyen güçlü zincirler arası bir etkileşim oluşmasına sebep olur.

Bu tip polimerlerin daha iyi mekanik ve işlenebilme özelliklerine sahip olması için uygulanan iki genel proses bulunur.

1. Kimyasal modifikasyon: Polimerin ya da monomerin kimyasal modifikasyonu ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi veya iletken polimer ile mekanik özellikleri iyi olan polimerin karışımının kullanılması. Örnek: kopolimerleşme.

2. Plastik, cam, metal gibi maddelerin iletken polimerlerle ince bir tabaka halinde kaplanması. Son yıllarda bu tip polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli kimyasal modifikasyonlar yapılmıştır. Ancak; bu polimerin mekanik özellikleri yanında elektriksel özelliklerini de değiştirebilmektedir.

Polianilin, enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, indikatör ve sensör elektro, katalizör, kontrol edilebilen morfolojide membran gibi çok değişik uygulama alanlarında kullanılabilir. Diğer iletken polimerlerden farklı özelliklere sahiptir. Başlangıç monomerinin de ucuz olması nedeniyle çok çalışılan bir polimerdir.

Bu çalışmanın amacı; 4 ADPA' nın homopolimeri ve tegomer ve pirol ile kopolimerlerini sentezlemek ve ayrıca anilinin de homopolimeri, pirol ve tegomer ile kopolimerlerini sentezlemektir. Bunların yapısını ^1H NMR, DSC, FTIR gibi spektrumlarla aydınlatmak ve iletkenliği ile çözünürlüğünü incelemektir.

2.TEORİK KISIM

2.1.POLİMERLERİN GENEL TANIMI

Basit kimyasal birimlerin biraraya gelmesiyle oluşan büyük moleküllere polimer denir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poli- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir.

Monomerler, polimer molekülünü oluşturmak üzere birbirine bağlanan küçük moleküllerdir.

Polimer sadece tek çeşit monomerden meydana geliyorsa “ homopolimer ” ; iki veya daha fazla monomerden meydana geliyorsa “ kopolimer ” olarak adlandırılır. Kopolimer iki, üç ya da dört çeşit monomer içeriyorsa sırasıyla biopolimer, terpolimer veya kuarter polimer olarak adlandırılır.

Kopolimerler şu şekilde sınıflandırılabilir:

Rastgele Kopolimer	...abbbaababaaab...	poly (A-ran-B)
Alternatif Kopolimer	...ababababababa...	poly (A-alt-B)
Periyodik Kopolimer	...abbabbabbabba...	poly (A-per-B-per-B)
Blok Kopolimer	...aaabbbbaabbb...	poly (A)-blokpoly(B)
Segmented Kopolimer	(a) _n -(b) _m -(a) _p -(b) _q ...	
Gradient Kopolimer	(a) _n baaaababbaabba (b) _m	

Graft Kopolimer

...aaa... aaa...aaa...

poly (A)- graft-poly(B)

$b_m \ b_n$

Polimerleri yapısal ve fonksiyonel farklılıklarına göre de sınıflandırmak mümkündür.

-Doğal Polimerler

-Sentetik Polimerler

-Elastomerler

Doğal polimerler kompleks yapılarından dolayı endüstride sentetik polimerler kadar önemli değildirler.Elastomerler kauçuk gibi, hem doğal hem de sentetik materyallerdir.

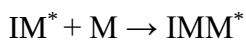
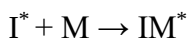
1929 yılında, Carothers, polimerlerin sınıflandırılması için yeni bir öneri getirdi ve polimerleri, polimerin oluşum mekanizmasına göre katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu olarak iki gruba ayırdı.

2. 2. Katılma Polimerizasyonu

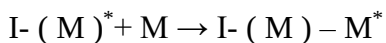
Doymamış monomerlerin katılma polimerleşmesi ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler, zincir büyüme mekanizması ile oluşur.

Zincir büyüme polimerizasyonu sırasında, yüksek molekül ağırlıklı polimer polarizasyonun ilk zamanlarında oluşur ve polimerizasyon verimi ya da polimere dönüşen polimer yüzdesi zamanla yavaş yavaş artar.

Zincir büyüme reaksiyonunda, zincir büyümesinin başlaması için serbest radikal başlatıcılarına ihtiyaç vardır. Bu serbest radikal R^* hızlı bir şekilde monomere bağlanarak monomerik radikal meydana getirir. Bu yeni aktif monomer başka bir monomere bağlanır ve polimerleşme devam eder. Bu büyüme, sonlanma meydana gelene kadar devam eder.



Başlama



İlerleme



Başlatıcılar:

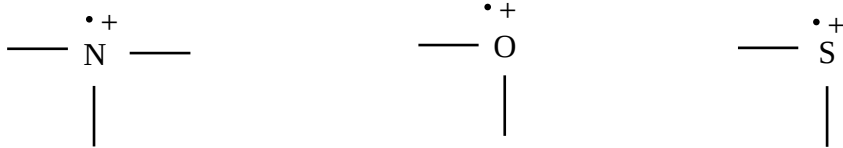
- a) Radikal: Org. Peroksitler, Azo bileşikleri, Redoks Tepkimeleri ve persülfatlar
- b) Katyonik: Mineral Asitler (HCl), Lewis asitler (BF₃)
- c) Anyonik: K⁺ NH₂, R⁻ MgX +

Zincir büyüme polimerleşmesinde başlatıcı her zaman zincirin sonunda yer alırken, kondenzasyon polimerizasyonunda katalize ihtiyaç vardır ve katalizör polimer zincirinin bir parçası olmaz.

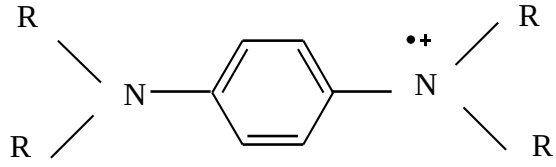
2. 2. 1. Radikal Katyon

2. 2. 1.1.Yapısı

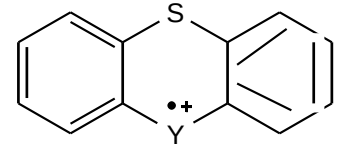
Radikal katyonlar, paylaşılmamış elektron çiftinden bir elektronun kaybedilmesiyle elde edilirler. Yük ve çiftleşmemiş elektron aynı atomun üzerindedir



Konjuge sistemdeki çiftleşmemiş elektronun dekolizasyonu Wurster (1), Weitz (2), veya antrasenik (3) gibi bileşiklerde önde gelir. Bu isole olabilen bileşikler oldukça karakteristik UV ve EPR spektrallara sahiptirler. Stabiliteleri R ve PH'a bağlıdır.

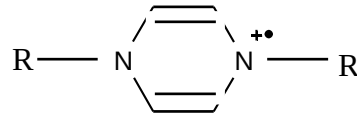


(1)



Y=O,S

(3)

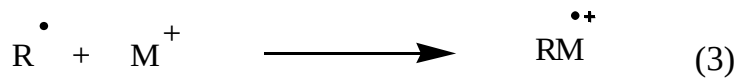


(2)

Radikal katyon nötral molekülden bir elektron çıkarılarak elde edilir. Bu oksidasyon kimyasal oksidasyon ajanları; $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ veya H_2SO_4 , metal iyonları (Mn^{3+} , Co^{3+} , Ce^{4+} , Ag^{2+} , vb), Lewis asitleri (AlCl_3 , SbCl_3 vb) , fotoiyonizasyon, puls radyoaktif bozundurma, anodik oksidasyon ile sağlanabilir [1,2].

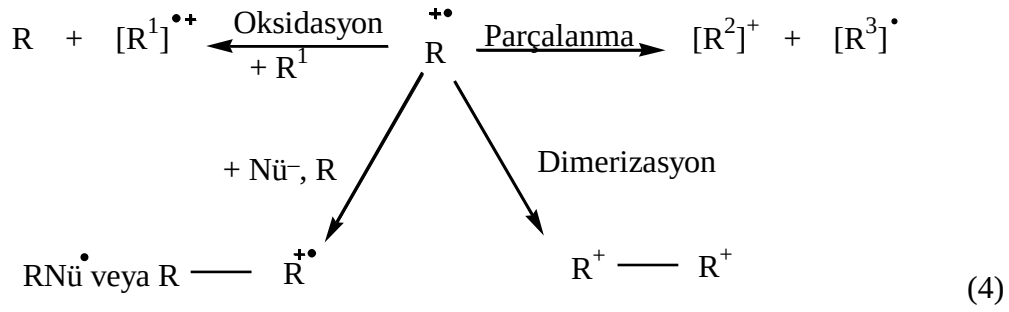


Başka bir yolda nötral radikal ile pozitif yüklü türün birleşimidir.



2. 2. 1. 2. Reaksiyonları

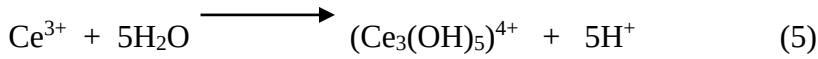
Radikal katyonlar oldukça reaktiftirler, reaksiyonlarda radikaller gibi davranırlar [3].



2. 3. Seryum Hakkında Genel Bilgi

Seryum (Ce), nadir toprak metallerin en yaygın olanıdır. Seryum (III) ve Seryum (IV) değerliklidir. Seryum (III) tuzları renksiz ve dayanıklı , Seryum (IV) tuzları ise sarımsı turuncu renkte ve kararsızdır, kolayca Seryum (III) tuzlarına indirgenirler.

Seryum tuzları nispeten az dayanıklıdır. Alkali hidroksitlerle muamele etmekle Seryum (III) tuzlarından renksiz Seryum (III) hidroksit $[\text{Ce}(\text{OH})_3]$ ayrılır. Sıvı fazda metal iyonu Ce^{+3} 'ün %1 'i tortu bırakmadan hidroliz olur ve denge reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



$\text{Ce}(\text{IV})$ periyodik tabloda atom numaraları 58-71 arasında olup , Lantan'ı takip eden nadir toprak elementlerindendir. Sıvı fazda ve katı fazda tek +4 değerlikli metal iyonudur.

2. 3. 1. Ce (IV) İndirgen Bileşik Redoks Sistemi

$\text{Ce}(\text{IV})$ tuzları; organik indirgen bileşiklerle redoks reaksiyonuna girerek radikal üzerinden, onları oksitler. Bu sırada oluşan bu radikaller, ortamdaki monomeri polimerleştirir.

2. 3. 2. Ce (IV)- İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezlerinde Kullanımı

$\text{Ce}(\text{IV})$ - indirgen bileşik redoks sisteminde; seryum tek başına veya formaldehit, malonik asit, dekstran, dimetilformamid, nişasta, pinakol, aminler, benzil alkol, propan 1,2-diol, 3-kolro-1-propanol, isopropil alkol, sorbitol, mannitol, glukoz, maltoz, tioüre, aldehit, asetofenon, glikolik asit, sitrik asit, tiomalik asit, 2-merkaptotanol, etilen glikol içeren uygun indirgen bileşik karışımlarında

kullanılmıştır. Burada, Ce (IV) tuzları indirgeyici grup içeren bir bileşikle redoks reaksiyonuna girerek vinil monomerlerinin radikal birleşmesini sağlayabilir. İndirgen bileşiğin yapısına bağlı olarak çeşitli uç gruplu polimerler elde etmek mümkündür. Seryumla indirgen bileşik arasındaki redoks reaksiyonundaki polimerleşmeyi başlatan radikalın indirgen bileşik üzerinde meydana gelmesi nedeniyle, polimerin zincir uçlarında indirgen bileşiğe ait grup bulunur. Yani bir çeşit istenen uç gruplu (fonksiyonel uç gruplu) polimer elde etmek mümkün olur. Eğer indirgen bileşik de bir polimer ise ve indirgen grup polimer zincir ucundaysa blok kopolimer sentezlenebilir [4-8]. Eğer, indirgen bileşik polimer zincirinde yan grup olarak bulunuyorsa graft kopolimer elde edilebilir.

2. 3. 3. Seryum Bileşiklerinin Yapısı ve Oksidasyon Potansiyelleri

Seryum tuzlarında seryumun değerliliği yaygın olarak +3 ve +4 tür. Bu yapılarda seryum hibridize olmamış en olası elektronik konfigürasyonları $5s^25p^64d^{10}4f^1$ ve $5s^25p^64d^{10}$ olarak verilmiştir. Bu yüzden seryum (IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında, organik maddelerin de oksidasyonunda kullanılan seryum (IV) metal iyonu yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olanlardan biridir. Seryum (IV)- (III) çiftinin oksidasyon potansiteli ortamda bulunan liganda bağlı olarak değişir. Örneğin, 1 N perklorik asitle -1.70 V, nitrik asitle -1.61 V, sülfirik asitte -1.44 V ve hidrolik asitte ise -1.28 V şeklindedir. Asit derişikliğinin 1 N'den 8 N'e yükseltilmesi halinde oksidasyon potansiyeli nitrik asitte -1.56 V, sülfirik asitte -1.42 V'a düşer, perklorik asitte ise -1.87 V'a yükselir. Perklorik asit derişimin potansiyeli arttırıcı etkisi, seryum(IV)ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfirik ve nitrik asik derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise seryum(IV)iyonlarının sülfat ve nitrat iyonlarıyla kompleks oluşturmasıyla açıklanmaktadır.

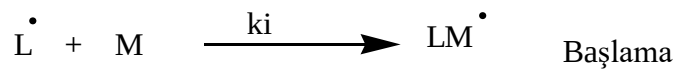
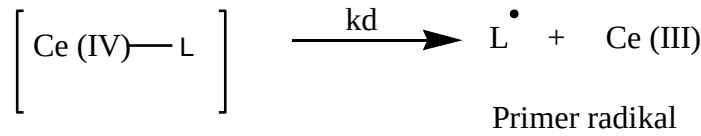
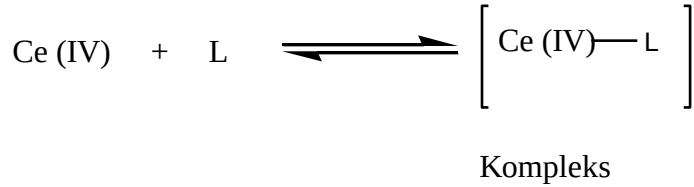
Ce(IV), sülfirik asit ortamında, $CeSO_4^{+2}$, $Ce(SO_4)_2$ ve $Ce(SO_4)^{-2}$ kompleksleri, perklorik asit ortamında $Ce(OH)_2^{+2}$ hidroliz ürünleri ve Ce^{+2} iyonu halinde bulunur. Yüksek Ce(IV) derişimi durumunda seryum(IV) iyonunun iki dimer hali $(CeO Ce)^{+6}$ ve $(HO Ce O Ce OH)^{+4}$ olup molekül ağırlığı 40000'e ulaşan polimer hali saptanmıştır. Kinetik ve spektrofotometrik ölçümler sonucunda, asit çözeltilerinde $H_4Ce(SO_4)_4$ kompleksinin oluştuğu varsayılmıştır. Nitrik asit ortamında Ce(IV) ve nitrat dengesi dimerleşme, hidroliz ve Ce(III) ile assosiasyondan dolayı karmaşık bir haldedir. Bu

durum Ce(III) varlığında, Ce(IV) oksidasyonlarında ayrıca bir karmaşıklık oluşturmaktadır. Bu yüzden nitrik asit ortamında Ce(IV)'ün ne tür kompleksler verebileceği hakkında bir açıklama yapılamamıştır. Ancak çeşitli nitrik asit ortamlarında birçok Ce(IV)-nitrat komplekslerinin varolabileceği hakkında komplekslerin kararlılık (stabilite) sabitlerini içeren çalışmalar yapılmıştır.

Bilinen Ce(IV) tuzları üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar Ce(IV) iyonunun koordinasyon sayısının sekiz olduğunu göstermiş, sülfat ve nitrat tuzlarından elde edilen veriler, bu iyonların oksijen atomlarının 1'den fazla koordinasyon konumuna yerleştiğini göstermiştir. Çözelti ortamında ise çözücü ya da ortamdaki iyonlar koordinasyon konumlarına yerleşerek, koordinasyon sayısını sekize tamamlamaktadır.

2. 3. 4. Ce (IV)- Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması

Genel olarak Ce(IV)-organik indirgen bileşik redoks sistemi aşağıdaki gibi gösterilir. Önce, Ce(IV) ile organik bileşik arasında bir kompleks oluşturur. Bu kompleksten, Ce(IV)- Ce(III)'e indirgenirken organik ligandın radikali açığa çıkar. Bu radikal polimerleşmeyi başlatır.



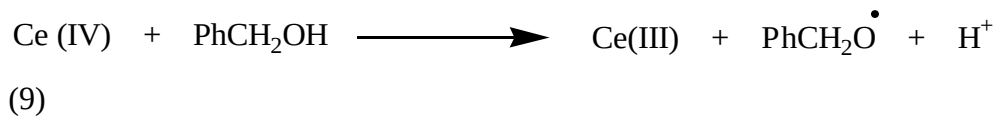
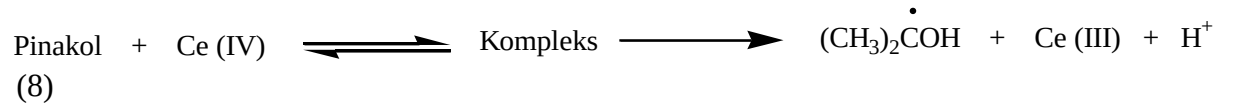


Seryum(IV) iyonuyla metilmekatrilatın polimerleşmesinin başlama mekanizması araştırılmış ve mekanizmanın seryum(IV) iyonu, kuvvetli asit ortamına bağlı olduğu anyonun yapısından bağımsız olduğu bulunmuştur. Asit ortamda, suyun seryum(IV) iyonu tarafından oksitlenmesiyle hidroksil iyonunun oluşumu temel reaksiyondur. Seryum sülfat kullanıldığında, bu hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatır ve polimer molekülünde son gruplar olarak görülür. Seryum amonyum sülfat veya seryum sülfat kullanıldığında hidroksil radikalleri amonyum iyonu ile reaksiyona girer ve amonyum radikalleri oluşur. Bu radikaller, hidroksil ve amino sonlu polimer veren başlatıcılar olarak davranırlar

Nişasta ve selüloza bazı vinil monomerlerin graft bağlanması gerçekleştirilmiştir. Aynı araştırmacılar, ilk olarak, bir elektron transferiyle seryum iyonunun alkollerini oksitlediğini gözlemişlerdir. Sellüloz polihidrik bir alkoldür ve aşağıdaki gibi, Ce(IV) iyonlarının bir elektron transferi sağlamasıyla oksitlenmektedir [5-7].



Bir grup Ce^{+4} – monomer kompleks oluşumunun temel işlem olduğuna inanırken, başka bir grup seryum iyonu- alkol sisteminde Ce(IV)- alkol kompleksinin bölünmesiyle serbest radikallerin oluştuğunu savunmuştur. Ce(IV)- pinakol sisteminde, $(CH_3)_2COH$ serbest radikalinin başlatıcı ödevi gördüğü ve mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.



Genellikle Ce(IV)- alkol redoks sisteminde, oksidasyonun ilk basamağında, başlatıcı serbest radikal oluşturulur. Akrilonitrilin, Ce(IV)- benzil alkolle başlatılmış polimerleşmesinde, polimerleşme hızının direkt olarak monomer $[M]$, $[Ce(IV)]^{1/2}$ ve $[PhCH_2OH]$ konsantrasyonu ile değiştiği bulunmuştur ve serbest radikal oluşumu gösterilmiştir [6].

Son yıllarda çalışılan Ce(IV) –diaseton alkolle başlatılmış, akrilonitrilin seyreltik H₂SO₄ de polimerleşmesinde, polimerleşme hızı, [diaseton alkol]^{0.5} [Ce(IV)]^{0.5} [AN]^{1.5} ile Ce(IV)- gliserinle başlatılmış akrilonitrilin poimerleşmesinde, hızının [AN]^{1.5} [gliserin]^{0.5} [Ce(IV)]^{0.5} ile doğru orantılı olduğu ileri sürülmüştür. Ce(IV)- propan 1,2- diol sisteminde normal sonlanma ihtimalinin olmadığı seryum (IV) iyonu ile lineer sonlanmanın meydana geldiği açıklanmıştır.

Seryum iyonu ile akrilonitrilin polimerleşmesinde sekonder ve tersiyer aminlerin polimerleşme hızını arttırdığı bulunmuştur. Sübstitüentlerin elektron verme kabiliyetine bağlı olduğu için, seryum iyonlarıyla aminler arasında bir redoks reaksiyonunda hızlandırıcı sonuçlara neden olmuştur. Aminlerin aktiflik sırasının; trietanolamin > trietilamin > dietanolamin > dietilamin şeklinde olduğu ve bu sonuçtan başka, polimerleşme hızının;

$$R_p = K_1 [\text{amin}] [\text{monomer}] + K_c [\text{monomer}]^2 \text{ olduğu ileri sürülmüştür.}$$

Ce(IV) – tiomalik asit sistemi akrilamidin polimerleşmesinde kullanılmış ve asit ortamda, başlatıcı serbest radikalleri oluşturmak için bozunan sarımsı bir kompleksin oluşumu gözlenmiştir.

2. 4. OLİGOMER

Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez, diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer daha katarak tetramer verir ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde ilerler.

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran HO-R-COOH yapısındaki bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda da ilk tepkime, iki molekülün bir dimer oluşturması şeklindedir. Daha sonra dimer, bir monomer molekülüyle kondensasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi bir başka dimerle tetramere de dönüşebilir. Trimerin verebileceği ileri tepkimeler ise; trimer- monomer (tetramer verir), trimer-dimer (pentamer verir) ve trimer- trimer (hekzamer verir) etkileşimleri olacaktır. Polimerizasyon koşulları ve süresine bağlı olarak monomer, dimer, trimer türü küçük moleküller tamamen tepkimeye girerek ortamda kalmayabilir.

Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer adı verilir. Genel bir kural olmamakla birlikte yinelenen birim sayısı 10' dan büyük olan sistemler polimer olarak düşünülür. Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler, belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar.

Dimerler genelde doğrusal yapıda moleküllerdir; trimer, tetramer veya daha yüksek oligomerler halkalı yapıda olabilirler.

2. 5. İLETKEN POLİMERLER

İletken poimerler, günümüzde polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur.

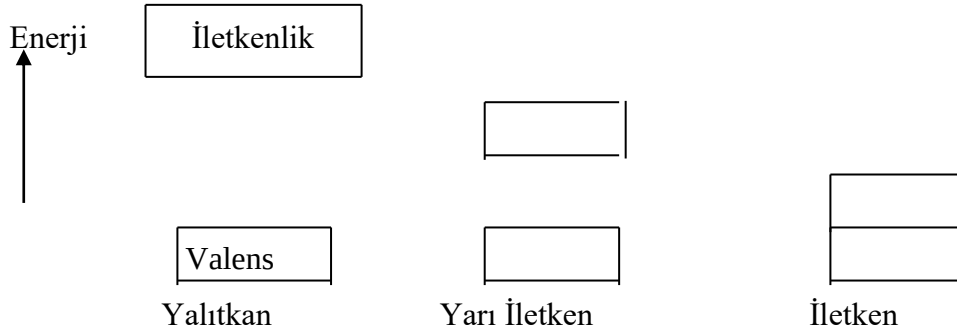
İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeydeki elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Herhangi bir maddenin elektriksel özelliği onun elektronik yapısı ile tayin edilir. Elektronik yapıyı en güvenilir açıklayan teori band teorisidir.

Katı halde her bir atomun atomik orbitali küçük moleküllerde olduğu gibi moleküler orbitali oluşturmak üzere bütün yönlerdeki komşu atomların bazı orbitalleri ile üst üste çakışırlar. Bu birçok orbitalin verilen enerji aralığında bulunması devamlı enerji bandının oluşmasını sağlar. Bu bandların kaç elektronu olduğu ve en dolu ve en boş bandların kaç elektronunun nerede olduğu, orijinal atomik orbitallerinin kaç elektronu olduğuna ve orbitallerinin enerjilerine bağlıdır.

En yüksek enerjili band ile en düşük enerjili olan band arasındaki enerji boşluğuna "band gap" denir. En dolu olan band "valens band" , en az dolu olan band ise "iletkenlik" bandıdır.

Maddelerin elektriksel özellikleri bu bandların nasıl olduğuna bağlıdır. Bandlar boş ya da dolu ise iletkenlik oluşmaz. Eğer "band gap" varsa , oda sıcaklığında elektronların termal uyarılmaları ile valens banddan iletkenlik bandına çıkmaları ile iletkenlik oluşur.



Şekil 2.1. İletkenlik band grafiği

Eğer band gap çok genişse , oda sıcaklığının , elektronu aradaki boşluğu geçirecek kadar uyarmaya yetmediği görülür ve yalıtkan elde edilir.

İletkenlik:.

- İletkenlik bandının kısmen dolu oluşu
- Valens bandının kısmen dolu oluşu
- "Band gap " olmayışı ile mümkündür.

İletken polimerlerde ise kısmi boş band yoktur ve bu yüzden onların elektriksel iletkenliği basit band teorisi ile açıklanamaz. Örneğin basit band teorisi Polipiroldeki (PPy) yük taşıyıcılarının neden spinsiz olduğunu açıklayamaz. İletken polimerlerdeki iletkenlik 1980 yılından bu yana polaron ve bipolaron ile açıklanmaktadır.

Polipiroldeki valens bandından bir elektron alınırsa bir boşluk ya da radikal katyon oluşur ki bu klasik band teorisinde beklenildiği gibi tamamen delokalize değildir. Sadece kısmi bir delokalizasyon oluşur, birçok monomerik birime yayılır ve onları yapısal olarak deforme eder.

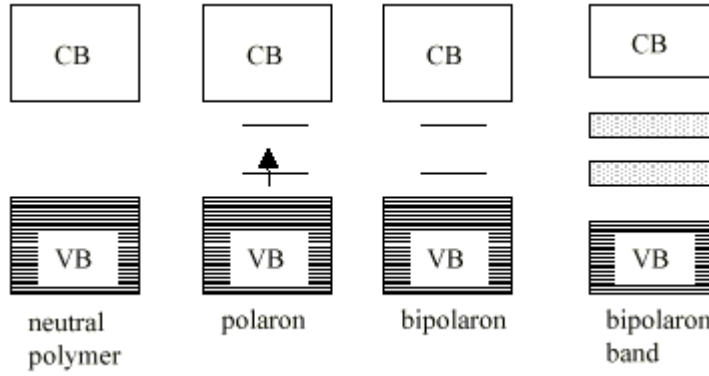
Bu enerji seviyesi radikal katyonla birlikte stabilize bağ orbitali oluştururlar ve bu yüzden valens banddaki enerjiden daha yüksek enerjilidirler. Başka bir deyişle onun enerjisi " band gap" in enerjisinin içindedir. Enerjideki bu yükselme moleküler orbitalden bir elektron alındığındaki enerji yükselmesine benzer.

Katı hal fiziğinde bazı polimer segmentlerinin üzerinde kısmen delokalize olan bir radikal katyona **polaron** denir. Bu kendisini , çevresini polarize ederek stabilize eder, bu yüzden bu adı almıştır .O gerçek bir radikal katyondur ve spini $1/2$ 'dir.

Eğer hazır oksitlenmiş ve polaron içeren polimerlerden şimdi bir diğer elektronu çıkarmaya çalışırsak 2 şey olabilir:

Ya bu elektron , polimer zincirinin başka bir segmentinden gelir ve başka bir bağımsız polaron oluşur, veya ilk polaronun çiftleşmemiş elektronu verilir ve özel bir dikasyon oluşturur ki katı hal fizikçileri buna "**bipolaron**" der.

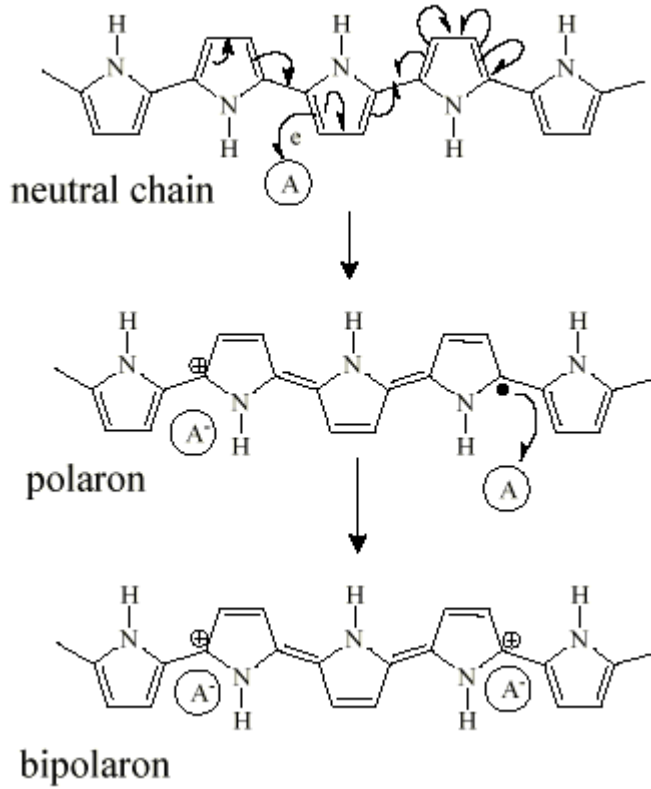
Düşük doping seviyeleri polaronların, yüksek doping seviyeleri de bipolaronların oluşmasına sağlar.



Doplanmamış Az Doplanmış Çok Doplanmış polimer
Polimer Polimer

Şekil 2.2. Polimerlerin Doping Seviyeleri

Bipolaronların yapısal deformasyonları vardır. Bunların iki (+) yükü bağımsız değildir. Hem polaronlar hem bipolaronlar hareketlidir ve polimer zinciri boyunca konjuge sistemde tek ve çift bağların tekrar düzenlenmesi ile hareket edebilirler, bu da bir elektrik alan oluşturur. Çok fazla bipolaron olursa (örneğin yüksek doping nedeniyle) onların enerjileri uçlarda üstüste gelir ki bu band gap' ta dar bipolaron bandları oluşturur. Polipirol' de düşük doping konsantrasyonları paramagnetik polaronlar oluşturur ki bunlar doping derecesi arttığında spinsiz bipolaronlara dönüşürler. (4 pirol halkası) 4 pirol halkasından oluşan bu yük fragmenti zincir boyunca çift ve tek bağların yeniden düzenlenmesi ile hareket ederler.



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

2. 6. POLİANİLİN

Polianilin; asidik koşullar altında anilinin oksidatif polimerizasyonu sonucu oluşan bir üründür. 1862'den bu yana anilin siyahı veya emeraldin olarak anılmakla beraber [9] yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır.

20. yy'ın başında organik kimyacılar siyah anilinin oluşumunu ve ara ürünlerini araştırmaya başladılar. Willstatter ve ekibi siyah anilini 1907 ve 1909'da indamin yapısına sahip sekiz çekirdekli zincir birleşği olarak gördüler [10,11]. Ayrıca 1910'da Green ve Woodhead anilin polimerizasyonunun çeşitli yapısal davranışlarını rapor etmişlerdir [12]. Çalışmaların sonuçları şöyledir;

- Ana bileşik lökomeraldinden türevlendirilen 4-kinoid yapı vardır.
- Anilinin ilk oksidasyonlarındaki en küçük molekül ağırlıkları sekiz çekirdekli yapı ile uyum göstermektedir.
- Koyu yeşilden siyaha dönüşümünde bir oksijen atomu gerekir.
- Emeraldin'in Perinigranilin'e dönüşmesi için iki oksijen atomu gerekir.
- Nigalininin perinigraniline dönüşümü için bir oksijen atomu gerekir.
- Emeraldin' in lökomeraldin'e indirgenmesinde dört hidrojen atomu kullanılmaktadır.
- Perinigraniline'in lökomeraldin'e indirgenmesinde sekiz hidrojen atomu kullanılmaktadır.
- Nigalininin lökoemeraldine indirgenmesi için altı hidrojen atomu gerekir.

Bu çalışmada $TiCl_3$ kullanılarak redoks titrasyonu ile her ögenin oksidasyon derecesi belirlenmiştir. Persülfat, dikromat, kloratlar gibi oksidantlar ve mineral asitleri kullanarak oksidasyon polimerizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona girmeden geriye kalan dimetil anilinin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca çalışmalarında orto- ve para- kloroanilin ve orto-anisidinin oksidatif polimerizasyonunda incelemişlerdir

Organik bileşiklerin yalıtkan olduğu düşünüldüğünden magnetik ve elektriksel özellikleri araştırılmadı, ancak 1911'de Mecoy ve Moore organik katılardaki elektriksel iletkenliği önerdiler [13].

Yaklaşık 50 yıl sonra Surville 1968'de su molekülünün polianilinin iletkenliği üzerinde etkisi ile proton ve redoks özelliklerinin değişimini rapor etmiştir [14]. Yine de polianilin merakı 1977'deki temel keşiften sonra, yeni veya geliştirilmiş elektiriksel, magnetik, optik madde veya aygıtları sağlayacakları umuduyla yeni organik maddelerde iyot doplu poliasetilenin metalik iletkenliğinin araştırılmsından sonra başlamıştır [15]. Bu umut elektronik yapıya ve metal benzeri kombinasyona veya klasik polimerlerin ilerleyebilirliği ve esneyebilirliği ile yarı iletkenliğine ve tüm bunların üzerinde sentetik organik kimya metodolojileri ile uygulanabilir yapısal modifikasyonlarıyla kolaylığına dayandırılır.

Çoğu iletken polimer gibi polianilini de, kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek mümkündür. Polianilin özel bir önlem ve ekipmana ihtiyaç duymadan

sentezlenebilen özel bir polimerdir. Polianilinler çevreye karşı stabilitelerinden dolayı önemli konjuge iletken polimerlerdir [16].

Polianilin bir fenilen halkasının her iki yanına bitişik olan bir polimer zincirinde kimyasal olarak esnek $-NH$ grubuna sahip tipik bir fenilen bazlı polimerdir. Protonlama, deprotonlama ve polianilin'in diğer çeşitli fizikokimyasal özellikleri $-NH$ grubunun mevcudiyetinden kaynaklandığı söylenebilir.

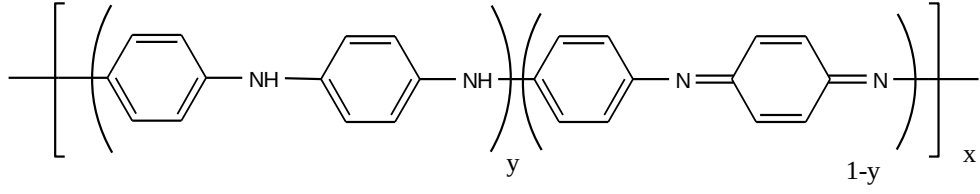
İletken polimerler içerisinde polianilin'in belirli özellikleri vardır.

- Kolay sentezlenmekte
- Çevreye karşı kararlı
- Protonik asitlerle basit ve redoks olmayan doplamaya girer

Polianilin'in kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak klorikasit, nitrikasit, sülfürikasit, okzalikasit, p-toluen sülfonikasit gibi asitler yükseltgen olarak da demir (III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır. Polianilin, diğer iletken polimerler gibi erimez ve çözünmez karakterdedir.

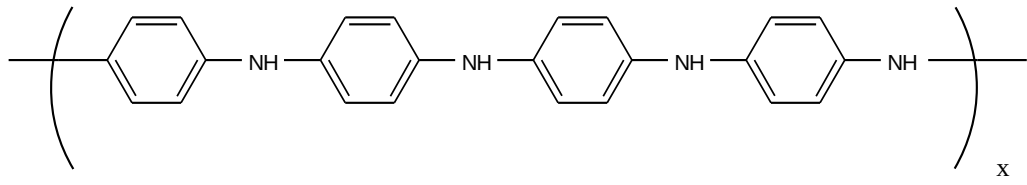
Polianilin'in elverişli protonik asitlerin sulu çözeltisi ile maruz kalması sırasında redoks reaksiyonu olmadan iletken forma doplanabilirken Π elektronlarının sayısının değişmemesi ile diğer konjuge iletken polimerlerden ayrılırlar [17]. Doplama sırasında polimerdeki tüm hetero atomlar yani azot atomları protonlanır. Bu protonlanmış form elektronik olarak iletkenidir ve iletkenliğindeki artışın değeri doplanan maddedeki fonksiyonlanmanın bir göstergesi olduğu kadar protonlanma seviyesinin de bir fonksiyonudur. Doplanmış polimerdeki fonksiyonel grup gösterimi yapısı ve yönlendirilmesi polianilin'in iletken bir formunun çözünürlüğünde veya sulu dispersiyon eldesi polimerlerle karşılaştırılabilmesinde önemli bir rol oynar [18]. Emeraldin formu protonik asitle doplandığında protonasyon, imin nitrojen bölgesinde polaronların zincir boyunca delokalizasyonu vererek oluşur [19].

2.7. Polianilinin Genel Yapısı

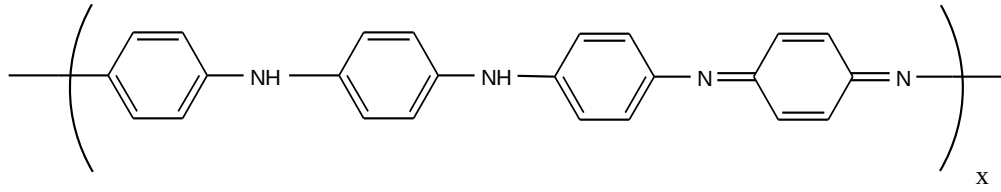


Polianilinin genel yapısı

2. 7. 1. Polianilinin oksidasyon halleri

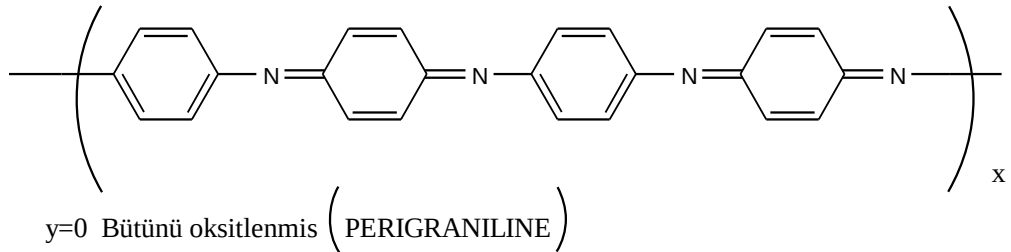


y=1 Bütünü indirgenmiş (LEUCOEMERALDINE)

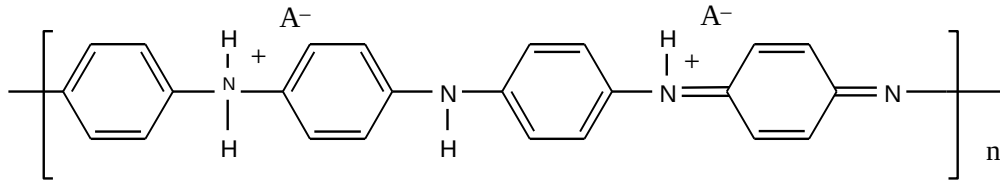


y=0.5 Yarısı oksitlenmiş (EMERALDINE)

Ref[19, 20]



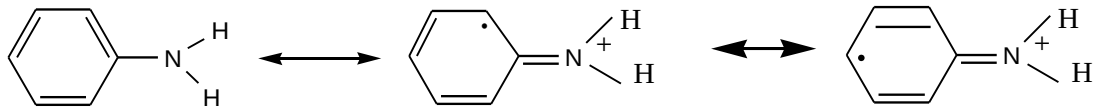
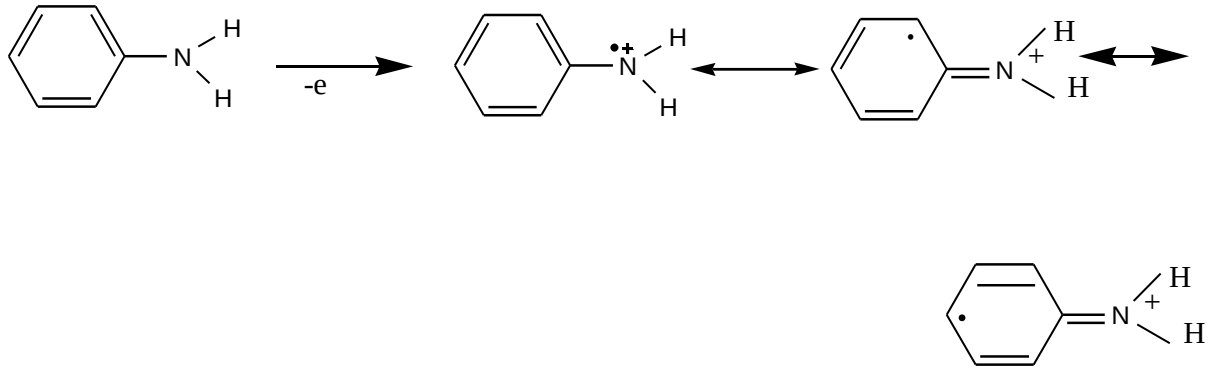
y=0 Bütünü oksitlenmiş (PERIGRANILINE)



Emeraldin Tuz (İletken Polianilin)

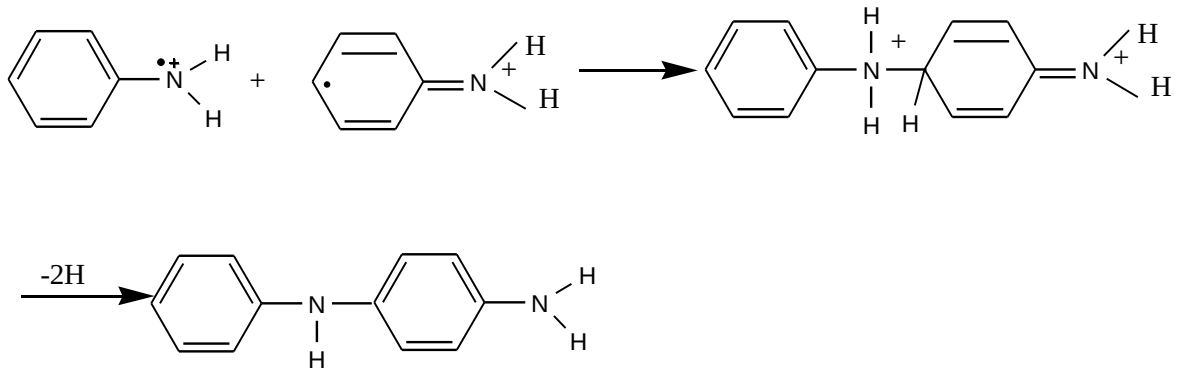
2. 8. Anilinin Oksitlenme Reaksiyon Basamakları

BAŞLAMA



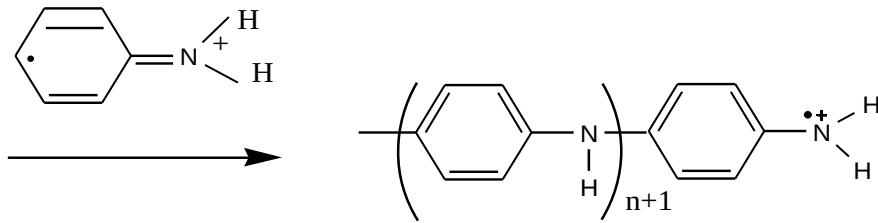
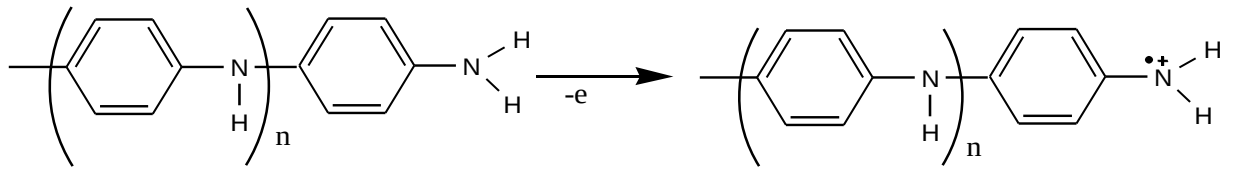
(10)

KAPLİNG



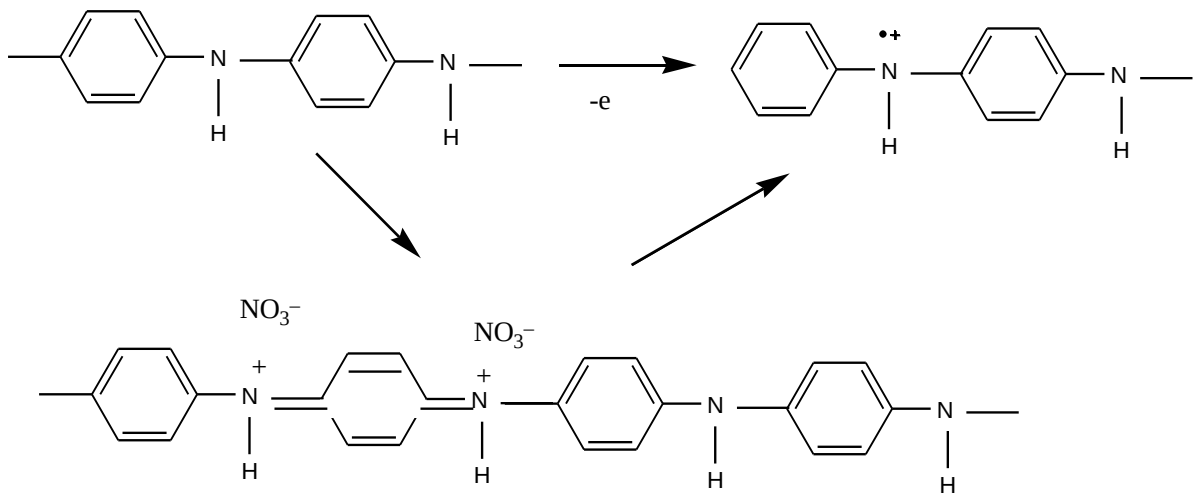
(11)

ZİNCİR BÜYÜMESİ



(12)

POLİMERİN DOPLANMASI



(13)

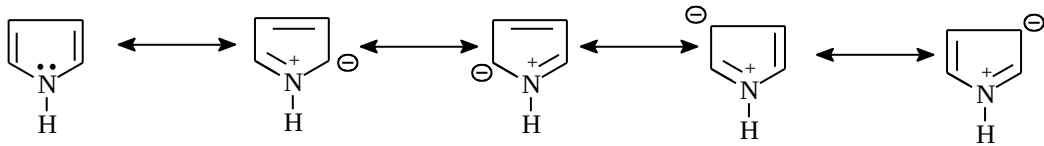
2. 9. Pirol

1834'te Runge ilk kez pirolün meydana gelişinin kozalak kemiği yağı ve protein destilasyonu ile olduğunu belirtti.

Pirolün kimyası ve türevlerine olan ilgi bir indol olan benzopirolün indigonun temel çekirdeğinin keşfedilmesiyle teşvik edilmiştir.

Pirol renksiz ve çoğunlukla kloroformu andıran bir kokuya sahip sıvıdır. Kaynama noktası 130°C ve yoğunluğu 0.948 g/ml 'dir. Pirol hava ile temasta koyulaşır, sonuçta koyu kahverengi bir reçine oluşturur ve mineral asit ile muamele edildiğinde hızla polimerleşen bir maddedir. Amonyak ile depolanarak saklanabilir.

(14)



Pirol planar yapıda bir aromatik bileşik olup rezonans enerjisi önceden termokimyasal tablodan hesaplanmıştır. ($24,5\text{ k.cal/mol}$)

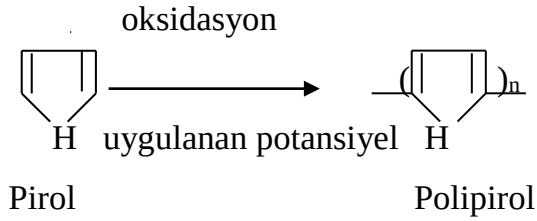
Pirol çoğu organik çözücünde çözünür olduğu halde suda az çözünürdür. (100gr. H_2O ' da 8 gr. 25°C ' de) Sulu alkalide çözünmezken , asitte polimerleşme ile yavaşça çözünür.

Pirol heterosiklik N'den dolayı çok zayıf da olsa bazik özellik gösterir. 1 konumundaki H proton alarak uzaklaşabilir. Böylece pirol zayıf asit karakteri de kazanır ve KOH ile karıştırıldığında alkali metal tuzları oluşur. Bu asitlik, pirilat anyonun Π elektron sisteminin oldukça kararlı olmasından kaynaklanır.

2. 9. 1. Polipirol

Pirolin oksidatif polimerizasyonu ilk olarak 1916 yılında hiçbir organik solventle çözünmeyen ve 'pirol siyahı' olarak anılan amorf siyah bir toz eldesiyle sonuçlanmıştır.

(15)



Bu polimer hiçbir ortamda çözünmediği için karakterizasyonu bilinen yöntemlerle yapılamamaktadır. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ise film eldesine izin verir. Polimer filmin ya da amorf polipirolin tozunun iletkenliği polimerizasyon ortamına , şartlara , dopand anyonuna v.b bağlıdır.

Poliasetilen en yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen havaya ve neme karşı kararlı olmadığından ticari bir polimer olarak ilk sırada yer almaz. Polipirol ve politiyofen çeşitli yollarla poliasetilenden ayrılır. Bunlar direkt olarak doplanmış halden sentezlenmiştir ve oldukça kararlıdır.

2. 9. 2. Çözeltideki Kimyasal Polimerizasyon

Polipiröl oluşturmanın başka bir yolu da pirölü kimyasal maddeler ve çözücülerle birleştirmek ve oluşan polipirölün partiküllerini çözeltiden süzmektir. Sonuçta ortaya çıkan bu toz daha sonra tabakalar halinde preslenebilir ve ortaya çıkan tabakalar genelde elektrokimyasal yöntemle elde edilen tabakalardan daha az iletkendirler. İř bu yöntemle devam ettikçe iletkenlikler artmakta ve çözücü seçimindeki değişimler önemli bir faktör olmaktadır.

Kimyasal polimerizasyonu solvent (sulu yada susuz olması), yükseltgen madde yani dopand etkisi , sıcaklık (sıcaklık artışı ile iletkenlik ters orantılı), zaman sürenin uzaması iletkenliği artırır.

Kimyasal polimerizasyonun uzun vadedeki geleceği büyük ölçekli polipirol üretiminin daha gerçekçi ve hızlı olmasından dolayı diğer yöntemlerle karşılaştırıldığı zaman daha iyi gözükmektedir. Bu yöntemin ve genelde iletken polimerlerin başarısının büyük kısmı polipirolün diğer polimerlerle birleştirilmesinden gelmektedir.

Eğer bu yapılabilirse, ürün yapmak için konvensiyonel plastik altyapı, mesela plastik enjeksiyon kalıplama kullanılabilir.

2. 9. 3. Pirolün Kimyasal Mekanizması

Polipirol filmleri amorfudur. Pirol birimleri çifti seçici değildir, çünkü pirol monomerinin baştaki oksidasyonu çok reaktif radikal katyon türünü oluşturur. Her ne kadar 2,5 bağlanması teorik olarak daha kolay olsa da elde edilen 2,3 bağlanması çok fazla enerji gerektirmez. Bu bağlanma şekli konjugasyonun lineer zincir düzenlenmesi şeklinde ideal halinden sapmasını ve bu yüzden de konjugasyon uzunluğunun azalarak elde edilen polimerin iletkenliğinin düşmesine neden olur. Anyon, filme negatif potansiyel uygulandığında polimer filminden çıkar (doplanmamış) böylece indirgeme nötral duruma kadar devam eder. Oksitlenmiş nötral film anyonlarına pozitif potansiyel uygulandığında yüklenir (doplanmış).

2. 9. 4. Polipirolün kullanıldığı alanlar

Polipirol (PPy) seçkin elektriksel özelliklere sahip yeni malzemeler sınıfından gelen polimerler arasında en çok ilgi çekenlerden birisidir. Bu özellikler polipirolün kapalı iletken bir polimer olmasından ve metallerin iletkenlik değerlerine yaklaşabilecek 1000 S/cm 'ye ulaşacak iletkenlikler gösterebilecek hale getirilmesinden kaynaklanmaktadır. Uygulamadaki birçok polipirol 1-100 S/cm aralığında değişen iletkenliklere sahiptirler. Son 20 yılda iletken polimerlerle ilgili çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Bunların arasında en çok ilgiyi polipirol çekmiştir.

Araştırmalar polipirolün nasıl üretilebileceğini ve polimerizasyon koşullarının sonuçta ortaya çıkan özellikleri nasıl etkileyebileceğini göstermektedir. Daha ileri safhalardaki araştırmalar polipirolün diğer polimerlerle birleştirilmesinin ve en yeni cihazlarda kullanımının yollarını araştırmaktadırlar. Polipirol öteki iletken polimerlere göre üzerinde yapılan araştırmalar bakımından daha popülerdir çünkü üretilmesi nispeten kolaydır ve kimyasal olarak stabildir. Polipirol çoğunlukla ya ince film yapımında kullanılan tek aşamalı bir elektro-oksidasyon işlemi ile veya daha az tercih edilen bir kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmaktadır. İlaveten, malzemenin hazırlanış koşullarının değiştirilmesi yoluyla n-tipi veya p-tipi iletken haline getirilebilmektedir.

Polipirolün elektriksel özelliklerini gösteren bir çok potansiyel uygulama mevcuttur ve bu sayı polipirol malzemesinin ve diğer " sentetik metallerin "

daha da geliştirilmesi ile artmaya devam edecektir. Elektrik uygulamalarında kullanılan geleneksel malzemeler (metaller ve silikon-bazlı yarı iletkenler) gelecekte yerlerini fiziksel özelliklerindeki özel avantajlar ve fiyat ve /veya üretim kolaylığı bakımından polimerlerle değiştirilebileceklerdir. İletken polimerler Lityum pillerde 25 yıldır artı-elektrod olarak kullanılmaktadır ve o zamandan beri diğer pillerin parçaların değiştirilmesi yolları sürekli hale gelmiştir. '96 Kasımında John Hophinks Üniversitesinden araştırmacılar CNN televizyonların ilgisini çeken ve Scientific Amerikan dergisinin Nisan '97 sayısında bir yazı ile tanıtılan ' Tamamen Plastik Pil ' yaptıklarını duymuşlardır. Pilde kullanılan plastiğin adı fluorophenylthiophene'dir ve sadece polipirol parçalardan yapılmış pillerden daha yüksek gerilimler üretebilmektedir.

Polipirol hali hazırda üretimde bulunan diğer polimere aşılama veya karıştırılma özelliklerine sahiptir. Plastik bezeller ve elektronik kaplamalar iletken polimerlerle karıştırılarak antistatik ve elektromagnetik koruma bilgisayar ve diğer bilimsel cihazlarda kendiliğinden sağlanabilir. Benzer şekilde, polipirol tekstil ürünlerde statik elektriğe duyarlı ortamlar için dokuma kumaş yapımına yardımcı olarak kullanılabilir. Daha şimdiden polipirol kullanılarak yapılmış yarı- iletken cihazlar mevcuttur. Son zamanlarda polipirol kullanılarak ideal alan-etki özellikleri sergileyen bir metal-oksit yarı iletken alan-etki transistörü (MOSFET) yapılmıştır. Bu cihazların ikisinde genelde tüm iletken polimerler için problem olan bir dezavantajları vardır. Bu elektriksel özelliklerinin zamanla azalması veya tutarlı olmaması ve sıcaklık ve benzeri ortam değişikliklerine duyarlı olmalarıdır. Uzun süre dayanabilir elektrokimyasal yapıma potansiyellerini tehlikeye atan aynı dezavantajlar bu malzemelerin gaz sensör veya aktivatörleri olarak kullanılma yolunu açmıştır.

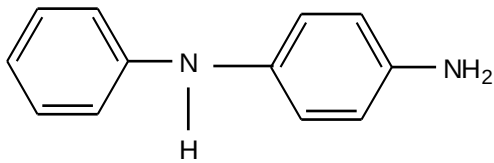
2. 10. Dimer (4-Aminodifenilamin)

1960'larda 4-Aminodifenilamin (4-ADPA)nin, anilinin asit ortamda platinyum elektrotlarla elektro kimyasal oksidasyonunda anahtar rol oynadığı Mohilner tarafından öne sürülmüştür [21]. Oksidasyon mekanizması head to tail olarak anılan iki anilin radikal katyonunun kaplingini içerir bu da 4ADPA'yı daha sonrada oligomerik büyümeyi verir. Bu hipotez birkaç yıl sonra Bacon ve adams tarafından doğrulanmıştır [22]. Bu kişiler anilinin oksidasyonu sırasında başlangıç basamağında

4ADPA'yı ana ürün olarak tanımlamışlardır. Bundan sonra birçok deneme 4ADPA'nın oksidasyonundan anilinin anodik polimerizasyonunun mekanizmasını doğrulamak için yapıldı [23, 24]. Anilin dimerinin sulu [25] ve susuz [26] ortamda elektrokimyasal oksidasyonunda düzenli polianilin zinciri elde etmek hedeflenerek çalışıldı. Kitani [25] güçlü asit ortamda 4ADPA'nın oksidasyonu ile elde edilen polimerin iletkenliğinin polianilinden düşük olduğunu buldu. Anilinin oksidasyonu ile ilk dimerleşme ürünü eldesi reaksiyonun yavaş basamağıdır. Wei [27] daha fazla uniform polianilin film hazırlayabilmek için güçlü asit ortamda anilin varlığında 4ADPA'nın elektrokimyasal oksidasyonunu önermiştir [28]. Küçük bir parça 4ADPA'nın anilin polimerizasyon ortamına ilavesiyle polimerizasyon hızı artmıştır. Ayrıca polimerin büyümesi için gerekli olan anodik potansiyel limidi azaltmıştır. Önceki çalışmalarda 4ADPA'nın fosfat tampon çözeltide pH 5'te elektrokimyasal oksidasyonu ile polimerik ürün verimi alınamamıştır (en azından zaman ölçüsü kullanılarak) [29]. Ayrıca dimerin oksidasyon potansiyeli, potansiyometrik titrasyonla brom, iyodin, askorbik asit, $K_3Fe(CN)_6$, $Ce(SO_4)_2$ ile ölçülmüştür [30]. Dimer oksidasyon potansiyeli anilinkinden daha düşüktür. Bu nedenle aynı konsantrasyon aynı şartlarda daha yüksek verimle dimerin polimeri elde edilmiştir.

Dimerler kauçuk sektöründe antioksidan ve stabilizatör olarak kullanılmaktadırlar [31-32] Ayrıca dimerin iletkenliği 10^{-4} civarında olduğu için organik iletken maddeler olarak adlandırılırlar [33].

Yapısı



3. DENEYSEL KISIM

3. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Acetonitril (ACN) :Merck

Seryum amonyum nitrat : Merck

Silikon tegomer (2120):T. H. Goldschimit

4 ADPA :Aldrich

Anilin :Aldrich

H₂SO₄ :Merck

3. 2. KULLANILAN TEKNİKLER VE ALETLER

3.2.1 FT- IR Spektrometresi

Ürünlerin FT-IR spektrumları, KBr disk kullanılarak, Jasco FT-IR – 5300 model cihazda kaydedilmiştir.

3. 2. 2. DSC Termogramları

DSC termogramları için Perkin – Elmer DSC-6 cihazı kullanılmıştır. Isıtma, azot atmosferi altında 10 °C/dakika hızla gerçekleştirilmiştir.

3.2. 3. NMR Spektrofotometresi

Ürünlerin ¹H- NMR spektrumları, Bruker (250 MHz) cihazda, DMSO-d₆ kullanılarak alınmıştır.

3. 3. 4-ADPA' nın CAN ile Homopolimer Sentezi

CAN ve 4-ADPA ACN'de ayrı ayrı çözülüp bir damlatma hunisi ile 4ADPA çözeltisi üzerine CAN çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilir. Bu arada 50 µl H₂SO₄ reaksiyon kabına damla damla ilave edilir. CAN çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda çökelti gözlenir. Renk mavi –yeşil den siyaha döner. 2 saat sonra polimer süzülür ve taze ACN'le yıkanır, sonra 60°C da kurutularak tartımı alınır.

Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Toplam çözelti konsantrasyonu 40 ml. CAN konsantrasyonu değiştirilerek farklı iletkenlik ve çözünürlük değerlerine sahip polimerler sentezlenmiştir. Tablo 4.1 bu değerler verilmiştir.

3.4 4ADPA'nın CAN ve Pirol ile Kopolimerinin Sentezi

CAN ve 4-ADPA-Pirol ACN'de ayrı ayrı çözülüp bir damlatma hunisi ile 4ADPA-pirol çözeltisi üzerine CAN çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilir. Bu arada 50 µl H₂SO₄ reaksiyon kabına damla damla ilave edilir. CAN çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda çökelti gözlenir. Renk mavi –yeşil den siyaha döner. 2 saat sonra polimer süzülür ve taze ACN'le yıkanır, sonra 60°C da kurutularak tartımı alınır. Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Toplam çözelti konsantrasyonu 40 ml. Konsantrasyon değerleri tablo 4. 2.'de verilmiştir.

3.5 4ADPA'nın CAN ve Tegomer ile kopolimerinin sentezi

CAN ve 4-ADPA-Tegomer ACN'de ayrı ayrı çözülüp bir damlatma hunisi ile 4ADPA-tegomer çözeltisi üzerine CAN çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilir. Bu arada 50 µl H₂SO₄ reaksiyon kabına damla damla ilave edilir. CAN çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda çökelti gözlenir. Renk mavi –yeşil den siyaha döner. 2 saat sonra polimer süzülür ve taze ACN'le yıkanır, sonra 60°C da kurutularak tartımı alınır.

Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Toplam çözelti konsantrasyonu 40 ml. Konsantrasyon değerleri tablo 4. 3.'de verilmiştir.

3.6 4- ADPA'nın CAN, Pirol, Tegomer ile kopolimerizasyonu

CAN ve 4-ADPA-Pirol – tegomer ACN'de ayrı ayrı çözülüp bir damlatma hunisi ile 4ADPA-Pirol – tegomer çözeltisi üzerine CAN çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilir. Bu arada 50 µl H₂SO₄ reaksiyon kabına damla damla ilave edilir. CAN çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda çökelti gözlenir. Renk mavi –yeşil den siyaha döner. 2 saat sonra polimer süzülür ve taze ACN'le yıkanır, sonra 60°C da kurutularak tartımı alınır.

Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Toplam çözelti konsantrasyonu 40 ml. Konsantrasyon değerleri tablo 4. 4.'de verilmiştir

3.7. Anilinin CAN ile homopolimeri

CAN ve anilin ACN'de ayrı ayrı çözülüp bir damlatma hunisi ile anilin çözeltisi üzerine CAN çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilir. Bu arada 50 µl H₂SO₄ reaksiyon kabına damla damla ilave edilir. CAN çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda çökelti gözlenir. Renk mavi –yeşil den siyaha döner. 2 saat sonra polimer süzülür ve taze ACN'le yıkanır, sonra 60°C da kurutularak tartımı alınır.

Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Toplam çözelti konsantrasyonu 40 ml. Konsantrasyon değerleri tablo 4. 5.'de verilmiştir.

3. 8. Anilinin CAN, Pirol, Tegomer ile kopolimeri

CAN ve anilin –tegomer-pirol ACN'de ayrı ayrı çözülüp bir damlatma hunisi ile reaksiyon karışımı üzerine CAN çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilir. Bu arada 50 µl H₂SO₄ reaksiyon kabına damla damla ilave edilir. CAN çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda çökelti gözlenir. Renk mavi –yeşil den siyaha döner. 2 saat sonra polimer süzülür ve taze ACN'le yıkanır, sonra 60°C da kurutularak tartımı alınır.

Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Toplam çözelti konsantrasyonu 40 ml. Konsantrasyon değerleri tablo 4. 6.'de verilmiştir

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 4ADPA'nın homopolimeri, pirol ve tegomer ile ayrı ayrı ve ikisi ile birarada kopolimerleri sentezlenmiştir. Pirol ve tegomer ilavesinin iletkenliğe ve çözünürlüğe etkisi incelenmiştir. Bu sentez CAN varlığında kimyasal polimerizasyon ile gerçekleştirilmiştir.

Polianilin en iyi iletken hali doplanmış olan emeraldin tuz formu olduğundan ve bundan daha fazla oksitlendiğinde iletkenliği azaldığı için optimum iletkenliği yakalamak adına bu deneyler sırasında Ce(IV) konsantrasyonları değiştirilerek iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Ce(IV) oksidant olarak kullanılırken, H₂SO₄ dopant olarak kullanılmıştır.

Aynı şekilde 4ADPA'nın yerine anilin kullanılmıştır. Anilinde kendisi ile homopolimeri, pirol ve tegomer ile birlikte kopolimeri sentezlenmiştir. Pirol ve tegomer ilavesinin iletkenliğe ve çözünürlüğe etkisi incelenmiştir. Ce(IV) konsantrasyonları değiştirilmiş iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Ce(IV) oksidant olarak kullanılırken, H₂SO₄ dopant olarak kullanılmıştır.

Ayrıca dimerleşme anilinin polimerleşme reaksiyonunda yavaş basamağı oluşturduğu için başlangıç maddesi olarak dimer yani 4ADPA kullanılarak reaksiyon hızlandırılmıştır. Elde edilen maddelerin yapıları NMR, DSC, FT-IR spektrofotometreleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1 4ADPA' nın homopolimerinin incelenmesi

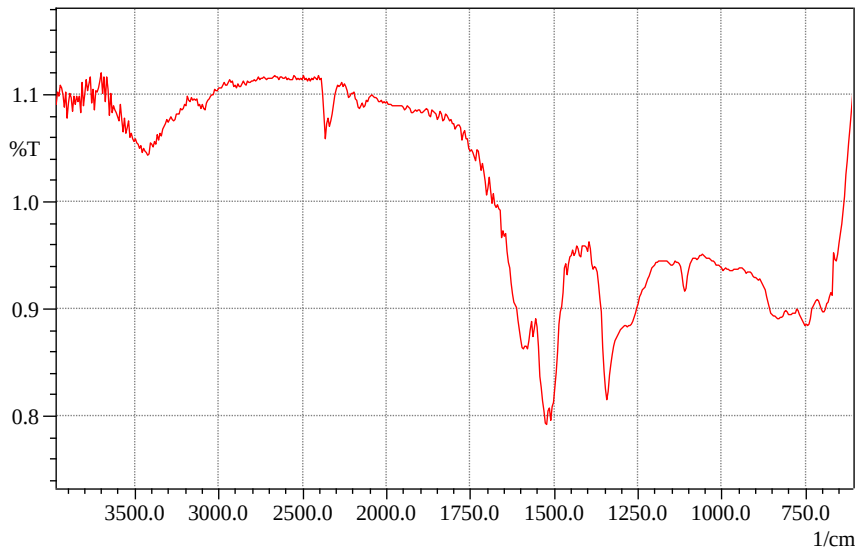
Tablo 4. 1. 4ADPA homopolimerinin iletkenlik, verim ve çözünürlük değerlerine CAN konsantrasyonunun etkisi

Polymer No	[Dimer]	[CAN]	İletkenlik S/cm	Çözünürlük (DMSO)	Verim %
1	0,07	0,15	1	S	32
4	0,07	0,25	2.10^{-3}	S	53
4*	0,07	0,25	94	S	46
5	0,07	0,50	30	S	64
6	0,07	0,075	2.10^{-2}	S	22
5*	0,07	0,50	4.10^{-3}	S	73
1*	0,07	0,15	1.10^{-4}	S	40
10	0,07	0,75	4.10^{-4}	S	85

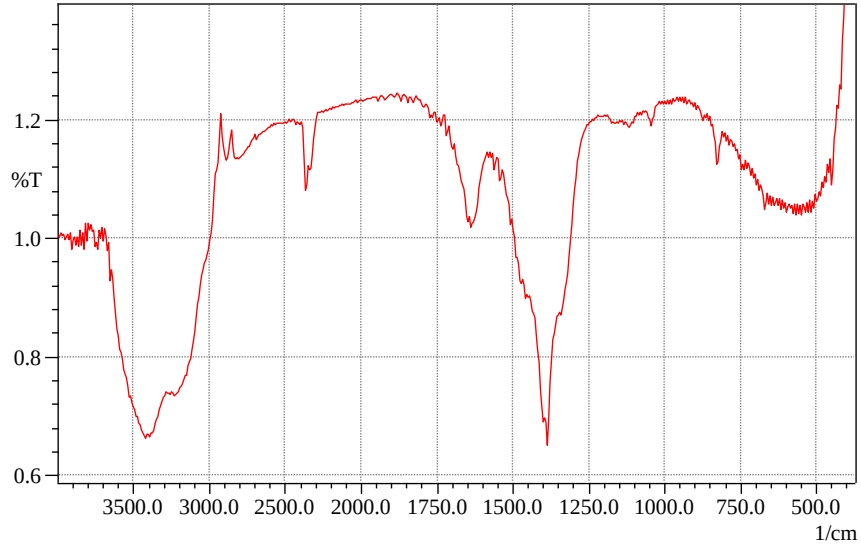
50 µl H₂SO₄ ile doplandı.

(S: Çözünür)

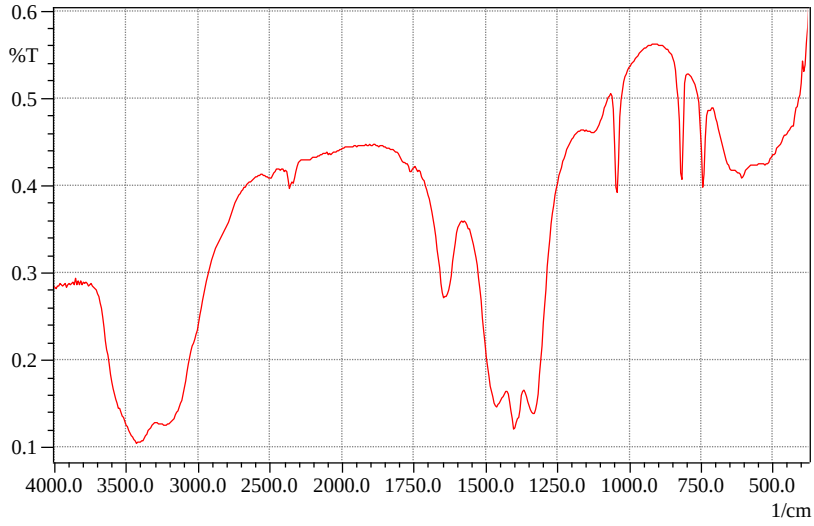
Burda Ce(IV) konsantrasyonları 0.75 ile 0.075 arasındaki miktarlarda değiştirilerek homopolimerler elde edilmiştir. 0.25 konsantrasyonunda en yüksek iletkenlik elde edilirken 0.15 ve 0.75 de en düşük iletkenlikler elde edilmiştir. 4* no'lu deney Ce(IV)'ün damla damla değil birden verilmesiyle elde edildiği için iletkenliği diğer deneylere göre iyi olan 1 ve 5 no'lu deneylere de aynı prosedür uygulanmış fakat aynı sonuç alınamamıştır. Polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1. 1 no'lu polimerin FT-IR spektrumu.

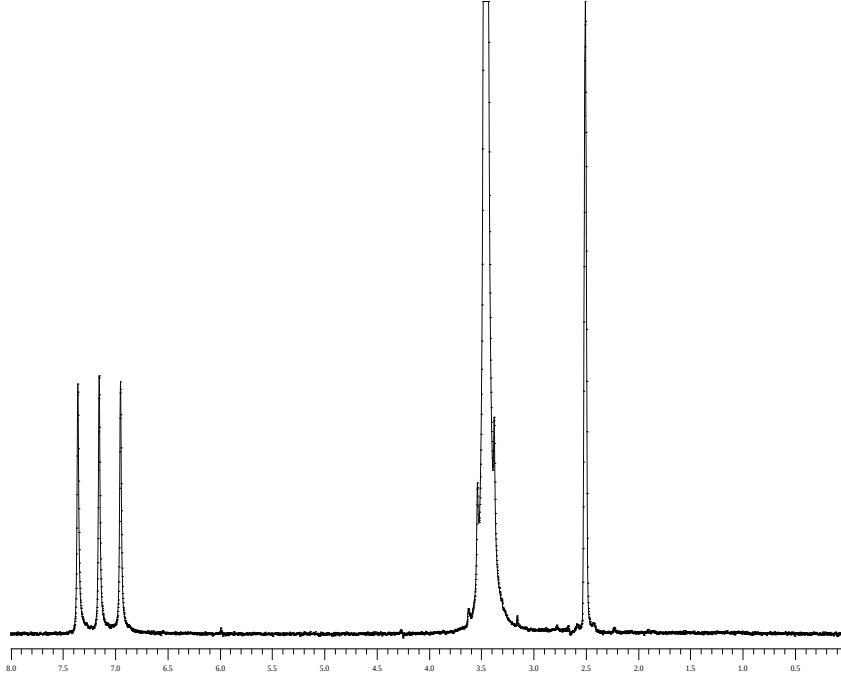


Şekil 4.2. 4 no'lu polimerin FT-IR spektrumu.

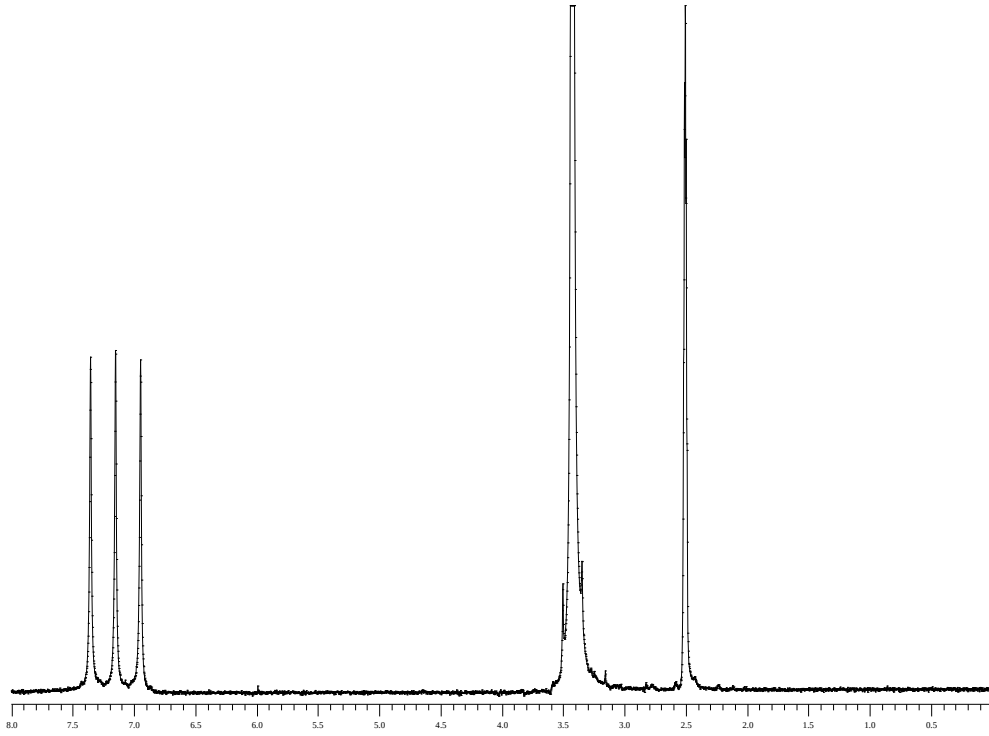


Şekil 4.3. 5 no'lu polimerlerin FT-IR spektrumlarıdır.

1380 ile 1400 arasında $C=N^+$ 'e ait pik, 3500'de NH piki, 1600'de C-C piki, 1384'de NO_3 piki bulunmaktadır.

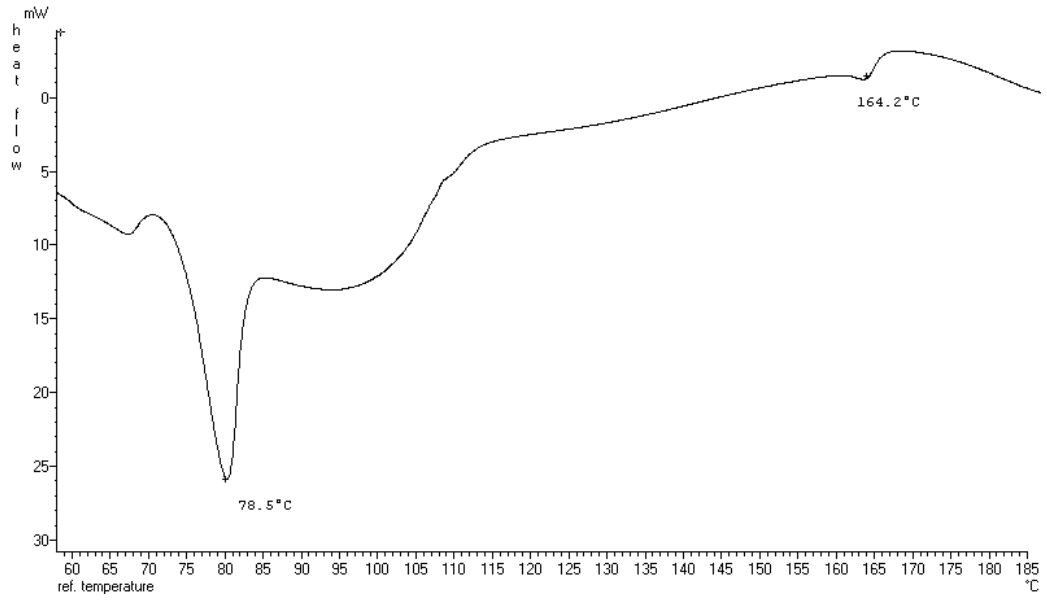


Şekil 4.4. 4 no'lu polimerin ^1H – NMR Spektrumu.

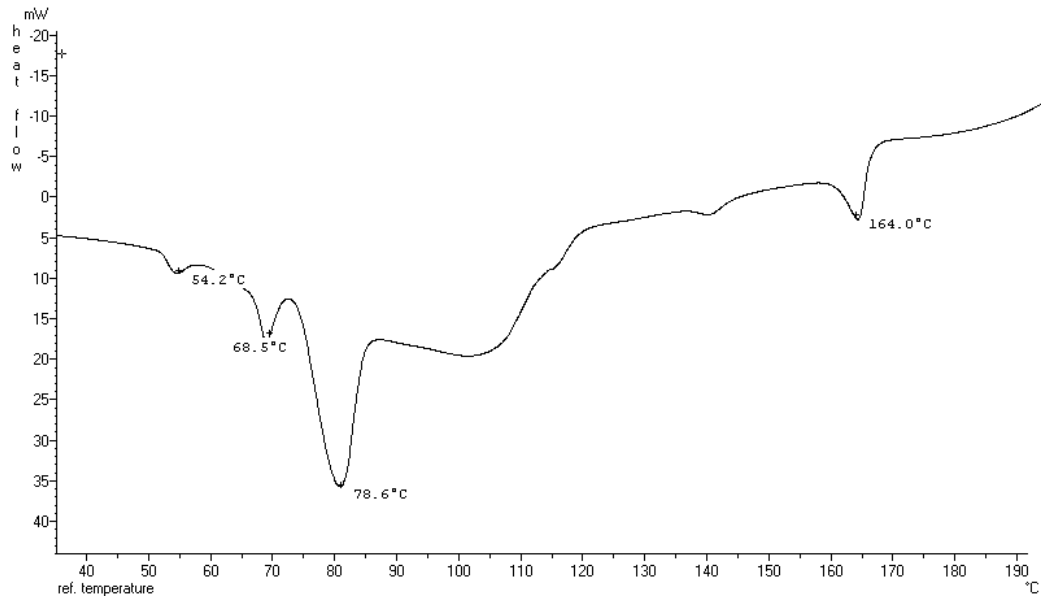


Şekil 4.5. 4*no'lu polimerin ^1H – NMR Spektrumu

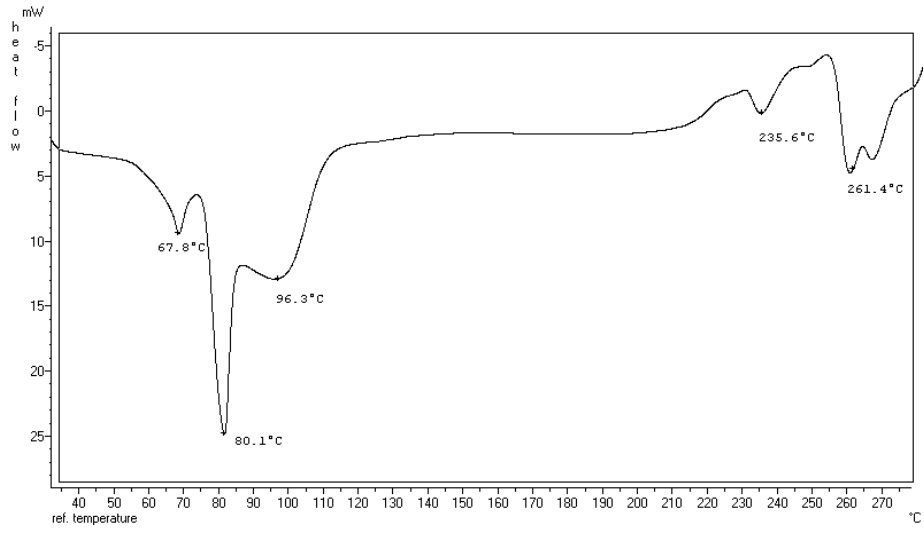
7-8 ppm arası aromatik –CH proronlarına ait, 3.5ppm'de DMSO- d_6 'nın piki, 2-3 ppm arası NH piki bulunmaktadır.



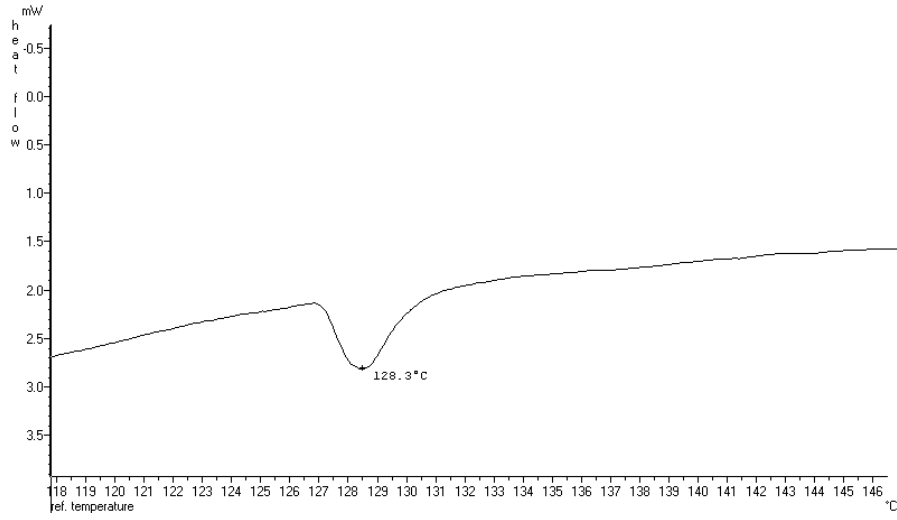
Şekil 4. 6. 4 no'lu polimerin DSC Termogramı



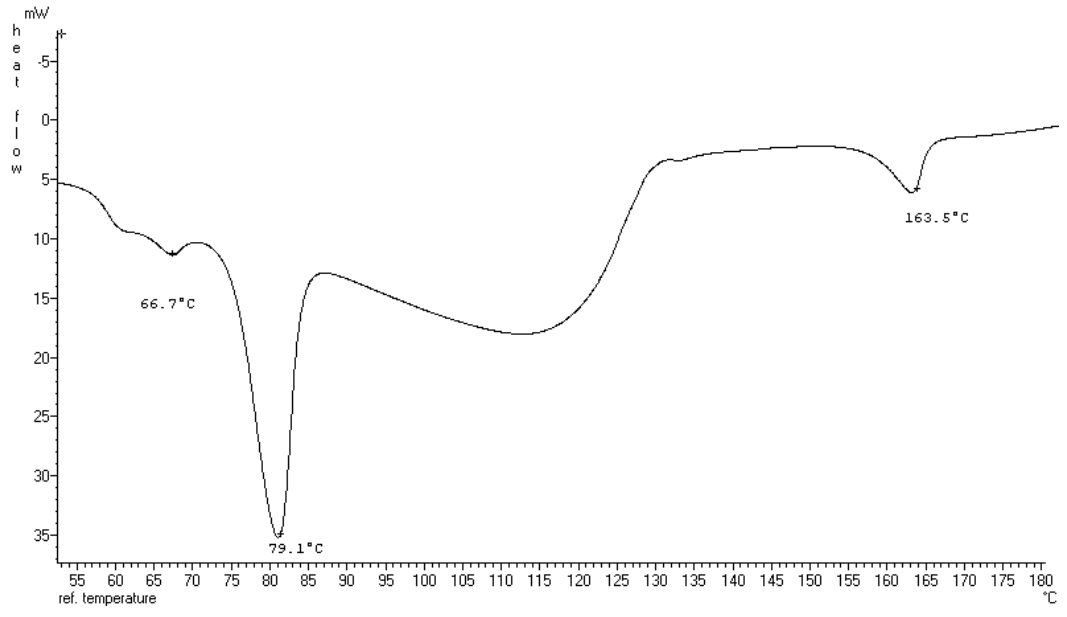
Şekil 4. 7. 4* no'lu polimerin DSC Termogramı



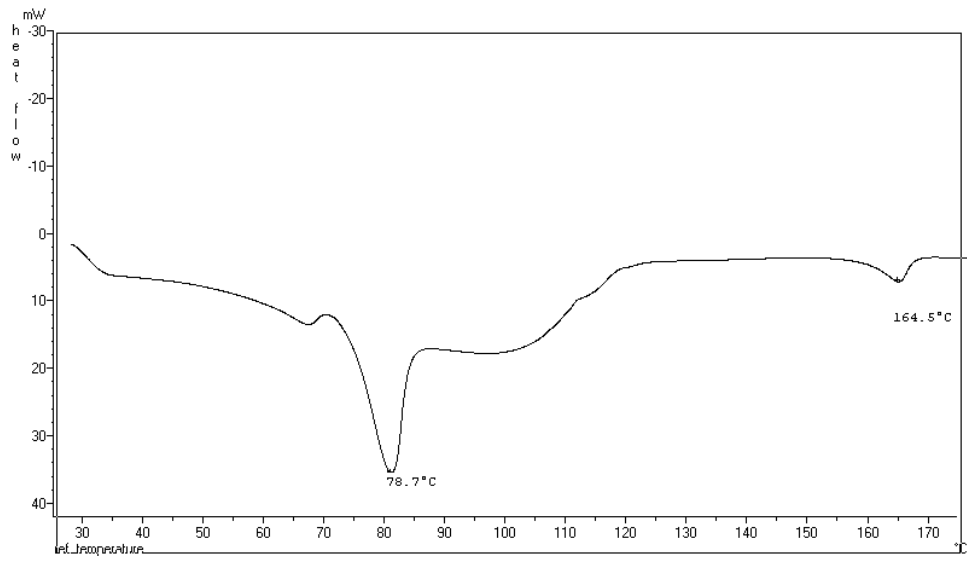
Şekil 4. 8. 5 no'lu polimerin DSC Termogramı



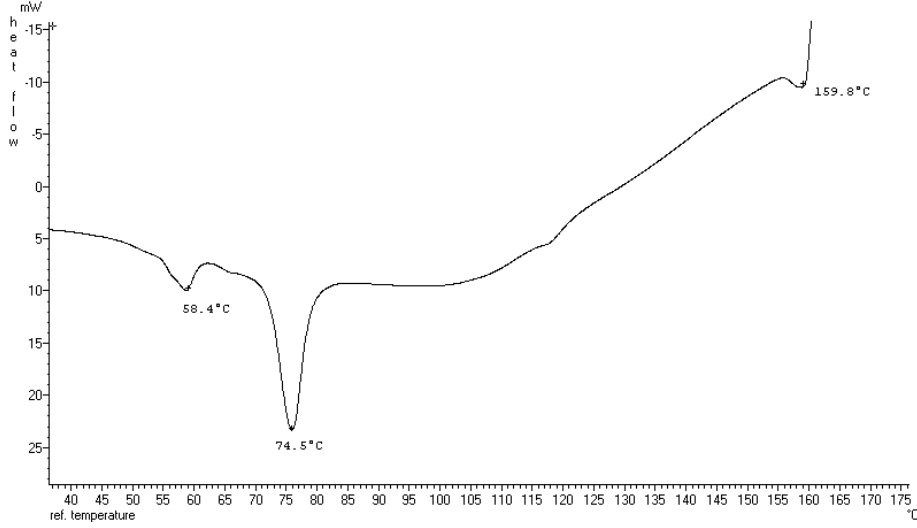
Şekil 4. 9. 6 no'lu polimerin DSC Termogramı



Şekil 4. 10. 5* no'lu polimerin DSC Termogramı



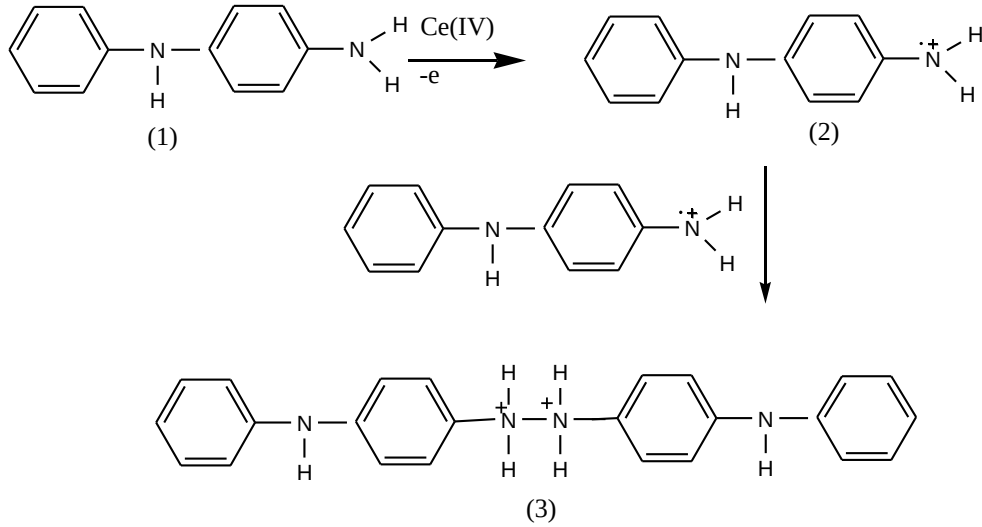
Şekil 4. 11. 10 no'lu polimerin DSC Termogramı

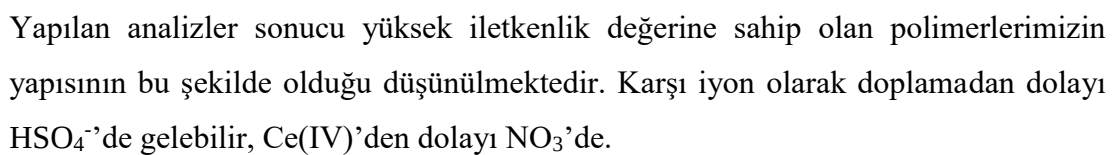
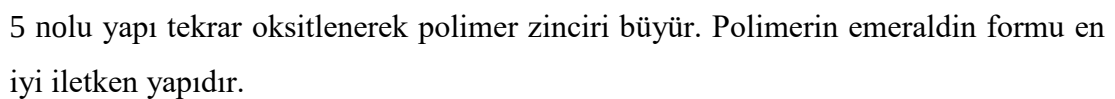


Şekil 4. 12. 1* no'lu polimerin DSC Termogramı

4. 1. 1. Reaksiyon Mekanizması

4-ADPA'nın Ce(IV) ile reaksiyon basamakları aşağıdaki gibi gösterilebilir. İlk önce Ce(IV) 4-ADPA'nın uç azot atomundan bir elektron alır ve (2) nolu katyon radikal meydana gelir. Sonra ortamdaki başka katyon radikal ile birleşip (3) nolu Head to head yapısına benzer tetramer gibi görünen dimerin dimeri oluşabilir. Ayrıca Ce(IV) ile ADPA'dan 4 nolu yapıda oluşabilir ve bu dimer para pozisyonuna veya (3) nolu yapının para pozisyonuna bağlanabilir. Bu şekilde büyüyen polimer zinciri elde edilir.

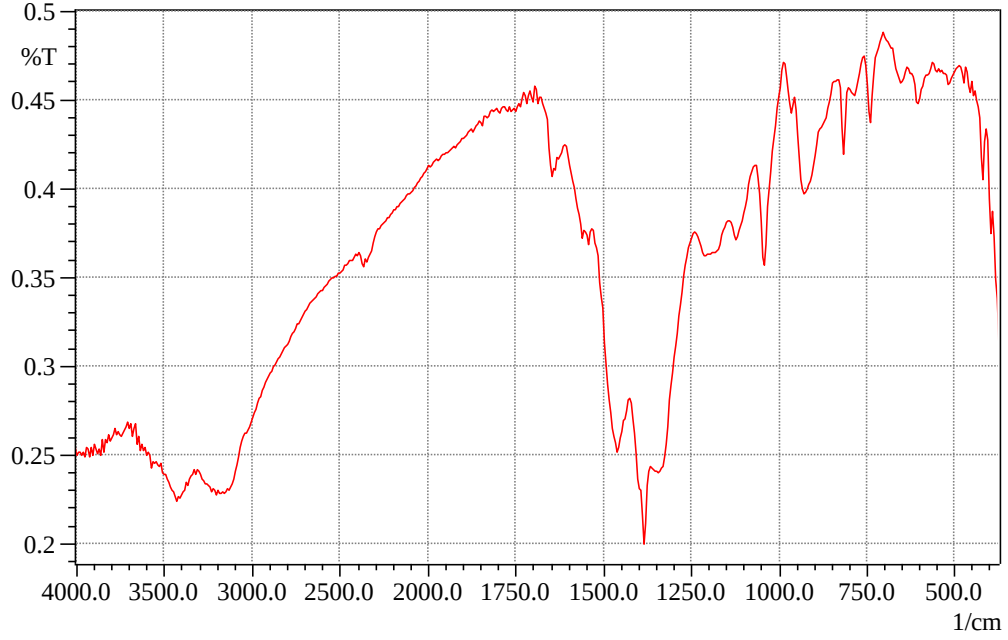




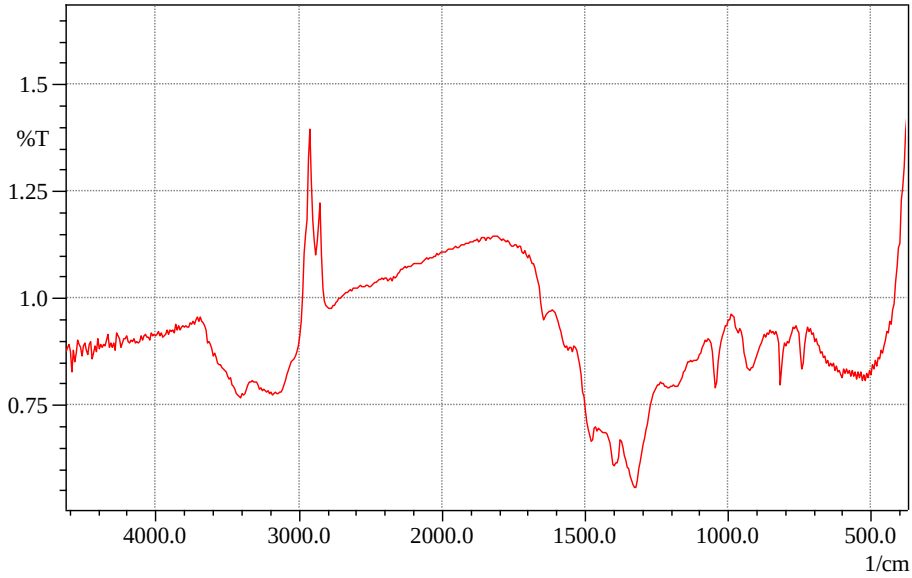
Tablo 4. 2. 4ADPA ve pirol kopolimeri

(hsl: sıcakta çözünür)

4ADPA'nın yüksek iletkenlik veren Ce(IV) konsantrasyonlarında çalışılmış fakat o deneme kadar 3 no'lu deneyde yüksek iletkenlik elde edilememiştir. Bununla beraber pirol ilavesi çözünürlüğü düşürmüştür.

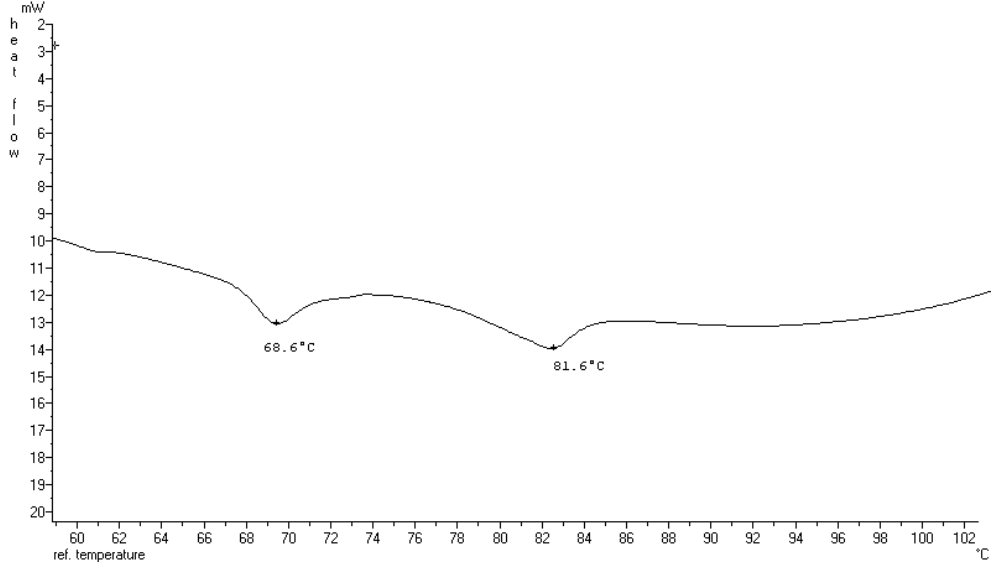


Şekil 4. 13. 2 no'lu polimerin FT-IR spektrumu.

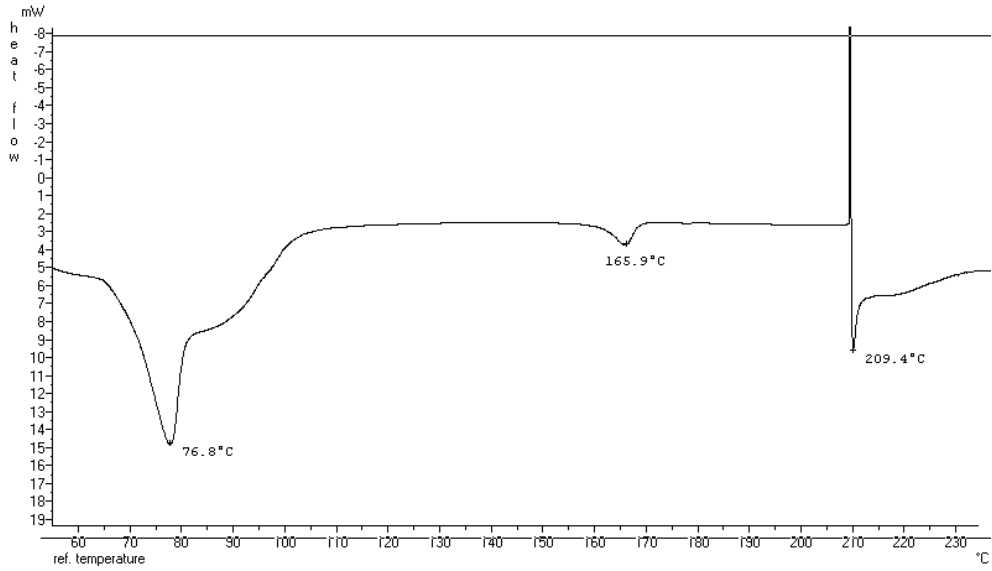


Şekil 4. 14. 3 no'lu polimerin FT-IR spektrumu.

1380 ile 1400 arasında $C=N^+$ 'e ait pik, 3500'de NH piki, 1600'de C-C piki, 1384'de NO_3 piki bulunmaktadır.



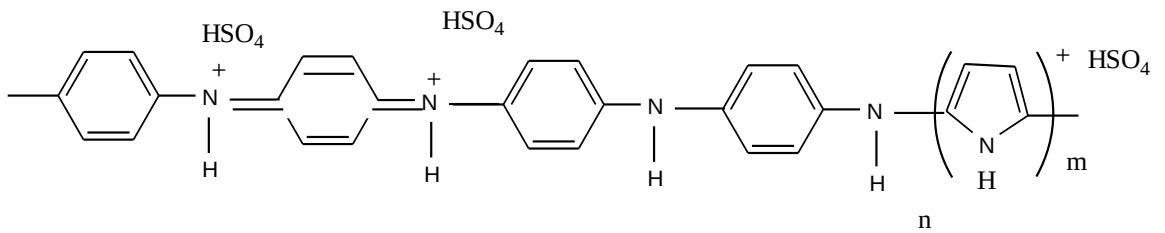
Şekil 4. 15. 2 no'lu polimerin DSC termogramı.



Şekil 4. 16. 3 no'lu polimerin DSC termogramı.

Yapılan analizler sonucu 4ADPA ile pirolün kopolimerinin yapısının bu şekilde olduğu düşünülmektedir.

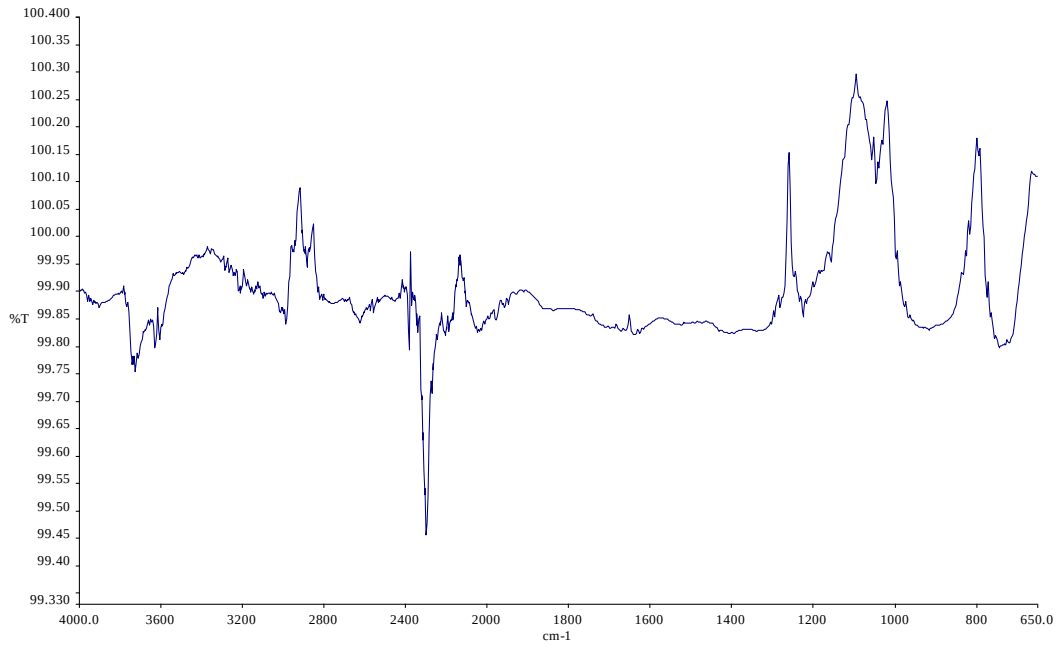
4. 3. 4ADPA ile tegomerin kopolimerizasyonunun incelenmesi



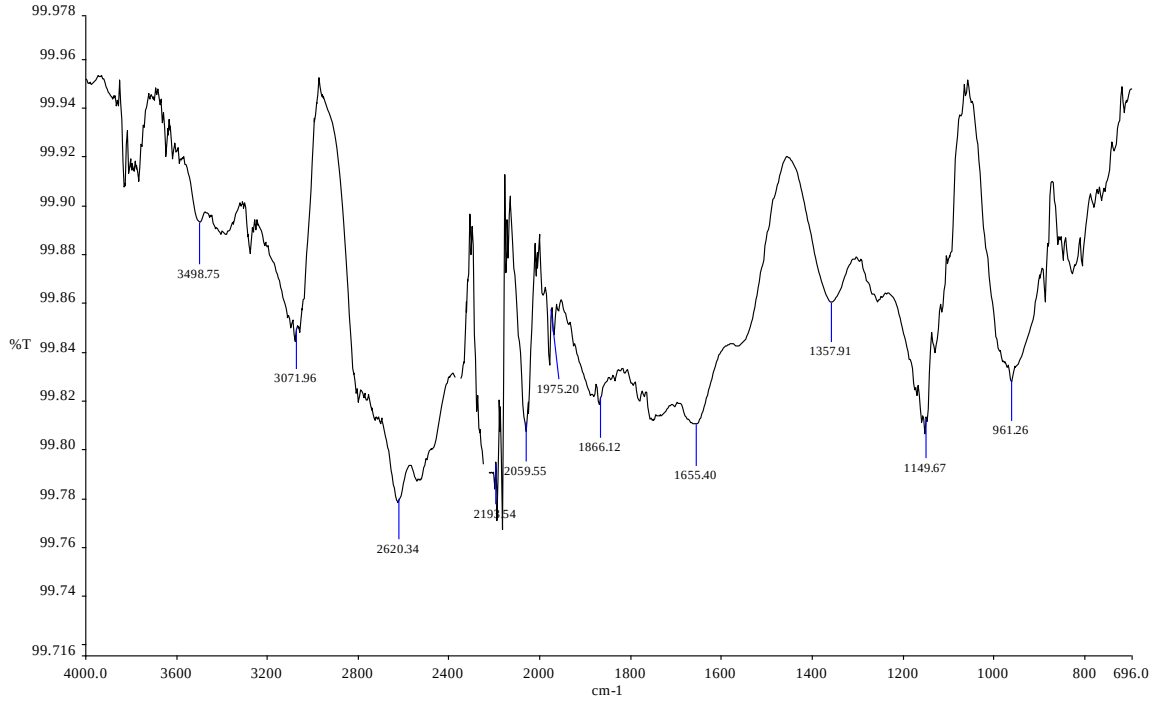
Tablo 4. 3. 4ADPA ile tegomerin kopolimerizasyonu

Polimer	[Dimer]	[Tegomer]	[CAN]	İletkenlik s/cm	DMSO	Verim %
9	0,07	0,00344	0,50	3.10^{-4}	s	71
11	0,07	0,00344	0,075	5.10^{-2}	s	63

Pirol yerine tegomer kullanılınca polimer çözünür hale gelmiş fakat iletkenlik yükselmemiştir.

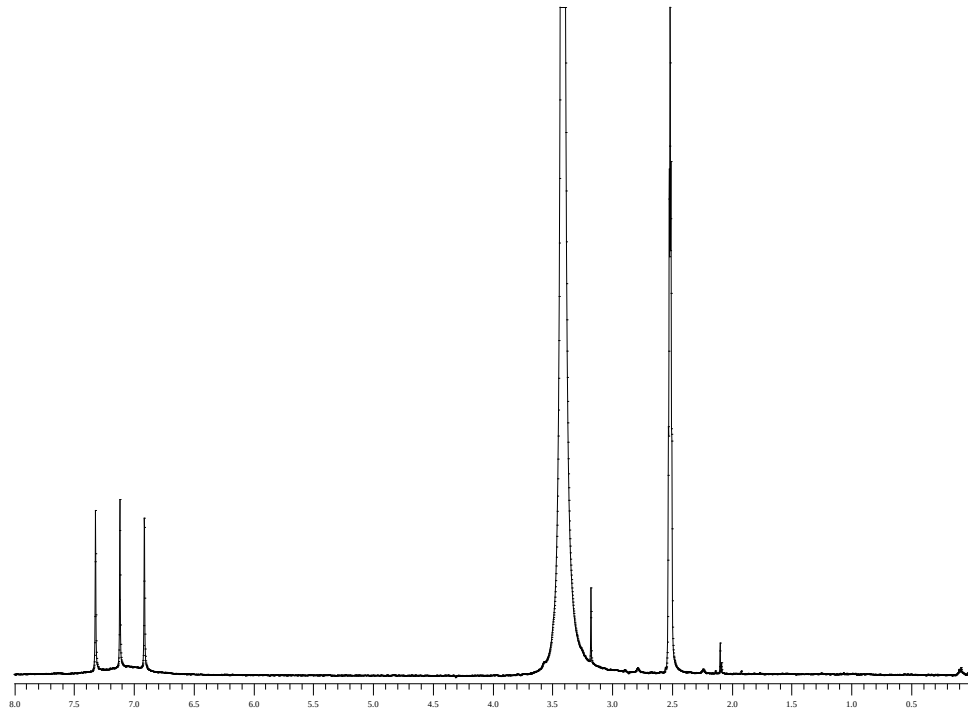


Şekil 4. 17. 9 no'lu polimerin FT-IR Spektrumu



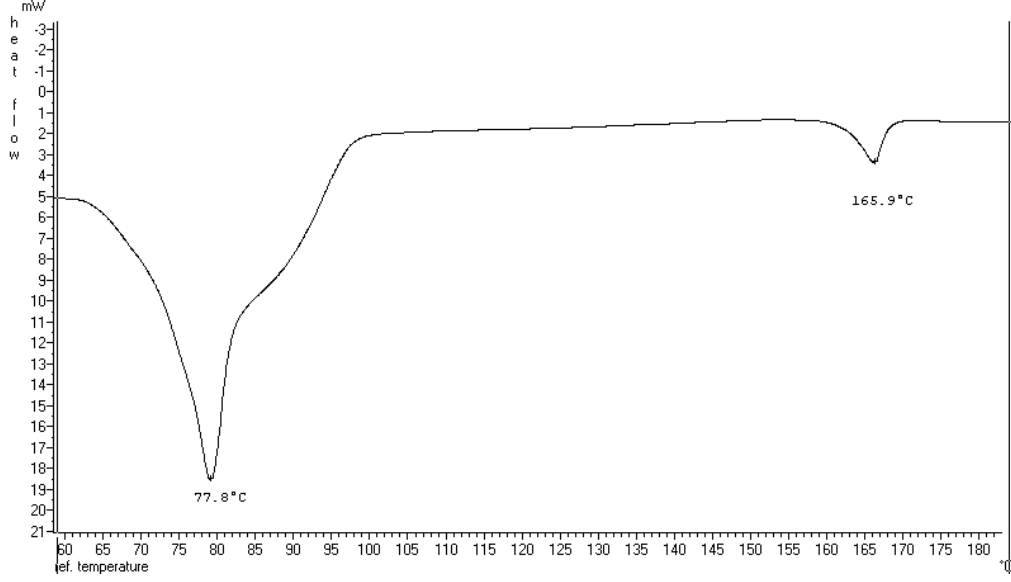
Şekil 4. 18. 11 no'lu polimerin FT-IR Spektrumu

600 –910 arasında NH piki, 720-850 arasında silikon piki bulunmaktadır.

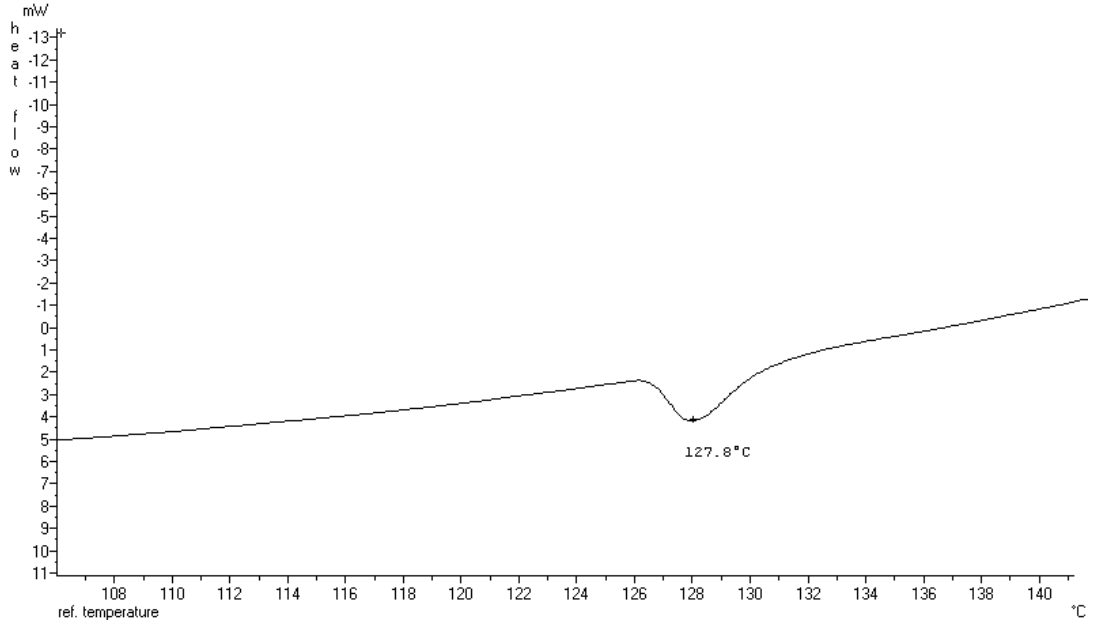


Şekil 4. 19. 11 no'lu polimerin ¹H – NMR Spektrumu.

7-8 ppm arası aromatik –CH proronlarına ait, 3.5ppm’de DMSO-d₆’nın piki, 2-3 ppm arası NH piki bulunmaktadır, 2ppm’deki çok küçük pikler ise silikon tegomerden ileri gelmektedir.



Şekil 4. 20. 9 no’lu polimerin DSC Termogramı.

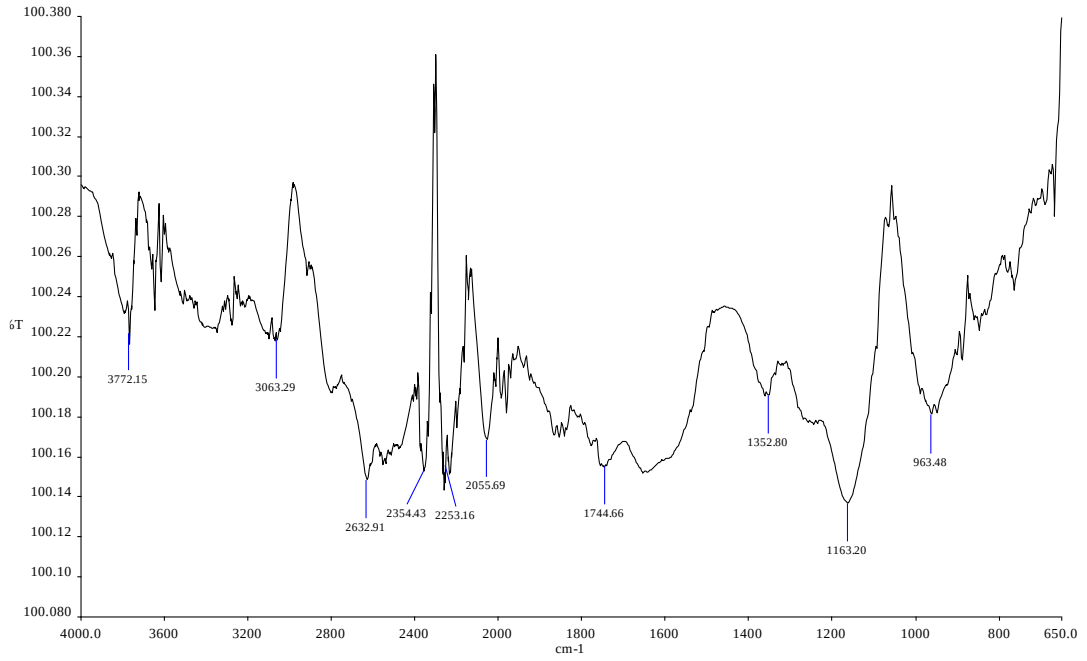


Şekil 4. 21. 11no’lu polimerin DSC Termogramı.

4.4. 4 ADPA ile tegomer vepirolün kopolimerizasyonun incelenmesi

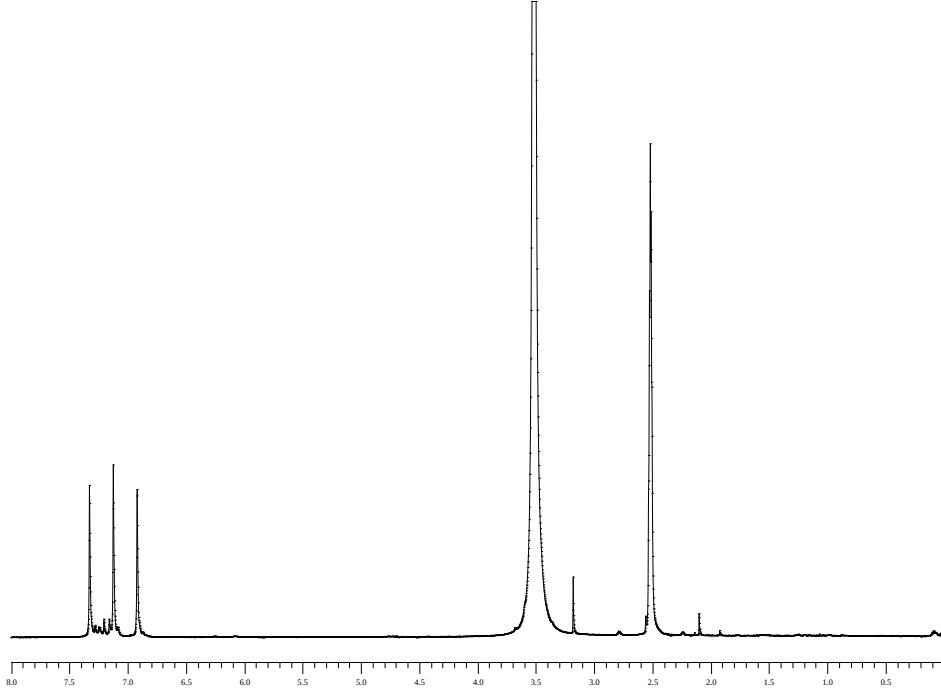
Tablo 4.4. ADPA ile tegomer ve pirolün kopolimerizasyonu

Polimer	[Dimer]	[Tegomer]	[Pirol]	[CAN]	İletkenlik s/cm	DMSO	Verim %
12	0,07	0,00344	0,47	0,075	3.10^{-3}	s	56



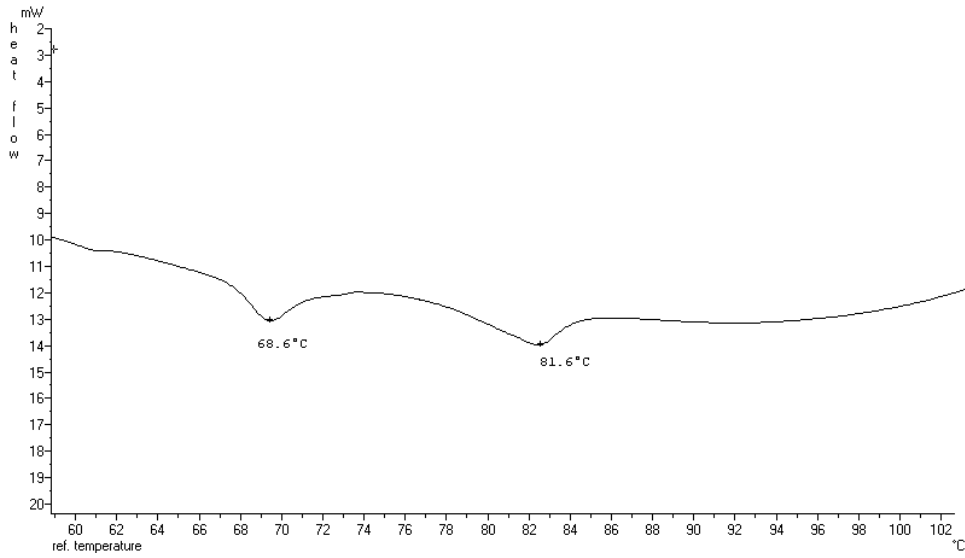
Şekil 4. 22. 12 no'lu polimerin FT-IR Spektrumu

600 –910 arasında NH piki, 720-850 arasında silikon piki, 1380-1400 arasında $C=N^+$ piki bulunmaktadır.

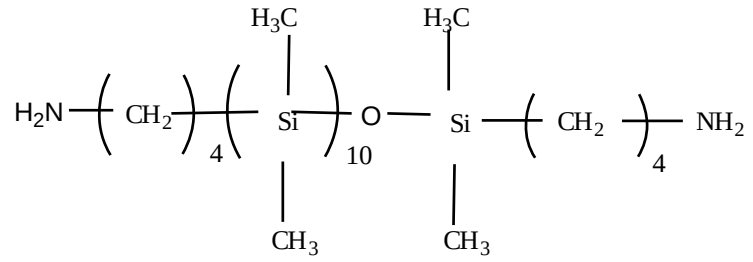
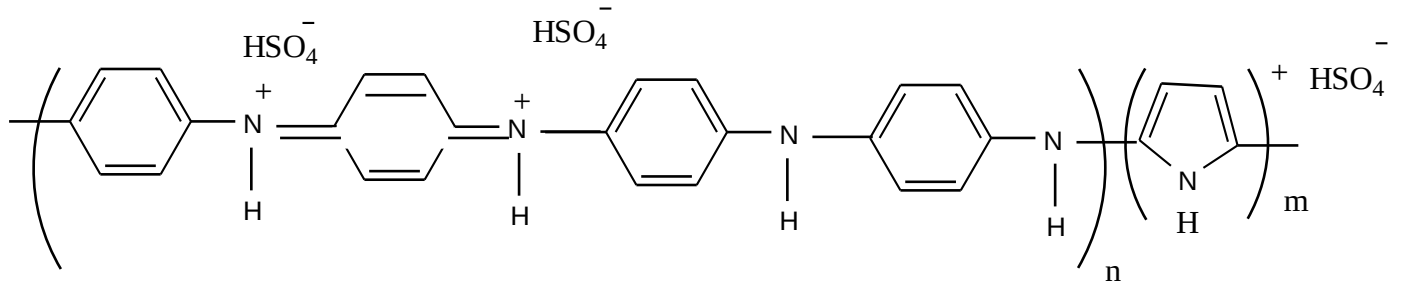


Şekil 4. 23. 12 no'lu polimerin ^1H – NMR Spektrumu.

7-8 ppm arası aromatik –CH proronlarına ait, 3.5ppm'de DMSO-d₆'nın piki, 2-3 ppm arası NH piki bulunmaktadır, 2ppm'deki çok küçük pikler ise silikon tegomerden ileri gelmektedir.



Şekil 4. 24. 12 no'lu deneyin DSC Termogramı



Tegomer 2120

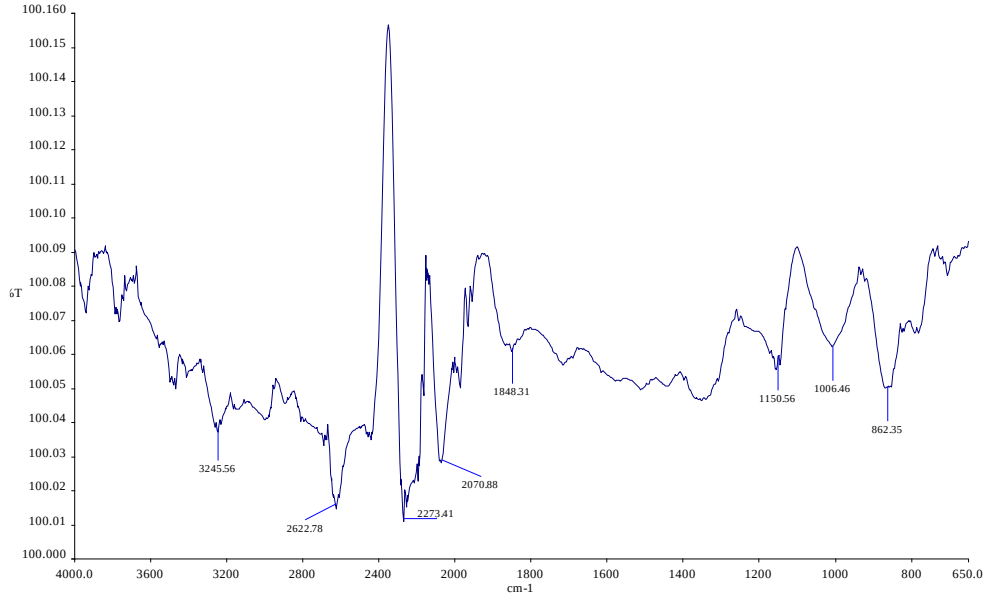
Tegomer, dimere N-N kapling ile ya da pirolün açık ucundan bağlanabilir.

4. 5. Anilinin homopolimerinin incelenmesi

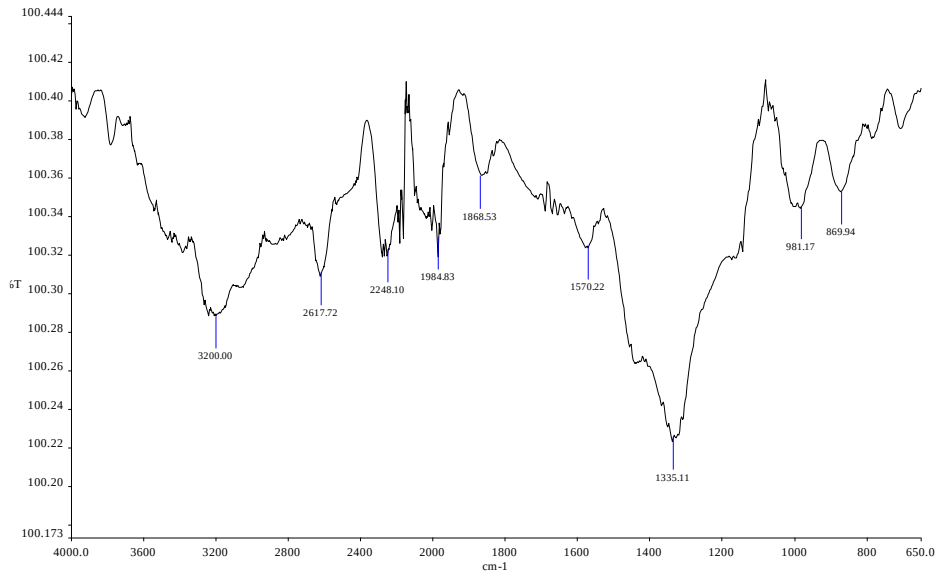
Tablo 4.5. Anilinin homopolimeri

Polimer	[Anilin]	[CAN]	İletkenlik s/cm	Çözünürlük DMSO	Verim %
14	0,1	0,1	5.10^{-4}	hs	64
15	0,1	0,1	4.10^{-4}	s	53

14 no'lu polimerde H_2SO_4 , Ce(IV) verilmeden önce reaksiyon ortamına ilave edildi.15 no'lu polimerde ise H_2SO_4 , Ce(IV) verildikten sonra ilave edildi bu değişim iletkenliği etkilemedi.

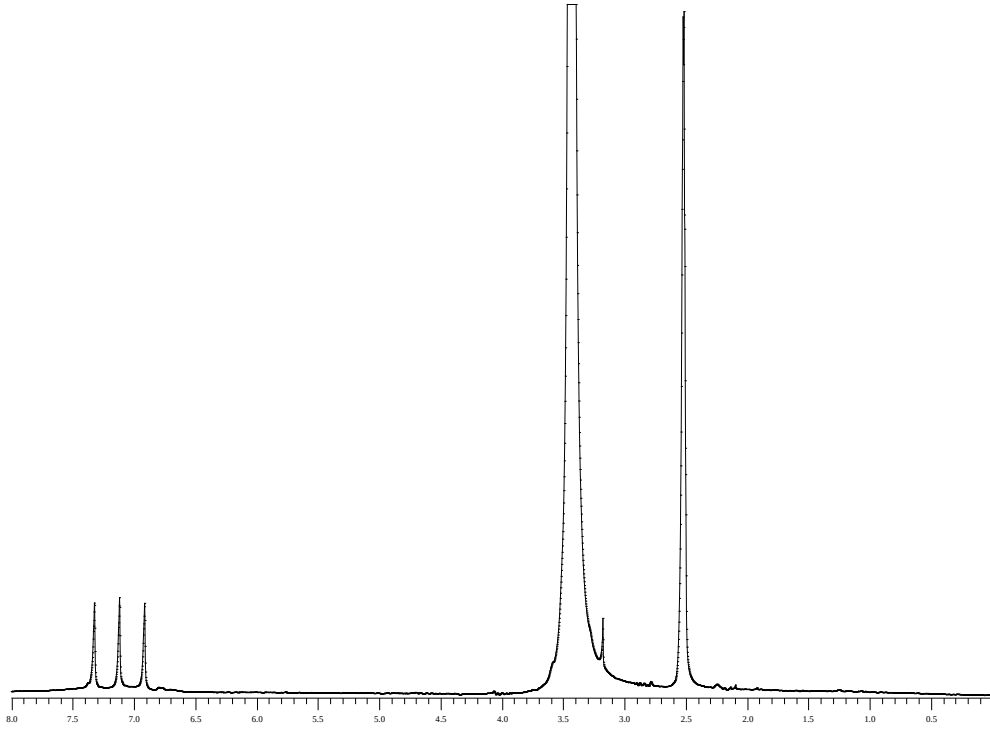


Şekil 4. 25. 14 no'lu polimerin FT-IR Spektrumu



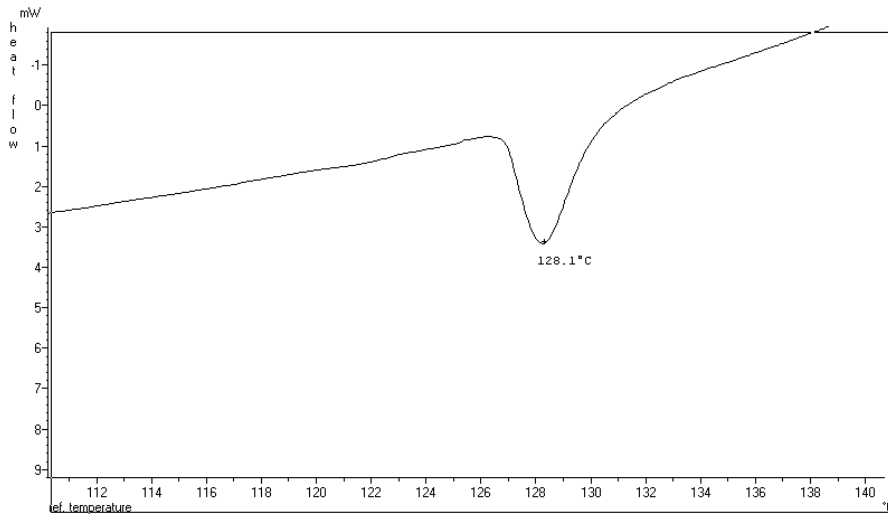
Şekil 4. 26. 15 no'lu polimerin FT-IR Spektrumu

600 –910 arasında NH piki, 1380-1400 arasında C=N⁺piki bulunmaktadır.

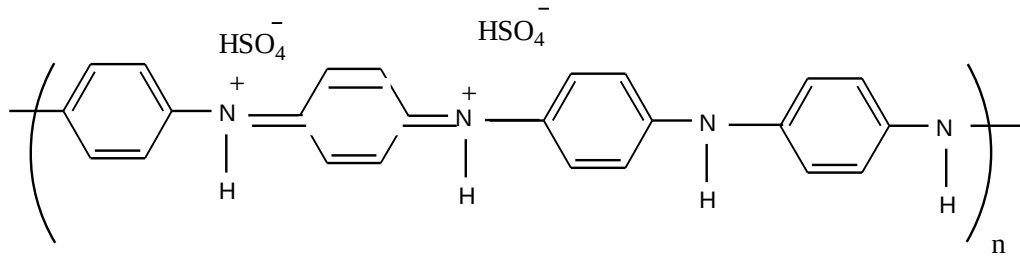


Şekil 4.27. 15. no'lu polimerin ^1H – NMR Spektrumu.

7-8 ppm arası aromatik –CH proronlarına ait, 3.5ppm'de DMSO- d_6 'nın piki, 2-3 ppm arası NH piki bulunmaktadır.



Şekil 4. 28. 15 no'lu polimerin DSC Termogramı



H₂SO₄ ile doplanmış polianilin.

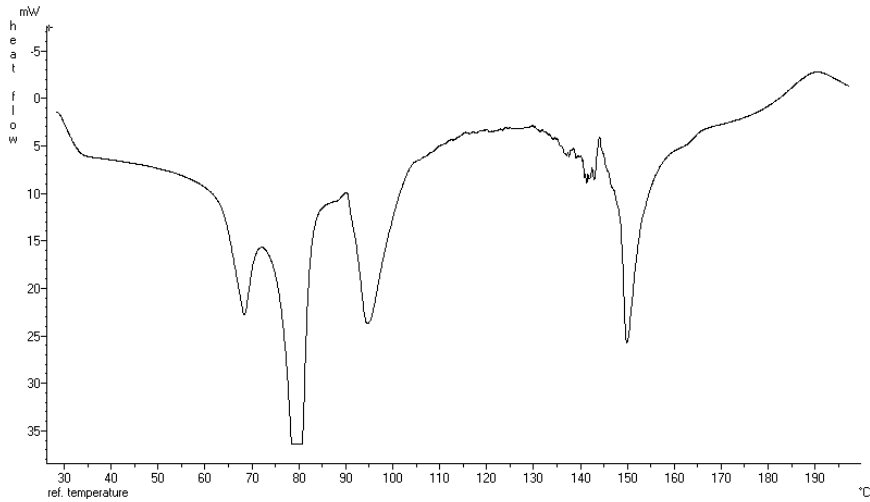
4.6. Anilin ile tegomer ve pirolün kopolimerizasyonun incelenmesi

Tablo 4. 6. Anilin ile tegomer ve pirolün kopolimerizasyonu

Polimer	[Anilin]	[Tegomer]	[Pirol]	[CAN]	İletkenlik S/cm	DMSO	Verim %
16	0,1	0,00344	0,47	0,1	$3,8 \cdot 10^{-4}$	s	59
17	0,14	0,00344	0,47	0,5	$2 \cdot 10^{-4}$	s	74

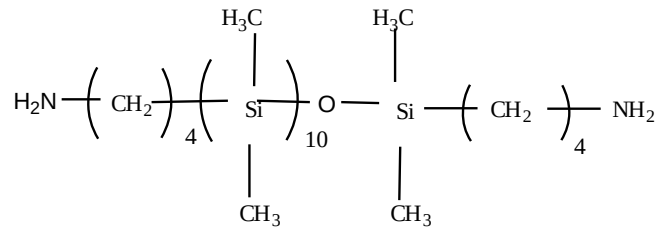
.

İletkenlikleri dimer ile elde edilen kopolimerlerden daha düşüktür. 17 no'lu kopolimerde dimerin iki katı konsantrasyonunda anilin monomeri kullanılmıştır.

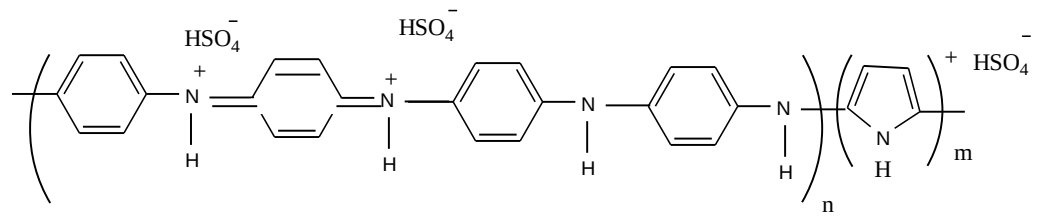


Şekil 4. 29. 17 no'lu polimerin DSC Termogramı.

Doplanmış aniline tegomer N-N kapling ile ya da pirolün açık ucundan bağlanabilir



.



5. SONUÇLAR

Çözülebilir, iletken 4-ADPA ve anilinin kopolimerleri ve homopolimerleri ilk kez Ce(IV) varlığında kimyasal metod ile sentezlenmiştir.

CAN miktarları değiştirilerek monomerlerin iletkenliği üzerine etkileri gözlenmiştir. Anilinin polimerleşme reaksiyonunun yavaş basamağı dimerleşmedir. 4-ADPA kullanılarak kullanılarak reaksiyon hızlandırılmıştır.

Elde edilen spektrumlardan yapılar analiz edilmiştir.

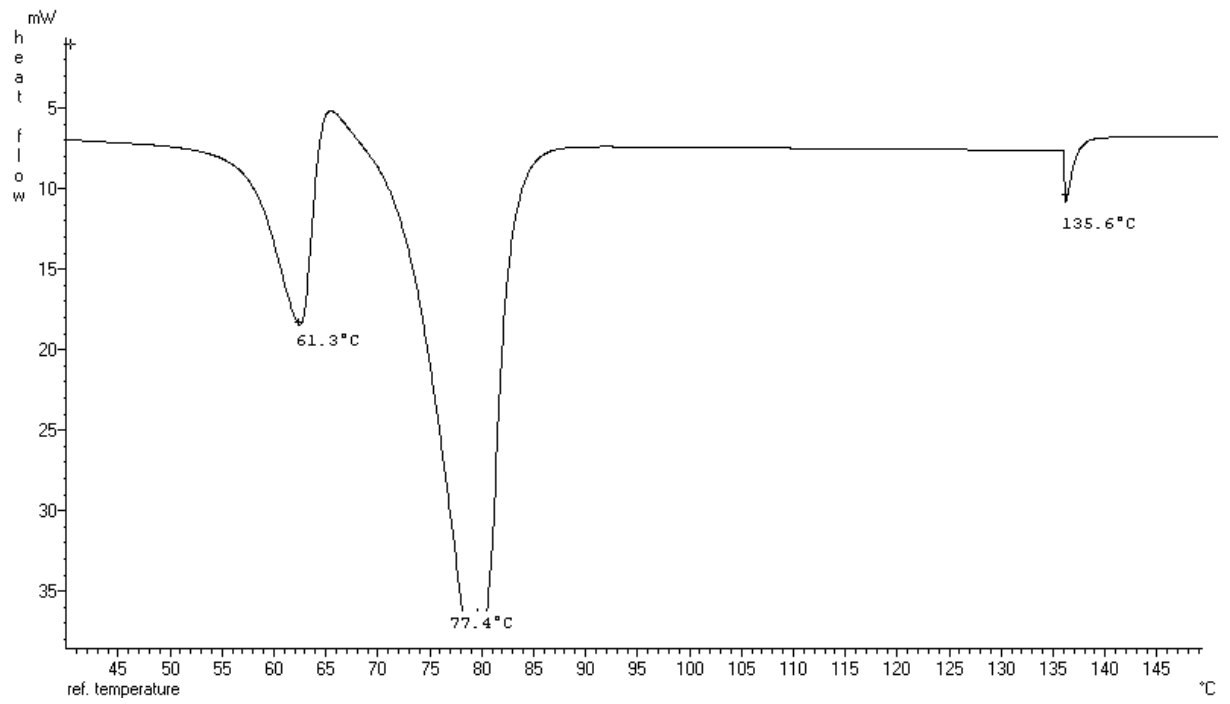
KAYNAKLAR

- [1] **AJ. Bard, A. Ledwith, HJ. Shine**, Formation, properties and Reactions of Cation Radicals in Solution, *Adv Phys Org Chem* 1976 **13** 155
- [2] **O. Hamerich, VD. Parker**, Kinetics and Mechanism of Reactions of Organic Cation Radicals in Solution, *Adv Phys Org Chem* 1984 **20** 55
- [3] **DJ. Rawlinson, G. Sosnovsky**, Free Radicals Reactions in the Presence of Metal Ions. Reaction of Nitrogen Compounds, vol 4 p 3
- [4] Chemical Reviews, 1992, Vol. 92, No. 1
- [5] **L. M. Weinstock, E. Carley, N. L. Abramson, A. O. King, S. Karaday** Heterocycles 1988, 27, 2627
- [6] **E. Baciocchi, A. Casu, R. Ruzziconi**, Tetrahedron Lett. 1989, 30, 3707
- [7] **O. Ujikava, J. Inanaga, M. Yamaguchi**, Tetrahedron Lett. 1989,30, 2837
- [8] **T. L. Ho**, Synth. Commun.1979, 9, 241
- [9] **H. Letheby**, *J. Am. Chem. Soc.* **15**, 161, 1862
- [10] **Willslater ve Moore**, Ber. **40**, 2665, 1907
- [11] **Willslater ve Dorogi**, Ber. **42**, 2147,4118,1909
- [12] **A. G. Green ve Woodhad**, *J. Chem. Soc.* **97**, 2388 ,1910
- [13] **H. N. Mecoy ve W. C. Moorer**, *J. Amer. Chem. Soc.* **33**, 273 (1911).
- [14] **R. Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon, R. Buvet**, *Electrochim. Acta* **13**, 1451, 1968.
- [15] **H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger**,*J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **578**, 1977.
- [16] **E. Tassi**, *Polymer*, **35**, 565, 1994.
- [17] **S. J. Holdcroft**, *Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys.* **29**,1585, 1981.
- [18] **Y. Cao, P. Smith ve A. J. Heeger**, *Synth. Metals* **48**, 91,1992.
- [19] **O. Niwa, M. Kakuchi, T. Tamamura**, *Macromolecules* **20**, 749, 1987.
- [20] **E. Tassi, De Paoli**, M. A. *Electrochim. Acta* **39**, 1994.
- [21] **D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger**, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3618, 1962.
- [22] **J. Bacon, R. N. Adams**, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6596, 1968
- [23] **R. Male, R. D. Alendoerfer**, *J. Phys. Chem.* **92**, 6237, 1988.
- [24] **A. Peter, L. Dunsch**, *J. Phys. Chem.* **100**, 4867, 1996.
- [25] **A. Kitani, J. Yano, A. Kunai, K. Sasaki**, *J. Electroanal. Chem.* **221**,69, 1987.
- [26] **E. M. Genies, J. F. Penneau, M. Lapkowski,A. Boyle**, *J. Electroanal. Chem.* **269**, 63, 1989.
- [27] **Y. Wei, Y. Sun, G. W. Jang, X. Tang**, *J. Phys. Chem.* **93**, 4878, 1989.
- [28] **Y. Wei, Y. Sun, G. W. Jang, X. Tang**, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **28**, 81, 1990
- [29] **F. Cases, F. Huerta, R. Lapuente, C. Quijada, E. Morallon, J. L. Vazques**, *J. Electroanal. Chem.* **529**, 59, 2002.
- [30] **L. Erdey, I. Kasa, P. Klatsmanyi, T. Meisel**, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **26**, 53- 69, 1961.
- [31] **I. Misato, K. Erka, N. Etsuo**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (2) 620-4, 1995.

[32] **D. E. Strain**, Us Patent 2, 435, 245, 1948.

[33] **J. Honzl, K. Vilbert, V. Hadck, M. Tlustakove, M. Metalova**. *J. Polym. Sci.* Part c. 16 (8), 4465- 81, 1969.

EK



Dimerin DSC Termogramı

ÖZGEÇMİŞ

1979 Yılında İstanbul’da doğdu.İlkokulu 50. Yıl Ahmet Merter ilkokulunda, ortaokulu Ataköy Muhittin Üstündağ İlköğretim Okulunda bitirdi. Lise eğitimini Ataköy Hasan Polatkan Süper Lisesinde tamamladı. 2003 yılında Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi kimya bölümünü bitirdi aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programına başladı.