

TÜBİTAK

2007-298

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Group

90982

**TAÇ ETER VE POLİETER GRUPLARI İLE
FONKSİYONLANDIRILMIŞ İLETKEN POLİMERLERİN
SENTEZİ VE İYON SEÇİCİ ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

PROJE NO : 104T423

**Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL
Prof. Dr. Engin U. AKKAYA
Dr. Atilla CİHANER
BAHAR KÖKSEL
SEHA TİRKEŞ**

**Haziran 2007
ANKARA**

ÖNSÖZ

İletken polimerler, enterasan optik ve elektriksel özellikleri nedeni ile son 30 yılda üzerinde en çok araştırma yapılan konulardan biri olmuştur. İletken polimerler üzerindeki bu ilgi bu tür polimerlerin endüstride, ışık saçan diyotların ve yarı geçirgen membranların yapımında, enzim tutuklamasında ve iyon seçici elektrotlarda kullanım alanı bulması ile ilgilidir. Üzerinde en çok çalışma yapılan iletken polimerler polianilin, polipirol, politiyofen olmasına karşın bu polimerlerin çözünürlük ve işlenememe problemleri, araştırmaları bu polimerlerin fonksiyonlandırılmış türevlerine kaydırmıştır. Fonksiyonlandırma türünü polimerin muhtemel kullanım alanı belirlemektedir. Örneğin pirol, tiyofen gibi monomerlerin uzun alkil grupları ile fonksiyonlandırılması ile polimerlerin çözünürlüğü artmıştır. Monomerlerin taç eter ve polieter köprüleri ile fonksiyonlandırılması durumunda ise polimerlerin taç eter halkası büyüklüğüne veya polieter köprüsü uzunluğuna bağlı olarak iyonlara farklı ilgileri olacağı düşünülmektedir. Bu farklı ilgiden yararlanarak, iyon seçici elektrot ve/veya sensör yapımı söz konusu olacaktır.

Bu projede tiyofen, pirol ve anilin molekülleri farklı uzunluklardaki polieter köprüleri ile fonksiyonlandırılmış ve fonksiyonlandırılmış monomerlerden elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle iletken polimerler sentezlenmiştir. Bazıları ilk kez sentezlenen polimerlerin farklı iyonlara olan ilgileri bu proje kapsamında araştırılmıştır.

Bu çalışma için gerekli finansal destek TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından sağlanmış proje kapsamında gerekli analizler ise ODTÜ Kimya bölümü ve ODTÜ Merkezi laboratuvarlarında yapılmıştır.

TÜBİTAK tarafından desteklenen bu proje özellikle polieter köprülü monomerlerden bazıları ilk kez olmak üzere yeni iletken polimerlerin sentezi ve bunların iyon seçici özelliklerinin incelenebilmesi açısından önemlidir.

Prof. Dr. Ahmet M. Önal

BÖLÜM 3

3. BULGULAR VE TARTIŞMA	18
3.1 M7, M8 ve Bunların Polimerlerinin (P7, P8) Analiz ve Karakterizasyonu	18
3.1.1 M7 ve M8 için Polimerleşme ve Döngülü Voltametri Çalışması	18
3.1.2 M7, M8 ve Polimerlerinin Karakterizasyonu: FTIR Analizi	21
3.1.3 P7 Filminin Spektroelektrokimyasal Analizi	25
3.2 Monomerler 1-4 ve Bunların Polimerlerinin (P3-P2) Analiz ve Karakterizasyonu	27
3.2.1 M3 ve M2 için Döngülü Voltametri ve Polimerizasyon Çalışması	27
3.2.2 M3 ve M4 Monomerlerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	28
3.2.3 M1 ve M2 Monomerlerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	30
3.2.4 Spektroelektrokimyasal Davranımları	31
3.3 Monomer M13-M15 ve Bunların Polimerlerinin (P13-P15) Analiz ve Karakterizasyonu	33
3.3.1 M13-M15 Monomerlerinin Döngülü Voltametri Çalışması ve Elektrokimyasal Polimerizasyonları	33
3.3.2 Polimerin Karakterizasyonu	35
3.3.3 Spektroelektrokimyasal Çalışma	37
3.3.4 ESR Çalışması	40
3.3.5 Termal Kararlılık Ölçümler	40
3.4 Polieter Köprüleri İçeren N-Türevli Dipirollerin Pirel ile Kopolimerizasyonu	41
3.4.1 Kopolimer için Spektroelektrokimya Çalışması	45
3.4.2 Kopolimerin Karakterizasyonu	46
3.4.3 Elektriksel Özellikleri	48
3.5 Elde Edilen Polimerler ile Katyon Analizi	49
3.5.1 P7 polimeri kaplı camı karbon elektrot ile sıyırma voltametri metodu kullanarak katyon analizi	49
3.5.2 Pb ²⁺ Analizi	49
3.5.3 Cd ²⁺ Analizi	51
3.5.4 Cu ²⁺ Analizi	52
3.6 Polieter Köprüleri İçeren N-Türevli Dipirollerin Katyon Tutma Özelliklerinin İncelenmesi	52
3.6.1 Ag ⁺ Duyarlılığı	52
3.6.2 Nadir Toprak elementleri, La(III), Eu(III), Yb(III) Duyarlılığı	54

TABLO LİSTESİ

3.6.3 Kimyasal Polimerleştirme	54
3.6.4 pH Derecesinin Ön Zenginleştirmeye Etkisi	55
3.6.4.1 La(III) İyonlarının Ön Zenginleştirilmesi için pH Optimizasyonu	55
3.6.5 Polieter Köprülü Dipirol Reçinenin İndirgenme Süresinin La(III) İyonunun Geri Kazanım Yüzdesine Göre Belirlenmesi	56
3.6.6 İndirgen Seçimi	57
Tablo 5. Homopolimerlerin La(III) iyonlarının geri kazanım oranları (%)	58
Tablo 6. Değişken süre ile geri kazanım oranları (%)	59
BÖLÜM 4 Polimerlerin geri kazanım oranları (%)	59
4 SONUÇ	59
Yararlanılan kaynaklar	61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Taç eter örnekleri	1
Şekil 1.2. Potasyum ile 18-taç-6 molekülünün kompleks oluşturması	2
Şekil 1.3. Siu ve grubunun sentezlediği moleküller	2
Şekil 1.4. Mg^{2+} derişiminin ve emisyon yoğunluğunun değişimi	3
Şekil 1.5. Bekiari ve grubunun sentezlediği ligand	3
Şekil 1.6. Emisyon ve Eu^{3+} konsantrasyonu	4
Şekil 1.7. Taç eterli boyar madde	4
Şekil 1.8. Taç eterlerle fonksiyonlandırılmış siklopentaditiyofenler	5
Şekil 1.9. Poli(a) ve Poli(b) lerin taramalı voltamogramları	6
Şekil 1.10. Poli(b)nin kendisinin ve iyon tutunmuş yapısının taramalı voltamogramı; a) yalnız polimer filmi, b) Li^+ iyonun bulunduğu, c) Na^+ iyonunun bulunduğu polimer filmleri.	6
Şekil 3.1. Yükseltgenme akımına karşılık tarama hızı (■) P7 ($r^2 = 0.99$), (▲) P8 ($r^2=0.99$)	20
Şekil 3.2. Sabit potansiyel ile polimerleşme sırasında 5 s aralıkla alınan P7'e ait UV spektrumu	21
Şekil 3.3. (A) M7 ve (B) Elektrokimyasal olarak elde edilen P7 için alınan FTIR spektrumu	22
Şekil 3.4. (A) Elektrokimyasal, (B) Kimyasal olarak elde edilen P7 polimeri için alınan FTIR spektrumları	23
Şekil 3.5. (A) M8 ve (B) Elektrokimyasal olarak elde edilen P8 polimeri için alınan FTIR spektrumları	24
Şekil 3.6. P7 polimerine ait sıcaklık artışı ile ağırlık kaybı analizi (Isıtma hızı = $10^{\circ}C / dak.$)	25
Şekil 3.7. P7 filminin monomersiz H_2SO_4/Su ortamındaki spektro-elektrokimyasal davranımı.	26
Şekil 3.8. Asetonitril içinde 0,1 M $TBAPF_6$ çözeltisinde alınan (A) 10^{-2} M M4, (B) 10^{-3} M M1 ve (C) 10^{-2} M M1 için 10 tekrarlı 100mV/s tarama hızında (SCE'ye karşı) alınan dögümlü voltametriler.	28
Şekil 3.9. (A) M4 monomerinin, (B) Elektrokimyasal ve (C) Kimyasal olarak I_2 ile sentezlenmiş P4 polimerinin FTIR spektrumları	29
Şekil 3.10. (A) M1 monomerinin ve (B) P1 polimerinin FTIR spektrumları	30

Şekil 3.11. P1 polimerinin I ₂ buharı ile doplanması sırasında alınan ESR spektrumu ..	31
Şekil 3.12. P1 polimerinin monomersiz ortamda tarama hızına karşı değişen tersinir sinyallere ait akımlar	32
Şekil 3.13. P1 polimerinin ITO/cam elektrot yüzeyinde monomersiz 3,0 M H ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde değişen potansiyele karşı gösterdiği davranımı	33
Şekil 3.14. M15'in 0,1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında oda sıcaklığındaki döngülü voltamogramları (a) 0,0 V ve 1,8 V arası anodik tarama, 3,4x10 ⁻³ M M15 (tarama hızı= 100 mV/s), (b) 0,0 V ve 1,3 V arası anodik tarama, 3,4x10 ⁻³ M M15 (tarama hızı= 100 mV/s), ve (c) 0,0 V ve 1,3 V arası yinelenen anodik tarama, 3,4x10 ⁻³ M M15 (tarama hızı= 500 mV/s)	34
Şekil 3.15. (a) P15'in 0,1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında tarama hızına bağlı redo davranımındaki değişim (b) farklı tarama hızına bağlı olarak P15'in anodik ve katodik akım değerleri değişimleri	35
Şekil 3.16. FTIR spektrumları (a) M15, (b) P15/ClO ₄ ⁻ , ve (c) P15/PF ₆ ⁻	36
Şekil 3.17. M15'in, 0,1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında ITO üzerinde sabit potansiyel elektrolizi (+1,1 V) sırasında kaydedilen spektroeletrokimyasal değişiklikleri	38
Şekil 3.18. (a) ITO üzerine kaplanan P15' in 0,1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında 0,0 V ve 1,0 V aralığındaki redoks davranımı (tarama hızı=100 mV/s). (b) ITO üzerine kaplanan P15'in 0,1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında 0,0 V ve 1,0 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranımı	39
Şekil 3.19. Oda sıcaklığında 0,1 M TBAClO ₄ /asetonitril içerisindeki P15'in ESR spektrumu: (a) P15 (yükseltgenme/50 µA), (b) P15 (nötr), ve (c) P15 (indirgenme/50 µA)	40
Şekil 3.20. P15' in TGA termogramı	41
Şekil 3.21. Döngülü voltamogramlar, (A), 2,0x10 ⁻³ M Py ve 2,0x10 ⁻³ M M15 (B), -0,3 V ve 1,4 V aralığında 0,1 M TBAPF ₆ /asetonitril karışımında 100 mV/s tarama hızında yinelenen voltamogramlar (a) 5,0x10 ⁻³ M Py, ve (b) Py:M15; 2:1 (c) Py:M15; 1:1 (d) Py:M15; 1:2 ve (e) 5,0x10 ⁻³ M M15 (C), (B) şikkındaki karışımlardan elde edilen polimer filmlerinin yükseltgenme-indirgenme davranımları, tarama hızı= 100 mV/s	43
Şekil 3.22. (a)-(c) Farklı sabit potansiyelerde kaplanan polimer filmlerinin (25 mC/cm ²) yükseltgenme-indirgenme davranımları ve (d) 1,1 V sabit potansiyelde kaplanan homopolimerlerin ve kopolimerinin yükseltgenme-indirgenme davranımları (0,1 M TBAPF ₆ /asetonitril karışımı, tarama hızı= 100 mV/s)	44

Şekil 3.23. (a) ITO üzerine kaplanan poli(15-ko-Py) film' in 0.1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında 0.0 V ve 0.9 V aralığındaki yükseltgenme-indirgenme davranımı (tarama hızı=100 mV/s). (b) ITO üzerine kaplanan poli(15-ko-Py) film' in farklı tarama hızına bağlı olarak anodik ve katodik akım değerleri değişimleri (0.1 M TBAClO ₄ /asetonitril karışımında 0.0 V ve 1.0 V aralığı).....	45
Şekil 3.24. (a) -0,3 V ve 1,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBAPF ₆ /asetonitril karışımında ITO üzerindeki kopolimerin spektroeletrokimyasal değişimleri (monomer 15:Py;1:1). (b) 0,1 M TBAPF ₆ /asetonitril karışımında ITO üzerindeki homopolimerlerin ve kopolimerlerinin yükseltgenmiş ve nötr halleri.....	46
Şekil 3.25. FTIR spektrumları (a) PPy, (b) poli(15-ko-Py) (M15:Py;1:1) ve (c) P15.....	47
Şekil 3.26. 300 K'de poli(15-ko-Py) filminin ((M15:Py;1:1) komonomer karışımından 0.1 M TBAPF ₆ /asetonitril ortamında 1.1 V' ta sentezlendi) I-V davranımı.....	48
Şekil 3.27. Değişen Pb ²⁺ derişimine karşı artan akımı gösterir sıyırma voltamogramıdır (Biriktirme potansiyeli -1,2 V, biriktirme süresi 120 s, adım genliği 5 mV, adım süresi 0,2 s, darbe genliği 25 mV, darbe süresi 0,02 s).....	50
Şekil 3.28. Değişen Pb ²⁺ derişimine karşı artan akım için hazırlanan kalibrasyon eğrisi (r ² = 0,9989, her derişim için 4 ölçüm).....	51
Şekil 3.29. Değişen Cd ²⁺ derişimine karşı artan akım için hazırlanan kalibrasyon eğrisi (r ² = 0,9902, her derişim için 4 ölçüm).....	51
Şekil 3.30. Değişen Cu ²⁺ derişimine karşı artan akım için hazırlanan kalibrasyon eğrisi (r ² = 0,9913, her derişim için 4 ölçüm).....	52
Şekil 3.31. Açık devre potansiyellerindeki Nyquist diyagramları (a) hidrazin ile indirgenmiş P15, (b) 1 ppm, (c) 10 ppm and (d) 100 ppm AgNO ₃ (asetonitril/ 0,1 M LiClO ₄ karışımı içerisinde).....	53
Şekil 3.32. M15 ve P15'in FTIR spektrumları.....	55
Şekil 3.33. La(III) iyonlarının, % geri kazanım değerlerine karşı pH grafiği.....	56
Şekil 3.34. (%)Geri kazanım değerlerinin, reçinenin indirgenme süresine karşı değişim grafiği.....	57
Şekil 3.35. Polieter köprülü dipirol reçinenin tekrar tekrar kullanılabilme özeliği (geri dönüşüm).....	58

Abstract

This work emphasizes on the synthesis, characterization and investigation of electrochemical behaviour of crown ether or polyether functionalized monomers and synthesis of conducting polymers from these monomers, and their characterization. Furthermore, conductivity behaviour and ion selectivity of some of the polymers were also investigated.

Monomers were synthesized using the methods already available in the literature and characterized utilizing spectroscopic techniques. Electrochemical behaviour of the monomers were investigated using cyclic voltammetry in the suitable solvent-electrolyte couple. Synthesis of conducting polymers were achieved either by constant potential electrolysis or by continuous cycling within the suitable potential range.

Electrochemical behaviour of the polymer films (some of them synthesized for the first time) were investigated utilizing cyclic voltammetry technique. Conductivity of the films were measured by using four probe technique and their paramagnetic behaviour were investigated using ESR spectroscopic technique. Electrochromic properties of the polymer films synthesized on ITO electrode were investigated via in-situ UV-vis spectroscopic measurements. Structural analysis of the polymer films were done by elemental analysis and FTIR spectroscopic technique.

Crown ether or polyether functionalized monomers and their polymers may have affinity towards various cations depending on the size of the crown ether ring or length of the polyether group. That is why ion selectivity of the some of the polymers were also investigated utilizing electroanalytical or spectroscopic methods.

Key words

Conducting polymer, crown ether, cation selectivity, spektroelektrokimya, cyclic voltammetry, ESR, spectroelectrochemistry.

Özet

Bu çalışmada taç eter ve polieter fonksiyonel grupları olan heterosiklik-aromatik monomerlerin sentezi ve yapısal tanımlanması, elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, bu monomerlerden iletken polimer filmlerin sentezi ve yapısal tanımlanması, iletkenlik özelliklerinin incelenmesi ve sentezlenen monomer ve polimer filmlerin iyon seçici özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

Söz konusu monomerler literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle tanımlanmıştır. Bu monomerlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve monomerlerden iletken polimer sentezlenmesi sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirilmiştir. Bazıları ilk kez sentezlenmiş olan polimer filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile, iletkenlik özellikleri dört nokta iletkenlik ölçümleri ile, paramanyetik özellikleri ESR spektroskopisi, elektrokromik özellikleri ise UV-vis spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. Polimerlerin yapısal analizi için elemental analiz ve FT-IR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Taç eter grupları veya polieter köprüleri olan bu monomer ve polimer filmlerin katyonlarla etkileşimi söz konusu olup, taç eter grubunun büyüklüğüne ve polieter köprüsünün uzunluğuna bağlı olarak sentezlenen monomer ve polimer filmlerin farklı katyonlarla etkileşimi olasıdır. Monomer ve polimerlerin iyon seçici özellikleri ise elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler

iletken polimer, taç eter, katyon seçiciliği, spektro-elektrokimya, dönüşümlü voltametri, ESR, spektroelektrokimya



Şekil 1 Taç eter örnekleri

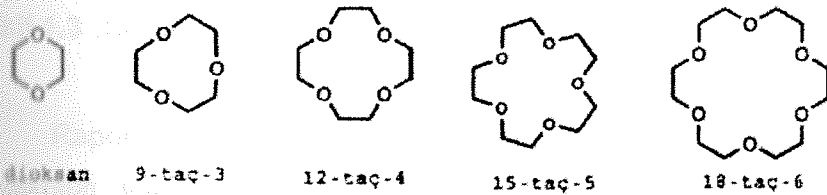
Taç eterlerin oldukça fazla sayıda katyonla etkileşim yapabileceği ve iyon seçiciliği yüksek olmasıdır. Aşağıdaki şekilde tipik bir katyonun taç eterin içine girme durumu gösterilmiştir.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

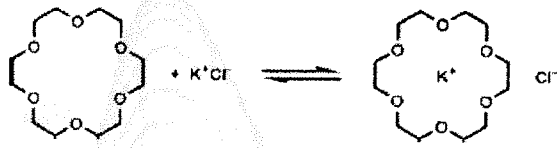
Katyonların işlevlerine bir çok örnekler verilebilir; sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum insan bedeni içerisinde meydana gelen biyolojik işlemlerde örneğin, sinir impulslarının iletilmesinde, kas kasılmalarında, hücrel aktiviterin düzenlenmesinde kullanılan katyonlardır. İlaçla tedavi sürecindeki manik depresif hastaların kan sıvısı içerisindeki lityum miktarı tayini veya yüksek tansiyon hastalarının yine kan içerisindeki potasyum miktarlarını kontrolü de bu katyonların analizini gerektirir. Oşinografi kimyasında da görülen, bazı mikroorganizmaların yaşamları için gerekli besinlerin çinko, manganez ve demir içermesi gerektiğidir. Bunların yanı sıra bilinen bazı katyonların da, civa, kurşun ve kadmiyum gibi, çevre ve insan sağlığı için toksik etki göstermeleridir. Bu nedenle bu tip metal iyonlarının tespit edilebilmesi önemlidir. 1960'ların ortalarında kimyager Charles Pederson iki değerlikli katyonlarla kompleks oluşturabilecek molekülleri hazırlama çalışmalarında yan ürün olarak dibenzo-18-taç-6 olarak adlandırdığı maddeyi sentezledi [1]. Pederson'un polieterlerin alkali-metal katyonlarıyla kompleks yapabildiklerini göstermesinden sonra [2], metal iyonların tesbiti çalışmalarında kullanılmak üzere düşünülen taç eterlerle ilgili çalışmalar yaklaşık 40 yıldır devam etmektedir.

Taç eterler en basit formları olarak bilinen dioksanların oligomeri olduğu heterosiklik yapılardır. Yapı içerisinde tekrar eden $-(O-CH_2-CH_2)-$ grubudur. Bu yapı, örneğin dioksan içerisinde iki, 18-taç-6 içerisinde ise altı defa tekrar eder. Şekil 1.1



Şekil 1.1: Taç eter örnekleri

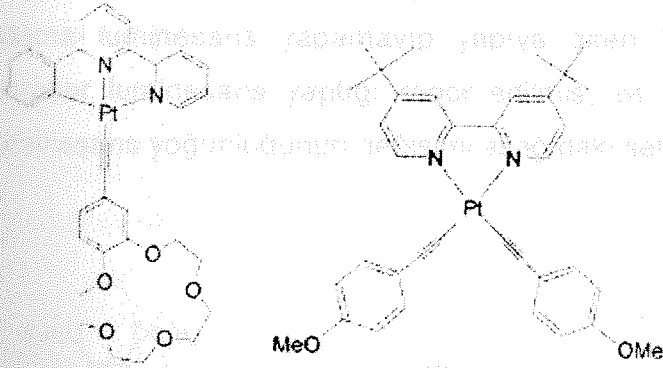
Taç eterlerin oldukça fazla kullanım alanlarının arasında en önemli özelliği katyon bağlayıcılıklarıdır. Aşağıdaki şekilde tipik bir kompleks oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 1.2: Potasyum ile 18-taç-6 molekülünün kompleks oluşturması

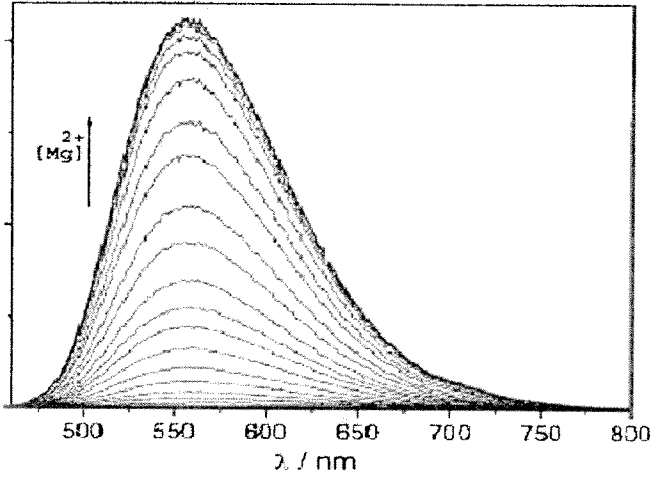
Metal katyonları ile kompleks oluşturabilme özelliklerinden yararlanılarak bu moleküllerle sensor yapımına gidilmiştir. Bu sensörler tasarlanırken moleküllerin davranımları göz önünde tutulmuştur. Örneğin floresans, luminesans ve elektrokimyasal özellikleri dikkate alınmıştır. Bu kimyasal davranımlar, bağlanması mümkün olan iyonların yapıya girdiği anda moleküldeki değişiklikleri bize gösterirler.

Siu ve grubu [3] rapor ettiği çalışmada molekülün floresans özelliğinin kullanılarak yapıya alınan iki değerlikli katyonları analiz edilebildiğini göstermiştir.



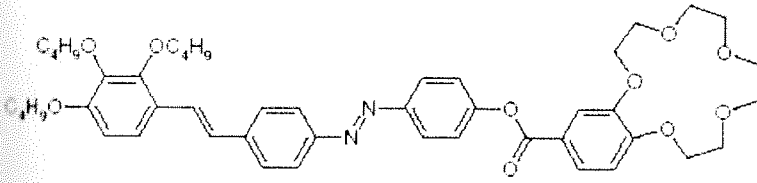
Şekil 1.3 :Siu ve grubunun sentezlediği moleküller

Rapor edilen çalışmada yapıya giren Mg^{2+} iyonunun yapıya girdiği anda molekülün yaptığı emisyonun yoğunluğunu artırdığı görülmüştür. Emisyonun Mg^{2+} derişimine bağlı davranımını Şekil 1.4'te görebiliriz.

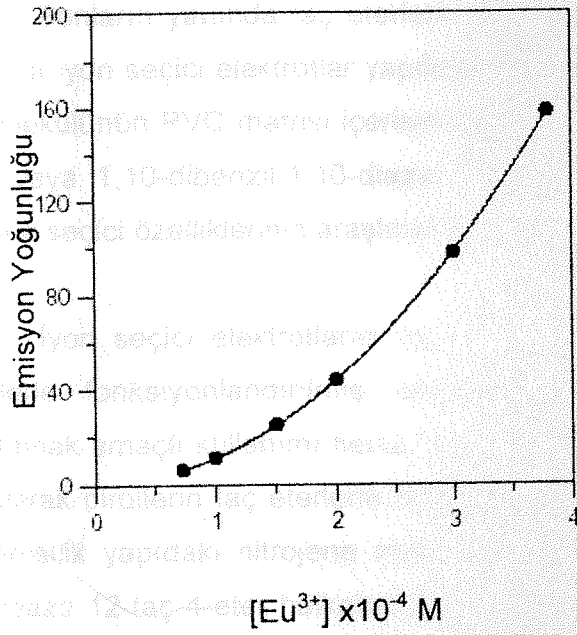


Şekil 1.4: Mg^{2+} derişiminin ve emisyon yoğunluğunun değişimi

Moleküllerin luminesans yapabilme özelliklerinin temel alındığı çalışmalara da örnek olarak Bekiari'nin [4] raporu gösterilebilir. Sentezlenen molekülün (bkz. Şekil 1.5) tek başına luminesans yapamayıp yapıya giren lantanid iyonlarıyla (Eu^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) beraber luminesans yaptığı rapor edilmiş, ve lantanid iyonlarından Eu^{3+} derişimi ile luminesans yoğunluğunun değişimi aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.

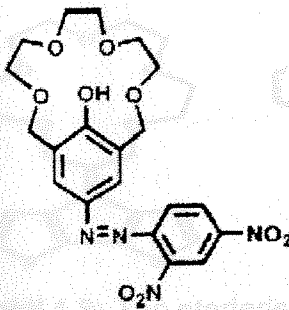


Şekil 1.5: Bekiari ve grubunun sentezlediği ligand



Şekil 1.6: Emisyon ve Eu^{3+} konsantrasyonu

Bunların dışında kationların spektrofotometrik olarak tayini için Kaneda ve grubunun [5] yaptığı çalışma gösterilebilir. Bu yayında sentezlenen renkli boyar maddenin (Şekil 1.7) yapısında bulundurduğu taç eter grubun Li^+ iyonunu bağlamasından kaynaklanan renk değişimi gözlenmiştir.



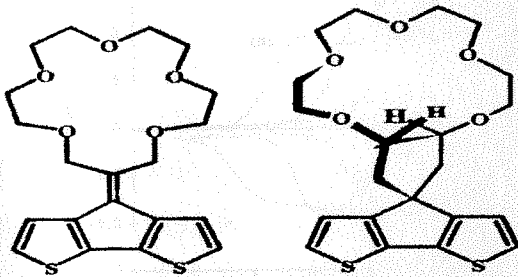
Şekil 1.7: Taç eterli boyar madde

Kaneda ve grubu bu çalışmada tayin edilebilir Li^+ miktarını 25-250 ppb seviyesine düşürmüşlerdir. Buna benzer, taç eterlerle modifiye edilmiş boyar maddelerle yapılmış bir çok çalışma mevcuttur [6-9].

Bunların yanında ta eterlerin farklı polimer matrisleri içine de karıştırılarak yine yeni tür iyon seçici elektrotlar yapıldığı bilinmektedir. Örnek olarak disikloheksan-18-ta-6 molekülünün PVC matrisi içerisine karıştırılarak kadmiyum seçici elektrotun yapılması [10] veya 1,10-dibenzil-1,10-diaza-18-ta-6 molekülünün yine PVC matrisi ile birlikte kurşun seçici özelliklerinin araştırıldığı çalışmaları verebiliriz [11].

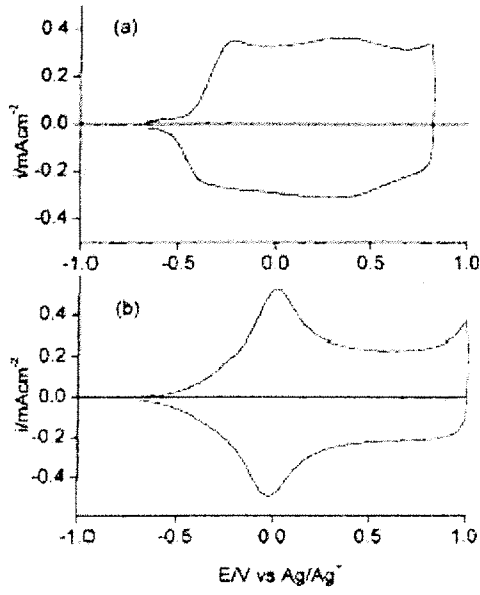
İyon seçici elektrotların yapılmasına uzun bir süre önce başlanmış ancak ta eterlerle fonksiyonlandırılmış konjuge iletken polimerlerin, alkali metal iyonlarını saptamak amaçlı kullanımı henüz yeni sayılabilecek bir çalışma sahasıdır. Bu uygulama ilk olarak pirollerin ta eterlerle bağlanmasıyla başlamıştır. Önce benzo-15-taç-5-eter'in heterosilik yapıdaki nitrojene metil köprüsüyle, daha sonra monoazo-18-taç-6-eter ve monoazo 12-taç-4-eter halkaları 3-pirolasetik aside amid fonksiyonlu olarak bağlanarak iyon seçici elektrot yapımı literatüre girmiştir [12]. Politiyofenlerden 2,2'-bitiyofen türevi 12-taç-4-eter halkasıyla bağlanmış ve bu alışma Bauerle ve grubu tarafından rapor edilmiştir [13].

Alkali metal kationlarının analizi için bir başka örnek olarak Sannicolo'nun çalışması gösterilebilir [14]. Grup bu çalışmada siklopentaditiyofenleri fonksiyonlandırarak iki tip monomer elde etmişlerdir (Şekil 1.8).



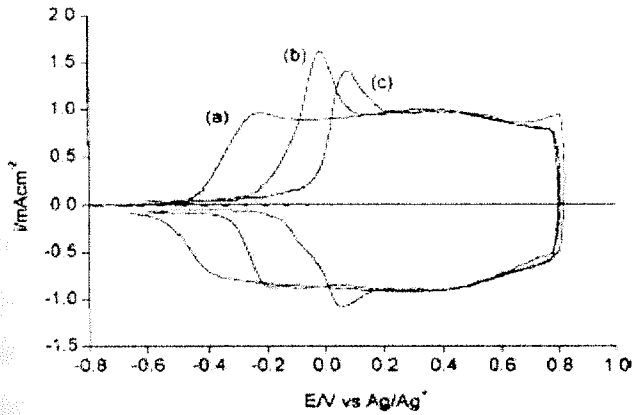
Şekil 1.8: Ta eterlerle fonksiyonlandırılmış siklopentaditiyofenler

Bu monomerlerin polimerleştirilmelerinden sonra, filmlerin elektrokimyasal davranımları Şekil 1.9'daki gibidir.



Şekil 1.9: Poli(a) ve Poli(b) lerin taramalı voltamogramları

Çalışmada, bu polimerlerden birinin sodyum ve lityum iyonlarını bağlayabildiği ve bunun tespitinin de elektrokimyasal olarak yapılabildiği rapor edilmiştir. Aşağıdaki şekilde metal iyonlarının bağlandığı polimer filminin elektrokimyasal davranımını görebiliriz.



Şekil 1.10: Poli(b) nin kendisinin ve iyon tutunmuş yapısının taramalı voltamogramı; a) yalnız polimer filmi, b) Li⁺ iyonun bulunduğu, c) Na⁺ iyonunun bulunduğu polimer filmleri.

Bahsi geçen metotların yanında biraz daha yeni bir yöntem olan sıyırma voltametri tekniğinin bulunması iyonların tayininde hassasiyeti artırmış ve de tayin sınırını daha da aşağı çekmiştir. Bu metot metal iyonlarının elektrot yüzeyinde belli sürede ve sabit potansiyelde indirgeyerek biriktirilmesi ve daha sonra yeniden yükseltgeyerek miktar tayinine gidilmesi prensibine dayanır. Önceleri bu metot için civa içeren elektrotlar ile çalışılmış ancak toksik olduklarından dolayı kullanılmaları istenmediği için alternatif elektrotlar denenmiştir. Bunlara örnek, altın kaplı elektrotlar [15,16], gümüş elektrotlar [17,18], camsı karbon elektrotlar [19-20] verilebilir.

Diğer bir elektrot türü ise bilinen bir elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerleşme ile iletken bir film oluşturarak basitçe değiştirilmiş elektrotlardır. Bunlara örnek polivinil sulfonat katkılı polianilin ile farklılaştırılmış camsı karbon elektrot ile kurşun tayini verilebilir [19]. Bir başka çalışma ise politiyofen kaplanmış camsı karbon elektrot ile yapılmıştır [20]. Grup bu çalışmada bakır, kadmiyum, kurşun ve de çinko analiz etmiş aynı zamanda katyon indirgenme süresi, destek elektrolit etkisi, analiz sonrası elektrotun temizliği gibi unsurların da etkilerini araştırmış ve son olarak da tekrarlanabilir sonuçları metal iyonları için kalibrasyon eğrilerinin elde edilmesi takip etmiştir. Yine politiyofen ile yapılan başka bir çalışmada platin elektrot kullanılmış ve gümüş iyonlarının analizi denenmiş ve tespit sınırı 0,06 mg/L olarak bulunmuştur [21].

Yukarıda da bahsedildiği gibi alkali, toprak alkali iyonlarının ve geçiş elementlerinden olan toksik kabul edilen kadmiyum, kurşun v.b. metal iyonlarının analizi için uygun metotlar ve seçici moleküller bulunmuş olup, benzeri çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada eter köprüleri içeren monomerleri sentezlenmiş ve bu monomerler camsı karbon elektrot üzerinde polimerleştirilerek iyon tutma özelliklerini araştırılmıştır.

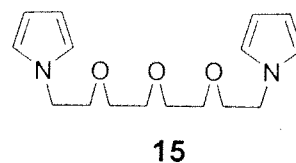
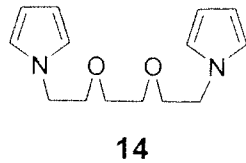
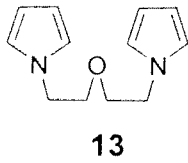
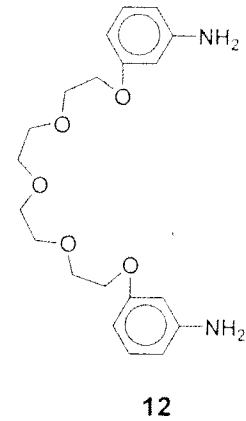
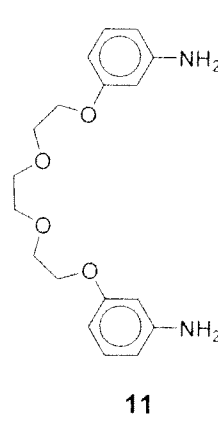
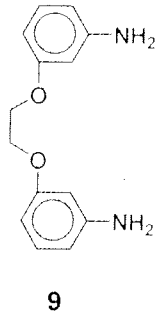
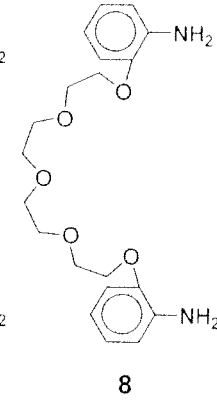
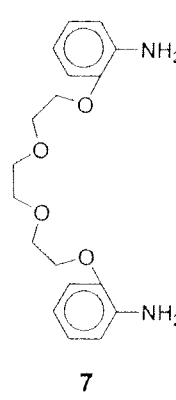
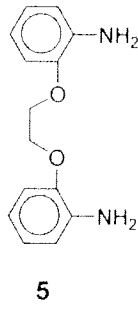
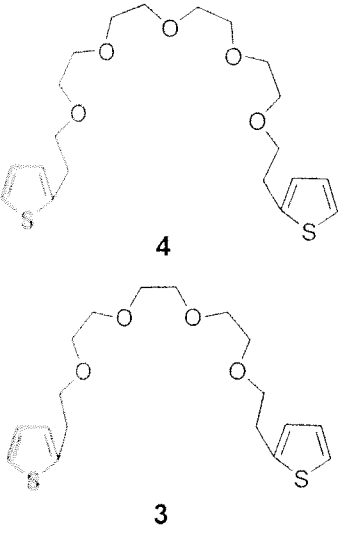
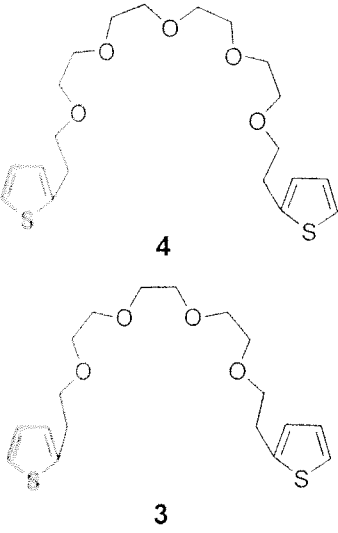
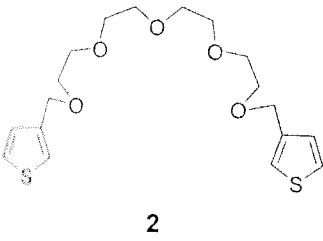
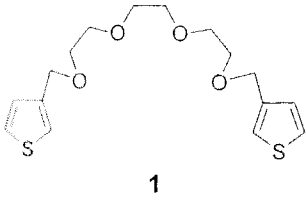


BÖLÜM 2

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1 Kimyasallar

Proje kapsamında sentezlenen monomerler aşağıdaki gibi listenebilir.

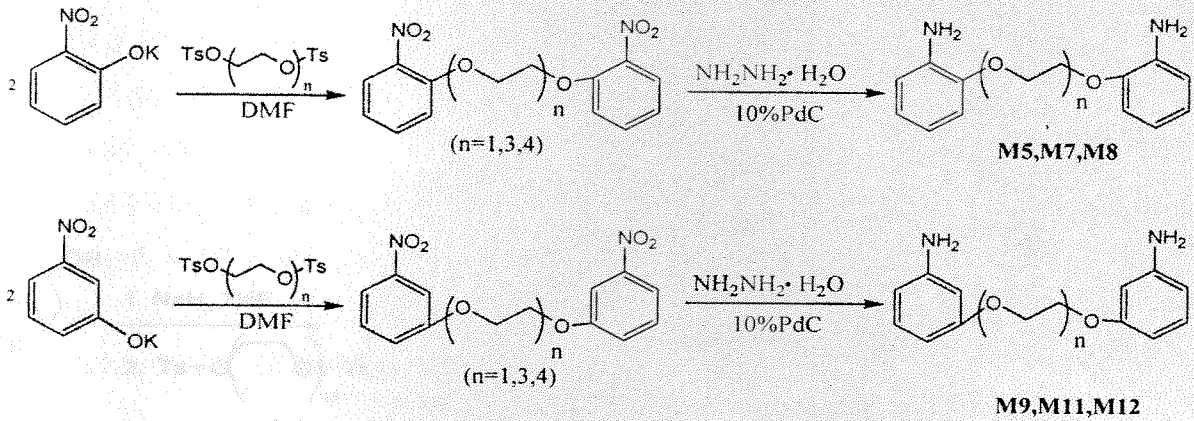


(2-tiyenil) metanol (Aldrich, 98%), (3-tiyenil) metanol (Aldrich, 98%), NaH (Riedel-de Haen, 60% yağ içinde süspansiyon) kimyasalları daha ileri saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Tetrahidrofuran (THF), asetonitril (ACN), diklorometan, dimetil formamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözücüler uygun kurutma yöntemleri ile kurutulduktan sonra deney öncesi damıtılarak kullanıldı. Trietilenglikol ve tetraetilenglikol ditosilat kaynak [22]'e göre sentezlendi. Tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO₄) ve tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) destek elektrolitleri (Aldrich, 98%) alındığı şekilde kullanıldı.

Trietilen glikol bis(o-aminofenil) eter (M7) ve tetraetilen glikol bis(o-aminofenil) eter (M8) monomerlerinin sentezi literatürde [23] verilen yöntem ile gerçekleştirildi.

Bis(p-nitrofenil) bileşikleri 3 veya 4 köprülü olması için gereken bis(p-toluensulfonyl) ve potasyum p-nitrofenolat ile dimetilformamid içinde 24 saat süre ile karıştırıldı. Elde edilen M7 ve M8 maddeleri 10% paladyum içeren ve içinde karbon bulunan hidrazin hidrat ile 13 saat süreyle etanol içerisinde kaynatıldı ve 7 ile 8 eldesi sağlandı.

Aynı metotla M5, M9, M11 ve M12 monomerlerinin sentezi de gerçekleştirilmiştir.

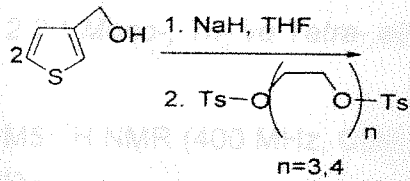


Şema 1

20 mmol 2-tiyenil metanol (veya 3-tiyenil metanol) NaH içeren 200 ml kuru tetrahidrofuran içerisinde Ar altında 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. 19.5 mmol istenen eter uzunluğuna sahip uygun ditosilat 1 saatten uzun bir sürede damla damla eklendi ve karışım 24 saat süreyle kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklendikten sonra 0.1 M HCl ile nötralizasyon işlemi berrak sarı bir solüsyon elde edilene kadar devam etti ve dietil eter ya da diklorometan ile ayırma yapıldı. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulup süzüldü ve süzüntü uçurulurak geride kalan yağimsı karışım kolon kromatografisinde uygun etil asetat/hekzan karışımı ile ayrılarak istenen monomer saflaştırıldı [24]. Ürün analizi için 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi kullanılmıştır.

Şema 3.

2.1. Monomerlerin NMR Analizleri



1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

77.53.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

7.41, 4.1, $J = 4.63$ Hz) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

79, 69.69, 68.48.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

7.0 ppm, 4.15 ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

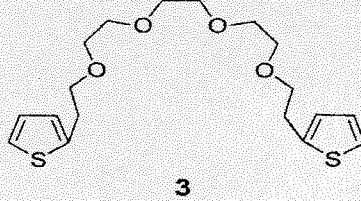
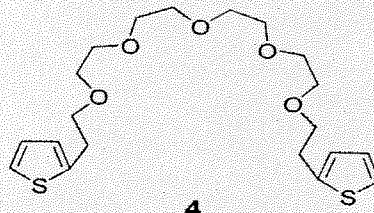
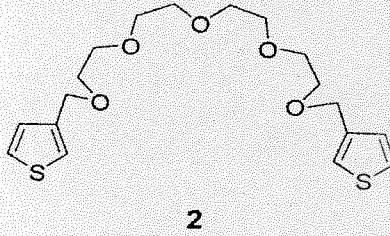
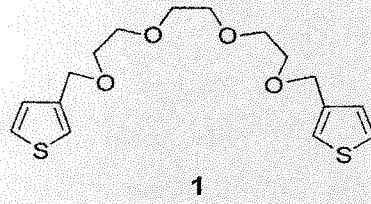
75, 70.62.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

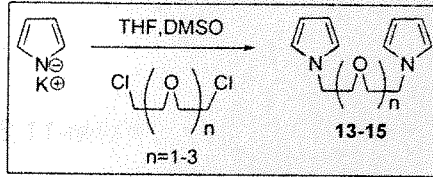
7.2 Monomer, THF

Şema 2

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)



3,15 g pirolün potasyum tuzu kuru 10 ml THF ve 5ml DMSO içerisinde çözüldükten sonra 8 ml THF içinde çözülen 10 mmol ilgili kloroetoksietiler üstteki karışıma Ar altında damla damla eklendi. Bir gece süresince oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözeltide bulunan THF uçurularak uzaklaştırıldı ve su eklenerek eter ile ayırma işlemi yapıldı. Organik kısım su ile birkaç defa yıkandıktan sonra eter fazı MgSO₄ ile kurutulup uçurularak silika kolon ile 3:1 hekzan:etil asetat karışımı ile saflaştırılarak sarı renkte yağimsı madde elde edildi.



Şema 3.

2.2 Monomerlerin NMR Analizi

2.2.1 Mono-, Tri- ve Tetra- etilen Glikol Bis(o-aminofenil) Eter (M5, M7 ve M8)

M5: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.39 (s,4H) ppm, 6.72-6.90 (m, 8H) ppm.

¹³C NMR 100 MHz (CDCl₃) δ/ppm: 146.25, 136.87, 121.94, 118.38, 115.36, 112.62, 67.53.

M7: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.77 (s,4H) ppm, 3.89 (t, 4H, J = 4.65 Hz) ppm, 4.19 (t, 4H, J = 4.63 Hz) ppm, 4.36 (bs, 4H) ppm, 6.77-6.88 (m, 8H) ppm.

¹³C NMR 100 MHz (CDCl₃) δ/ppm: 146.35, 137.23, 121.93, 118.26, 115.35, 113.16, 70.79, 69.89, 68.48.

M8: ¹H NMR (400 MHz in CDCl₃) δ: 3.69-3.74 (m, 8H) ppm, 3.8 (bs, 4H), 3.86 (t, 4H, J = 4.70 Hz) ppm, 4.16 (t, 4H, J = 4.69Hz) ppm, 6.63-6.83 (m, 8H).

¹³C NMR 100 MHz (CDCl₃) δ/ppm: 146.42, 136.93, 121.88, 118.40, 115.48, 113.12, 70.76, 70.65, 69.82, 68.43

2.2.2 Mono-, Tri- ve Tetra- etilen Glikol Bis(m-aminofenil) Eter (M9, M11 ve M12)

M9: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.28 (s,4H) ppm, 6.32-7.1 (m, 8H) ppm.

M11: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.74 (s, 4H) ppm, 3.84 (t, 4H, $J = 4.63$ Hz) ppm, 4.09 (t, 4H, $J = 4.61$ Hz) ppm, 4.36 (bs, 4H) ppm, 6.26-7.07 (m, 8H) ppm.

^{13}C NMR 100 MHz (CDCl_3) δ /ppm: 159.94, 148.01, 130.07, 108.14, 104.58, 101.85, 70.81, 69.81, 67.25.

M12: ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3) δ : 3.70-3.72 (m, 8H) ppm, 3.83 (t, 4H, $J = 4.66$ Hz) ppm, 4.08 (t, 4H, $J = 4.65$ Hz) ppm, 6.26-7.16 (m, 8H).

^{13}C NMR 100 MHz (CDCl_3) δ /ppm: 159.94, 147.89, 130.04, 108.14, 104.63, 101.87, 70.77, 70.67, 69.776, 67.26

2.2.3 1,12-bis(2-tiyenil)-2,5,8,11-tetraokzadodekan (M3)

Sarı berrak ve yağimsı. Yaklaşık 70 % verim. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ /ppm: (m, J (Hz)): 3.54-3.56 (m, 16 H), 4.62 (s, 4 H), 6.85-6.89 (m, 4 H), 7.11-7.17 (dd, $J = 5$ Hz, 2 H). ^{13}C -NMR 100 MHz (CDCl_3) δ /ppm: 141.46, 126.88, 126.70, 126.02, 71.09, 71.04, 69.45, 68.01.

2.2.4 1,15-bis(2-tiyenil)-2,5,8,11,15-pentaokzapentadekan (M4)

Sarı berrak ve yağimsı. Yaklaşık 70 % verim. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ /ppm: (m, J (Hz)): 3.74-3.80 (m, 16 H), 4.92 (s, 4 H), 7.07-7.12 (m, 4 H), 7.39 (dd, $J = 5$ Hz, 2 H). ^{13}C -NMR 100 MHz (CDCl_3) δ /ppm: 141.50, 126.88, 126.68, 126.02, 71.09, 71.05, 69.46, 68.02.

2.2.5 1,12-bis(3-tiyenil)-2,5,8,11-tetraokzadodekan (M1)

Sarı berrak ve yağimsı. Yaklaşık 70 % verim. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ /ppm: (m, J (Hz)): 3.52-3.63 (m, 12 H), 4.48 (s, 4 H), 6.97 (dd, $J = 4.28$ Hz, 2 H), 7.11 (d, $J = 2.22$ Hz, 2 H), 7.19 (m, 2 H).

^{13}C -NMR 100 MHz (CDCl_3) δ /ppm: 139.92, 127.65, 126.13, 122.95, 71.03, 69.74, 68.77.

2.2.6 1,15-bis(3-tiyenil)-2,5,8,11,15-pentaokzapentadekan (M2)

Sarı berrak ve yağimsı. Yaklaşık 70 % verim. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: (m, J (Hz)): 3.51-3.58 (m, 16 H), 4.48 (s, 4 H), 6.97 (dd, J= 4.87 Hz, 2 H), 7.11 (d, J= 1.84 Hz, 2 H), 7.19 (m, 2 H).

¹³C-NMR 100 MHz (CDCl₃) δ/ppm: 139.86, 127.66, 126.16, 123.04, 71.08, 69.73, 68.85.

2.2.7 1,11-bis(1,1-pirol)-3,6,9-triokzaundekan (M15)

Sarı berrak ve yağimsı. ~%76 verim. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ/ppm: 3.45–3.47 (m, 8 H), 3.63 (t, J = 5.6 Hz, 4 H), 3.94 (t, J = 5.6 Hz, 4 H), 5.99 (d, J = 1.7 Hz, 4 H), 6.56 (d, J = 1.7, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 122.22, 109.71, 97.62, 72.81, 72.15, 72.08, 50.95.

2.3 Monomerlerin Polimerizasyonu

2.3.1 M7 ve M8 için Dönüşümlü Voltametri Çalışması

M7 ve M8 monomerlerinin dönüşümlü voltametrisi elektrolit olarak 3.0 M H₂SO₄ içeren sulu çözeltide çalışıldı. Pt disk çalışma elektrotu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl elektrot da referans elektrot olarak kullanıldı.

2.3.2 M 7 ve M 8 için Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme 3.0 M H₂SO₄ içeren sulu çözeltide dönüşümlü voltametri ve/veya sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirildi. Pt levha yüzeyinden ayıramadığımız polimer filmini aynı koşullarda ITO kaplı cam elektrot üzerinde elde edildi ve bu filmi elektrot yüzeyinde sıyırmak mümkün oldu. Sıyrılan film yine vakum altında kurutuldu.

2.3.3 M1–M4 için Dönüşümlü Voltametri Çalışması

M3, M4, M1 ve M2 monomerlerinin elektrokimyasal davranışları TBAPF₆-CH₃CN elektroliz ortamında incelendi. Pt teli ve Pt sarmalı sırasıyla çalışma ve karşıt elektrotlar olarak kullanıldı. Referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarından önce oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için sistemden Ar geçirildi.

2.3.4 M1-M4 için Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme 0.1 M TBAPF₆-CH₃CN karışımında üçlü elektrot hücresinde yapıldı. Film eldesi için 1 cm² yüzey alanına sahip Pt levhalar kullanıldı. Elde edilen polimer filmleri elektrot yüzeyinden sıyrıldıktan sonra CH₂Cl₂ ile yıkanarak kurumak üzere vakum altında 60 °C sıcaklıkta 12 saat bekletildi.

2.3.5 M13-1M15 için Dönüşümlü Voltametri Çalışması

Monomerlerin elektrokimyasal davranışları döngümlü voltametre yardımı ile 0.1 M TBAClO₄ /asetonitril elektrolit-çözücü ortamında incelendi.

2.3.6 M13-M15 için Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme .1 M TBAClO₄ /asetonitril çözeltisi içeren üçlü elektrot hücresinde dönüşümlü voltametri tekniği ile yapıldı.

2.3.7 M7 Monomerinin Kimyasal Polimerleştirilmesi

125 mmol 7 200 ml ve 0.1 M HCl içerisinde çözüldü ve çözelti sıcaklığı 0-5 °C ye indirildi. Daha önce 50 mililitrelik 0.1 M HCl içinde soğutulmuş olan 125 mmol (NH₄)₂S₂O₈ çözeltisi hızlı biçimde karıştırılan monomer çözeltisine yavaş yavaş eklendi. Beş saat daha 0-5 °C sıcaklıkta karıştırılan çözelti süzülerek çökelti ayrıldı ve 1.0 M HCl

ile süzüntü renksiz oluncaya kadar yıkandı. Çökelti 60 °C sıcaklıkta 48 saat süre ile vakum altında kurutularak siyah toz halinde 70 % verimle polimer elde edildi.

2.3.8 M4 Monomerinin Kimyasal Polimerleştirilmesi

P4 nin sentezi [25] numaralı referansa dayanılarak yapılmıştır. Monomerden 0.7 mmol (0,28 g) alınarak kuru CH₂Cl₂ içinde hazırlanan çözelti 0.14 mmol I₂ içeren CH₂Cl₂ karışımı damla damla eklenmiştir. Ekleme işleminden sonra elde edilen çözelti 24 saat süreyle kaynatılmıştır. Kaynatma işleminden sonra karışım metanol içerisine dökülerek çökelti oluşması sağlanmış bu çökelti süzülüp metanol ile yıkanmış ve vakum altında 60 °C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır.

2.4 Gereçler

Elektrokimyasal davranımlarını belirlemek amacı ile yapılan deneylerde çalışma ve karşıt elektrotları olarak platin disk ve/veya platin tel kullanılmıştır. Spektroelektrokimya çalışmalarında ise indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO, Delta Tech. 8-12 Ω) çalışma elektrotu olarak ve tüm deneylerde referans elektrot olarak da deneylerde belirtilmek üzere Ag/AgCl, doymuş kalomel elektrot (SCE), veya Ag tel kullanılmıştır.

Kasyon tutma eğilimlerini belirlemek için yapılan sıyırma voltametri ve diğer elektrokimya deneylerinde güç kaynağı olarak PHE 200 Fiziksel Elektrokimya Yazılımı yüklü olan Gammry marka cihaz kullanılmıştır. UV deneylerinde HP 8453A UV-VIS spektrometre, polimerlerin paramanyetik davranımlarının araştırılması için Varian E12 ESR spektrometre cihazları ile çalışılmıştır.

FTIR analizleri için BRUKER Vertex-70 FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri için ise Bruker Instrument-NMR Spektrometre cihazı, polimerlerin

ısıya karşı davranımlarının araştırılmasında da DSC 910S/TA 2000 ve Perkin-Elmer Pyres 1TGA cihazları kullanılmıştır.

2.5 P7 ve P8 Polimerleri Kullanarak Sıyırma Voltametri Tekniği ile Katyon Analizi

2.5.1 Camsı Karbon Elektrotun P7 veya P8 ile Kaplanması

Yukarıda belirtilen polimerleşme koşulları ile camsı karbon elektrotun yüzeyi polimer ile kaplandı. Kaplama işlemi 20 döngü ile yapıldıktan sonra sonra iyonuz (de-iyonize) su ile ultrasonik banyoda iyice yıkanıp ölçüme kadar yine iyonuz su içerisinde bekletildi.

2.5.2 Sıyırma Voltametrizi

Analizi yapılmak istenen metal iyonlarının nitrat tuzları 0,01 M HNO₃ içerisinde stok olarak hazırlandı. Analize başlamadan önce 0,2 M asetat tamponundan (pH=4,7) oluşan ortamdan 10 dakika süreyle N₂ gazı geçirilerek oksijen uzaklaştırıldı. Bu işlem her analizden önce de 30'ar saniye olarak tekrarlandı. Polimer ile kaplanmış elektrot analiz edilecek metal iyonun bulunduğu solüsyona daldırıldıktan sonra biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi sırasıyla -1,2 V ve 120 saniye uygulandı ve bu sırada solüsyonun karıştırılmasına devam edildi. Belirtilen süreden sonra 30 saniye kadar çözeltinin dinlenmesine izin verildi ve sonra pozitif yönde 5 mV adım genliği, adım süresi 0,2 s, darbe genliği ve süresi sırasıyla 25 mV ve 0,02 s olacak şekilde her 0,2 s'de bir veri alınarak tarama yapıldı. Bu metot ile de kurşun, kadmiyum ve bakır için kalibrasyon eğrileri elde edildi.

2.5.3 Elektrotun Temizlenmesi

Analizlerden sonra yüzeyde kalma ihtimali olan yükseltgenememiş metal kalıntıları için 0,2 V potansiyel 60 saniye süreyle uygulanmış ve kör çözelti akımına yeniden ulaşıldıktan sonra yeni derişimlerde analize devam edilmiştir.

2.6 P15 Polimeri Kullanılarak Elektrokimyasal Empedans Tekniği ile Gümüş Analizi

Kasyonlara karşı duyarlılık kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle setezlenen iki farklı P15 için çalışılmıştır. İlk olarak elektrokimyasal yöntemle sentezlenen P15' in gümüşe karşı duyarlılığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir.

2.7 P13-P15 Polimerleri Kullanılarak ICP-OES Tekniği ile Nadir Toprak Elementleri Analizi

Nadir toprak elementlerinin analizi önzenginleştirme metodu kullanılarak ICP-OES tekniği ile yapılmıştır.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Monomer M7, M8 ve Bunların Polimerlerinin (P7, P8) Analiz ve Karakterizasyonu

3.1.1 M7 ve M8 için Polimerleşme ve Döngülü Voltametri Çalışması

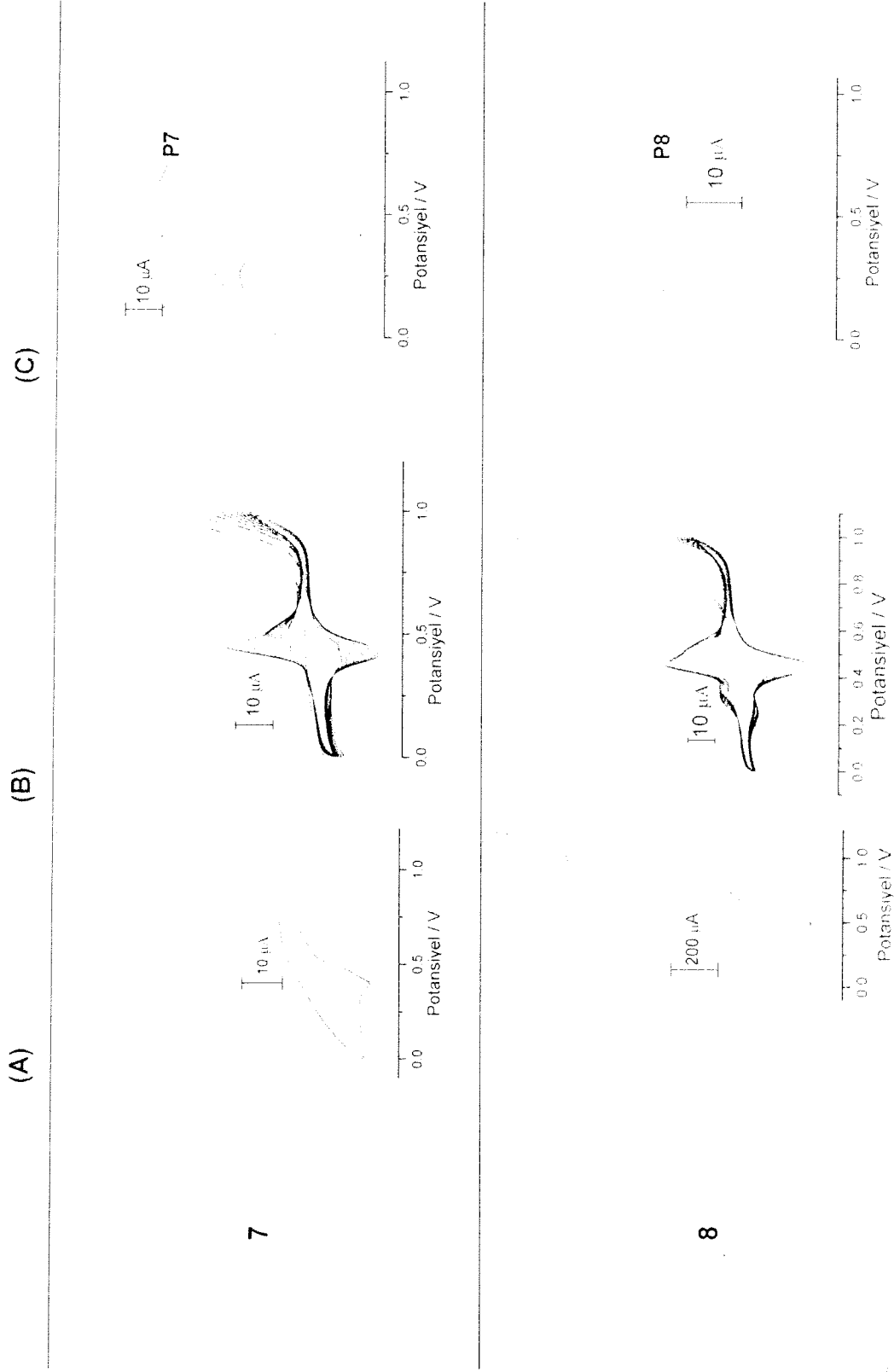
M7 ve M8 monomerlerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesinden önce döngülü voltametri ile elektrokimyasal davranımları incelenmiştir. Döngülü voltametri çalışması 3,0 mol/L sulu sülfürik asit içerisinde yapılmıştır. Monomerlerin ve polimerlerin yükseltgenme potansiyel değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Monomer 7, 8 ve bunların polimerlerinin yükseltgenme potansiyelleri

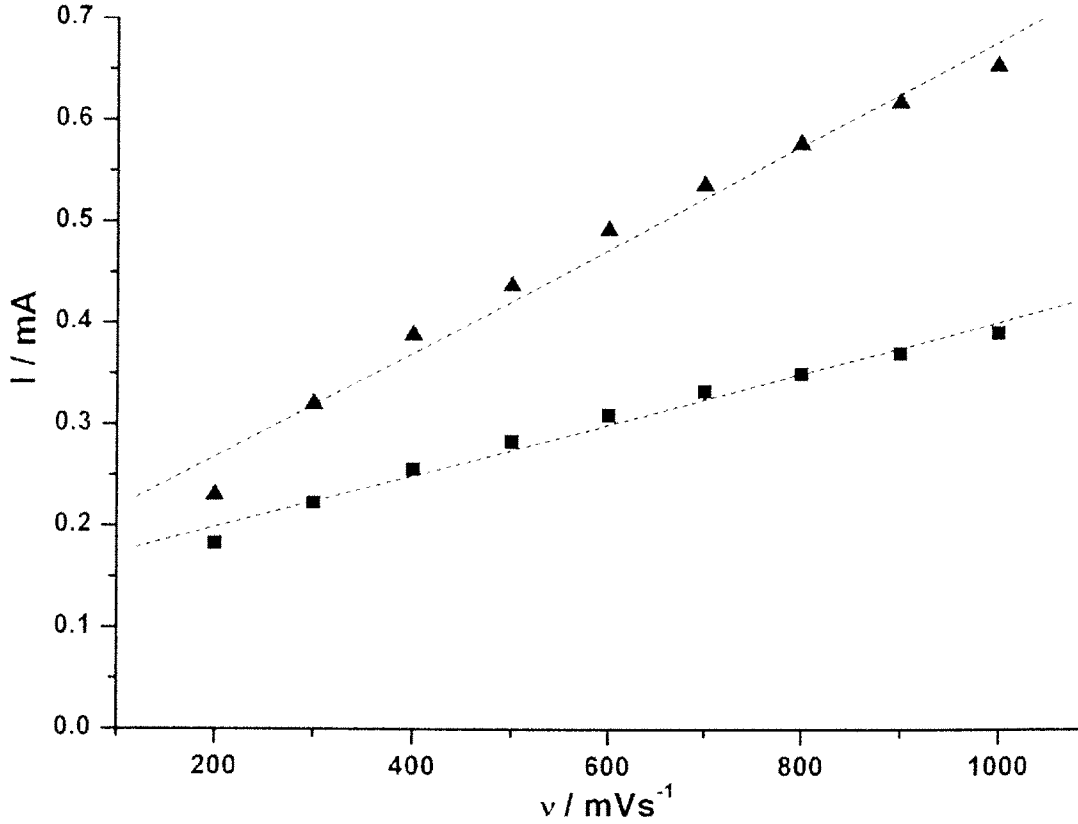
Monomer	Monomer	Polimer	
	E_{pa} (V)	E_{pa} (V)	E_{pk} (V)
7	0,97	0,48	0,42
8	0,98	0,47	0,43

Tablodan da görüldüğü gibi yapı içerisinde bulunan polieter zincirinin uzunluğu elektrokimyasal davranımda ciddi bir farka neden olmamaktadır. Döngü sayısı arttıkça yaklaşık olarak 0,43 V potansiyel değerinde yeni, tersinir bir sinyal belirgin biçimde oluşmakta ve bu sinyalin ulaştığı akım değeri de artmaktadır. Bu davranım bize elektrot üzerinde elektro-aktif bir polimer filminin oluştuğunu göstermektedir. Monomer ve polimerlerin elektrokimyasal davranımları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Kolon (A) Monomerlerin davranımı, (B) Polimerleşme sırasındaki davranımları, (C) Polimer filmlerinin davranımı

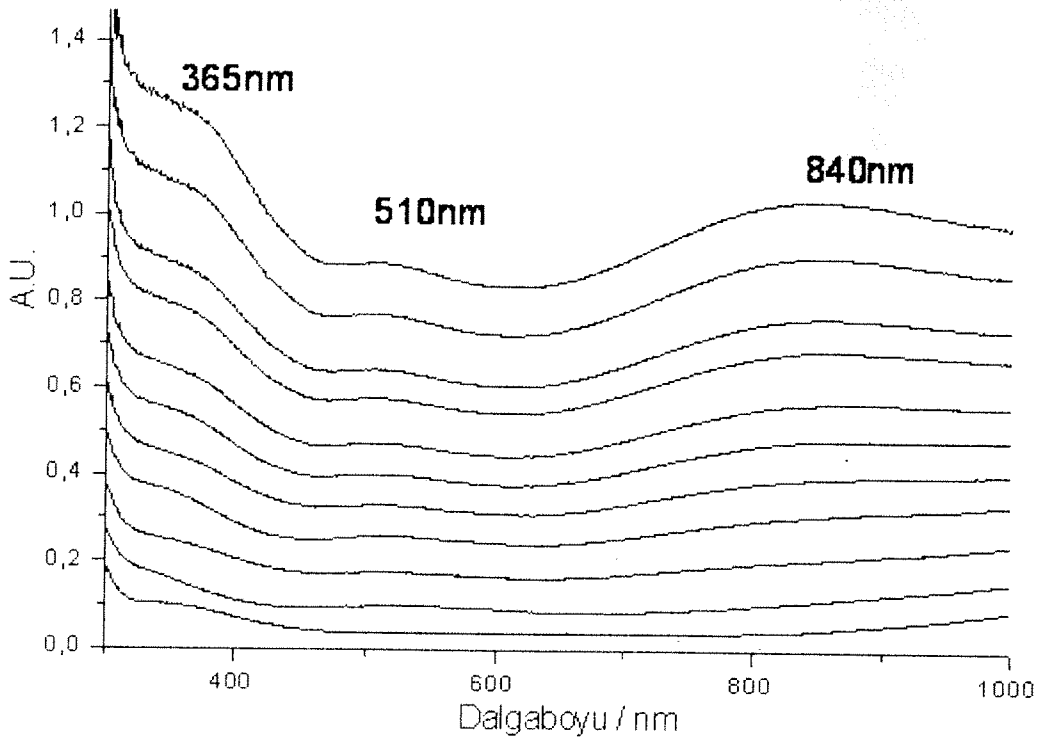


P7 ve P8 polimerleri için potansiyel tarama hızının tersinir sinyale ait yükseltgenme akımına etkisi monomersiz ortamda incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1 den görüldüğü gibi yükseltgenme akımı potansiyel tarama hızı ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu davranım elektrot yüzeyinin polimer filmi ile kaplı olduğunu ve elektron transferinin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.1. Yükseltgenme akımına karşılık tarama hızı (■) P7 ($r^2 = 0.99$), (▲) P8 ($r^2=0.99$)

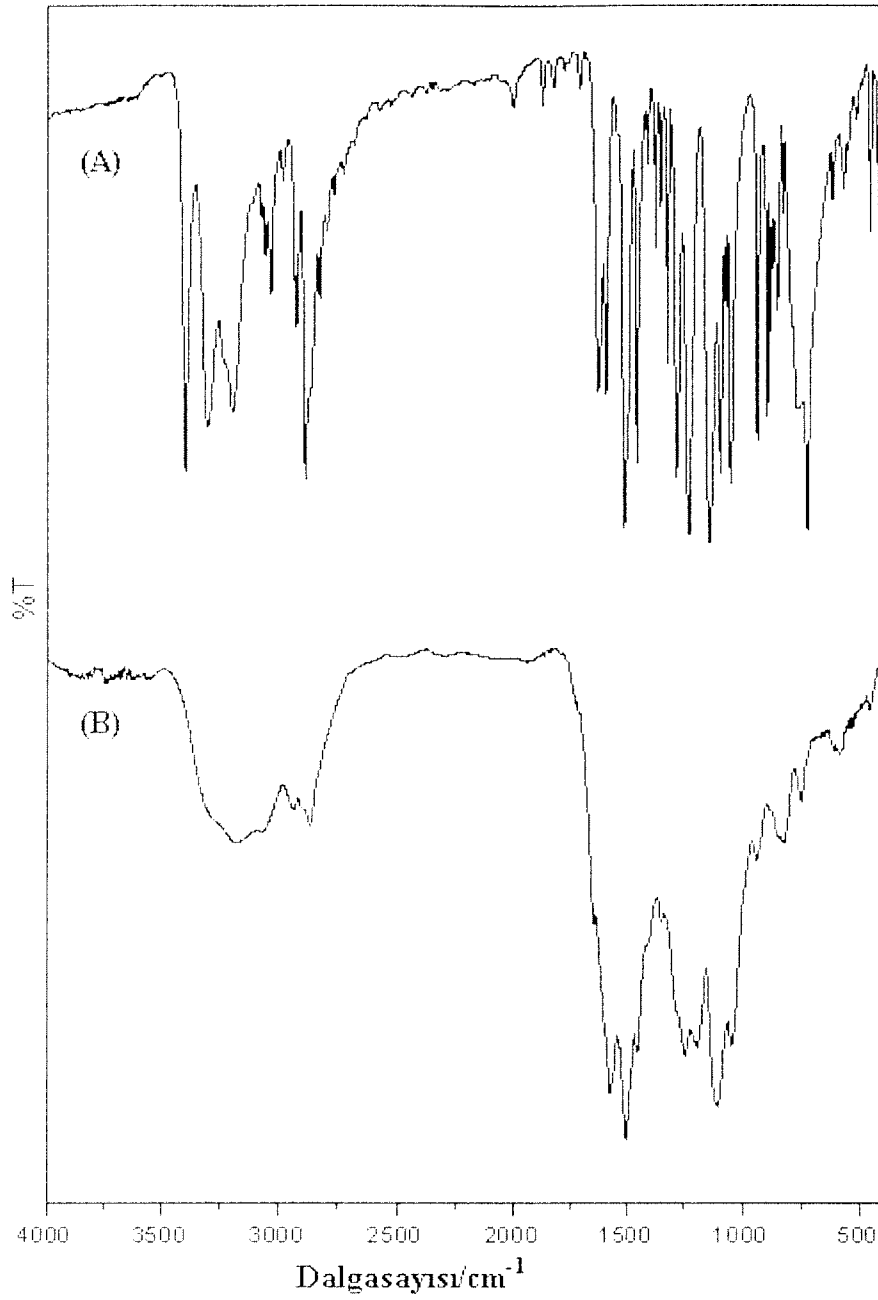
M7 ve M8 monomerlerinden polimer eldesi organik çözücülerde mümkün olmamıştır ve sınırlanabilir polimer filmi ancak yüksek asit derişimli (3,0 M H₂SO₄) sulu çözeltide ve ITO üzerinde döngülü voltametri ve sabit potansiyel (E = 1,0 V) ile sentezlenebilmiştir. Sabit potansiyel uygulanırken alınan UV taramasında (Şekil 3.2) P7 için 365, 510 ve 840 nm dalga boylarında polimer filmine ait bantların oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. Sabit potansiyel ile polimerleşme sırasında 5 s aralıkla alınan P7'e ait UV spektrumu

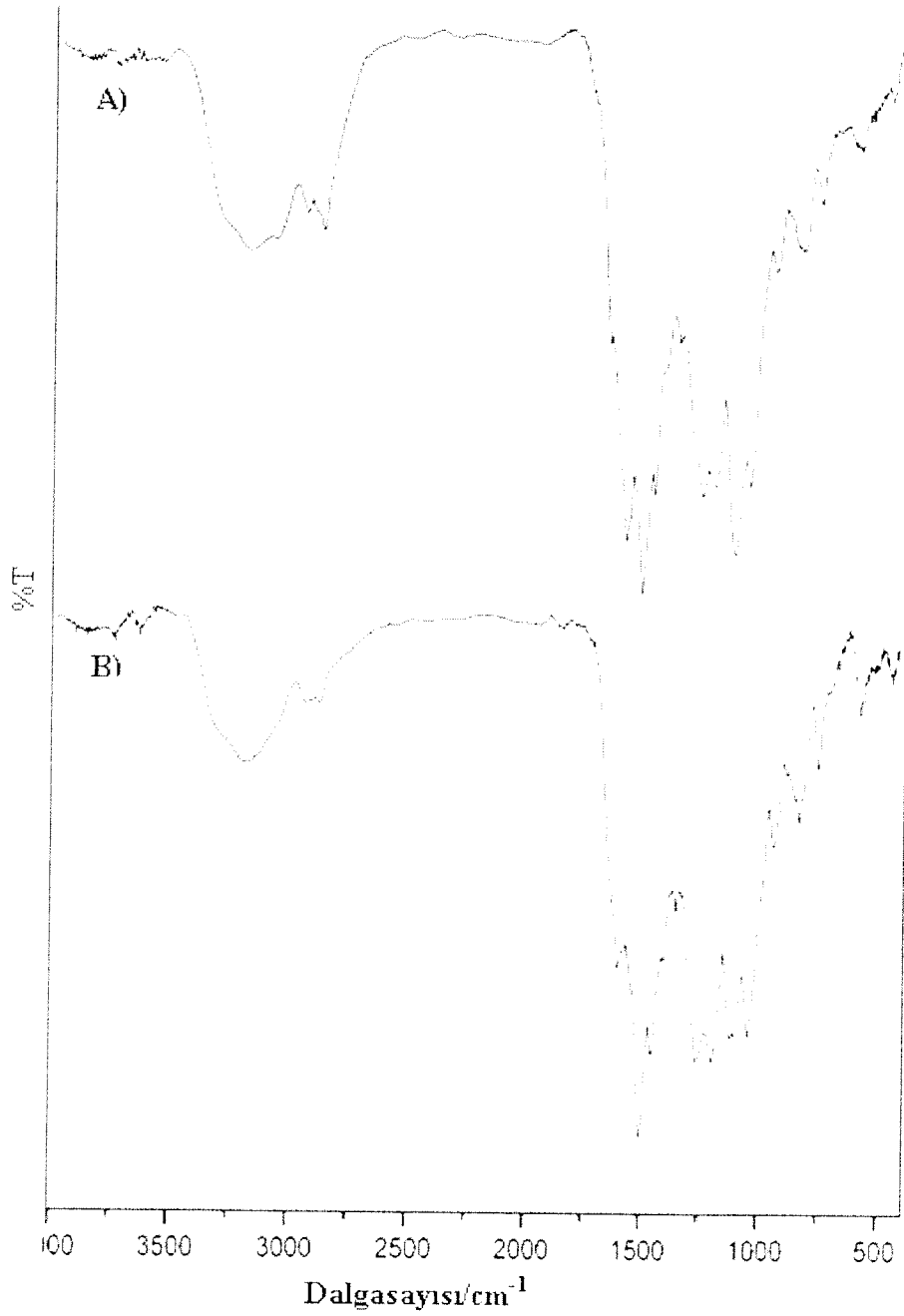
3.1.2 M7,M8 ve Polimerlerinin Karakterizasyonu: FTIR Analizi

Elektrokimyasal olarak elde edilen P7 filminin FTIR analizi Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Yaklaşık 3300 cm^{-1} deki üçlü sinyal elektrokimyasal polimerleşmenin -NH_2 üstünden yürüdüğünü göstermektedir. 1505 ve 1576 cm^{-1} bandları polimer içerisindeki quinoid ve benzonoid yapıları tanımlamaktadır. Yine bu yapılar içerisindeki C-N titreşimine ait sinyalleri de 1245 ve 1195 cm^{-1} de görebiliriz. Monomerde bulunan polieter zincirinin, polimer filmi oluşurken de korunduğunu 2866 cm^{-1} deki doymuş C-H gerinimlerinden ve 1105 cm^{-1} de bulunan C-O-C gerinimlerinden anlayabiliriz. 751 ve 829 cm^{-1} de görülen sinyaller de polimer ana zinciri içerisindeki *orto* ve *para* konumundan bağ yaptığını işaret etmektedir.



Şekil 3.3. (A) M7 ve (B) Elektrokimyasal olarak elde edilen P7 için alınan FTIR spektrumu

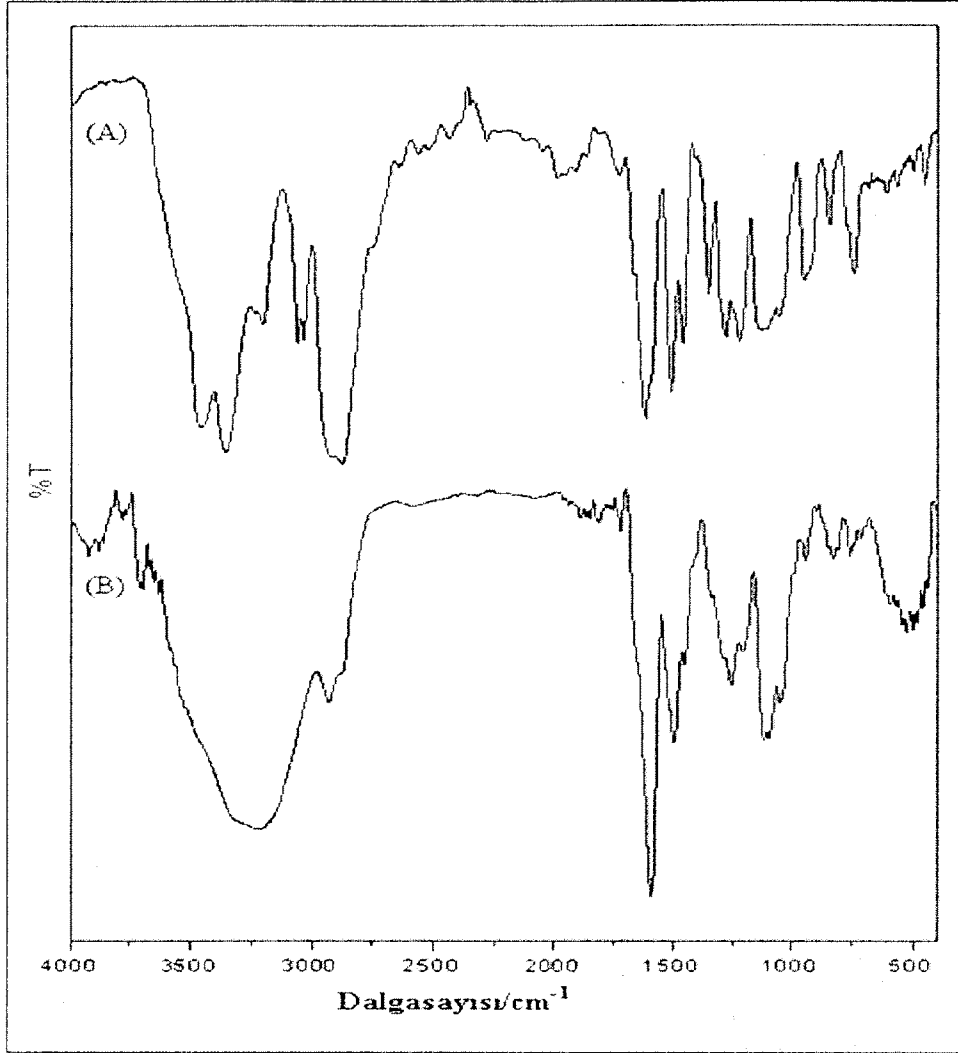
Kimyasal yolla elde edilen P7 polimerinin FTIR spektrumu da Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.4 den görüldüğü gibi kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ile elde edilen P7 polimerinin FTIR spektrumları belirgin bir farklılık göstermemektedir. Bu sonuca dayanarak, her iki yöntemle de monomerin aynı şekilde yükseltgenerek polimerleştiği söylenebilir.



Şekil 3.4. (A) Elektrokimyasal, (B) Kimyasal olarak elde edilen P7 polimeri için alınan FTIR spektrumları

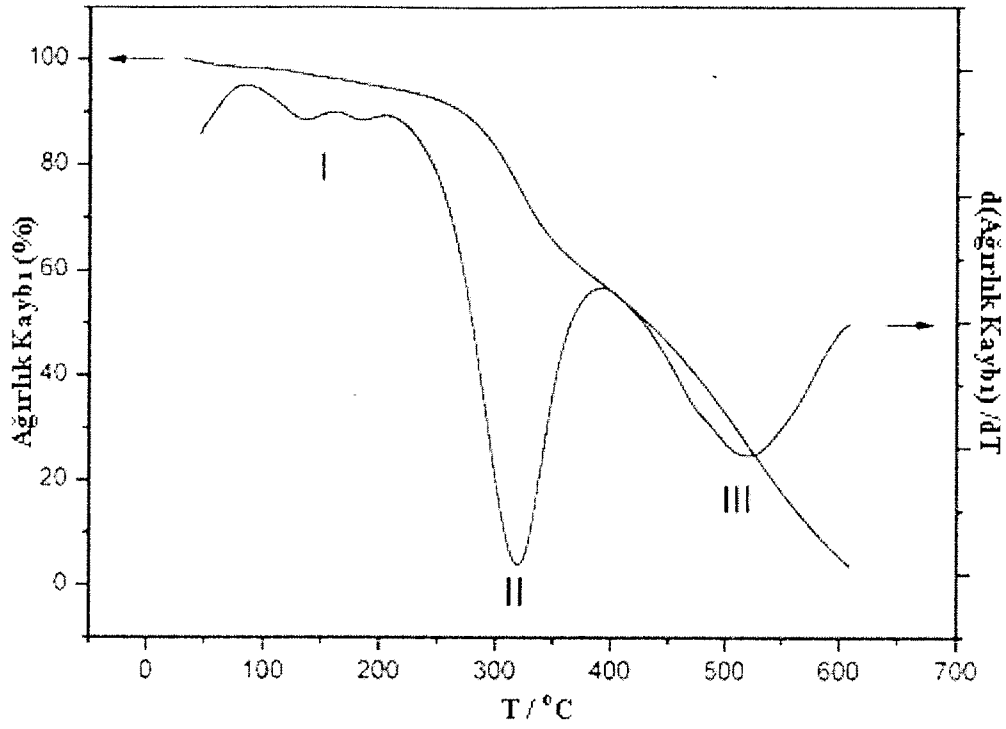
P8 için de (Şekil 3.5) yine P7 analizinde olduğu gibi yaklaşık aynı sinyaller gözlenmektedir. Bunları kısaca quinoid ve benzonoid için 1491 ve 1592 cm⁻¹deki bantlar, C-N vibrasyonu için 1252 ve 1201 cm⁻¹deki sinyaller ve son olarak da 2875 cm⁻¹deki doymuş C-H ve 1100 cm⁻¹de bulunan C-O-C gerinimleri de yapıdaki polieterin polimer zincirinde de korunduğunu gösterir sinyallerdir. *Orto* ve *para*

pozisyonlarının bağılı olduğuna dair de 753 ve 825 cm^{-1} de bulunan bantları yazabiliriz.



Şekil 3.5. (A) M8 ve (B) Elektrokimyasal olarak elde edilen P8 polimeri için alınan FTIR spektrumları

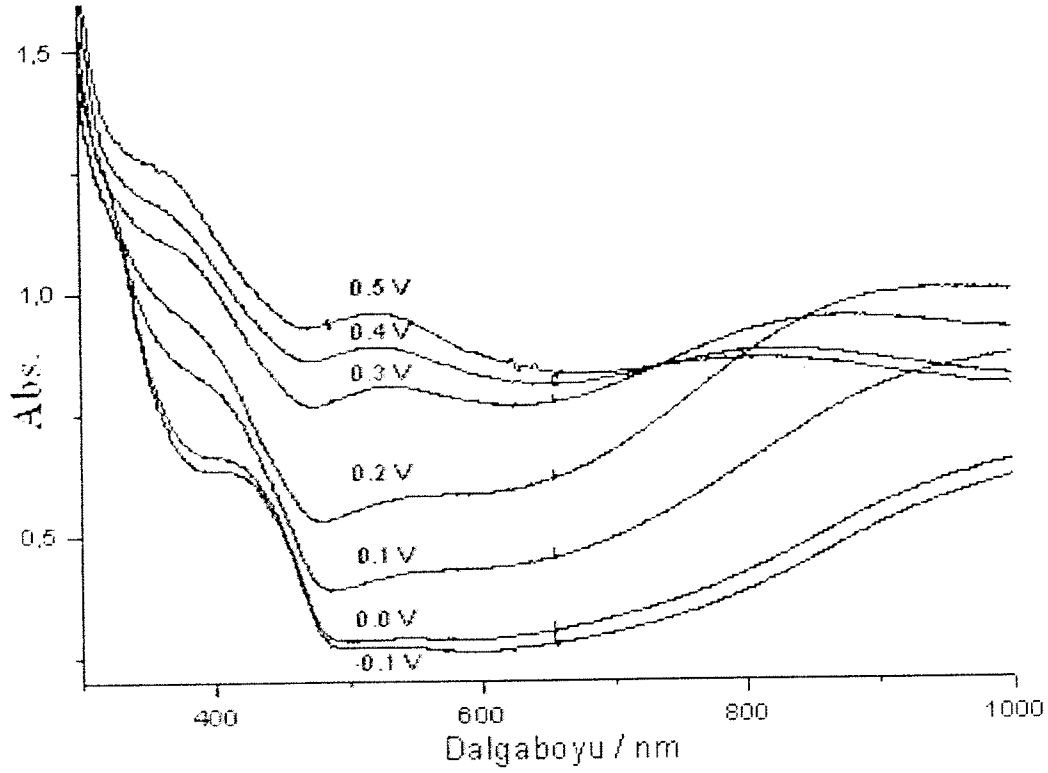
P7 filminin ısıl davranımını incelediğinde (Şekil 3.6) 80-100 $^{\circ}\text{C}$ civarında yapı içerisine hapsolmuş su moleküllerinin çıkışı ilk ağırlık kaybı olarak görülmektedir. Daha sonra 300 $^{\circ}\text{C}$ 'de dopantın yapıdan çıkışı olarak tahmin ettiğimiz kayıp ve son olarak da 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de kayıp gözlenmekte olup sıcaklık 600 $^{\circ}\text{C}$ 'ye geldiğinde ise polimer tamamen bozunmaktadır.



Şekil 3.6. P7 polimerine ait sıcaklık artışı ile ağırlık kaybı analizi (Isıtma hızı = 10°C / dak.)

3.1.3 P7 Filminin Spektroelektrokimyasal Analizi

P7 filminin spektroelektrokimyasal davranımını incelemek için ITO kaplanmış cam üstünde polimeri elektrokimyasal yolla sentezledikten sonra 3,0 M H₂SO₄ içeren monomersiz sulu çözeltide P7 ün soğurma spektrumunu değişik potansiyellerde kaydedildi (Şekil 3.7). Nötr haldeki P7'ün iki dalga boyunda soğurma bandının olduğu görülmektedir. 325 nm deki soğurma bandının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden, 415 nm dalgaboyundaki ikinci soğurma bandının ise radikal katyon ara ürününden kaynaklandığı düşünülmektedir [26].



Şekil 3.7. P7 filminin monomersiz H_2SO_4/Su ortamındaki spektro-elektrokimyasal davranımı.

Nötr halde kaydedilen elektronik soğurma spektrumu kullanarak değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji aralığının (band gap) 3,07 eV olduğu hesaplanmış ve P7 filminin elektronik soğurma spektrumunda pozitif yönde artan potansiyel fark karşısında 325 nm bandının şiddetinin azaldığı buna karşılık 430 nm bandının daha düşük dalgalıboylarına kaydığı ve 520 nm dalgalıboylunda yeni polaron bandının oluştuğı gözlemlenmiştir. P8 filminin de artan potansiyellerde yine aynı davranımı gösterdiği gözlenmiştir.

3.2 Monomerler M1-M4 ve Bunların Polimerlerinin (P1-P4) Analiz ve Karakterizasyonu

3.2.1 M3 ve M2 için Döngülü Voltametri ve Polimerizasyon Çalışması

Asetonitril ve TBAPF₆ çözeltisinde 0.1 M olarak hazırlanan M3 ve M2 monomerlerine ait elektrokimyasal veriler Tablo 3'te verilmiştir. M3 ve M4 monomerleri tersinir olmayan iki farklı potansiyelde yükseltgenme sinyali vermektedir. Bunlardan ilki 1,95 V diğeri de 2,5 V dur. Polieter grubunun 2,0 V'a kadar elektro-inert olduğu bilindiğinden [27] ilk yükseltgenme potansiyeli tiyofen halkasından elektroda elektron transferini işaret etmektedir. Ancak, M1 ve M2 monomerleri sırasıyla 2,1 V ve 2,05 V olmak üzere birer yükseltgenme sinyali vermişlerdir (Şekil 3.8).

Tablo 3. M1-M4 monomerleri için döngülü voltametri verileri. (SCE'ye karşı)

Monomer	Monomer	Polimer	
	E_{pa}/V	E_{pa}/V	E_{pc}/V
3	1,95 ve 2,50	-	-
4	1,97 ve 2,55	-	-
1	2,1	1,14	1,01
2	2,05	1,12	0,95

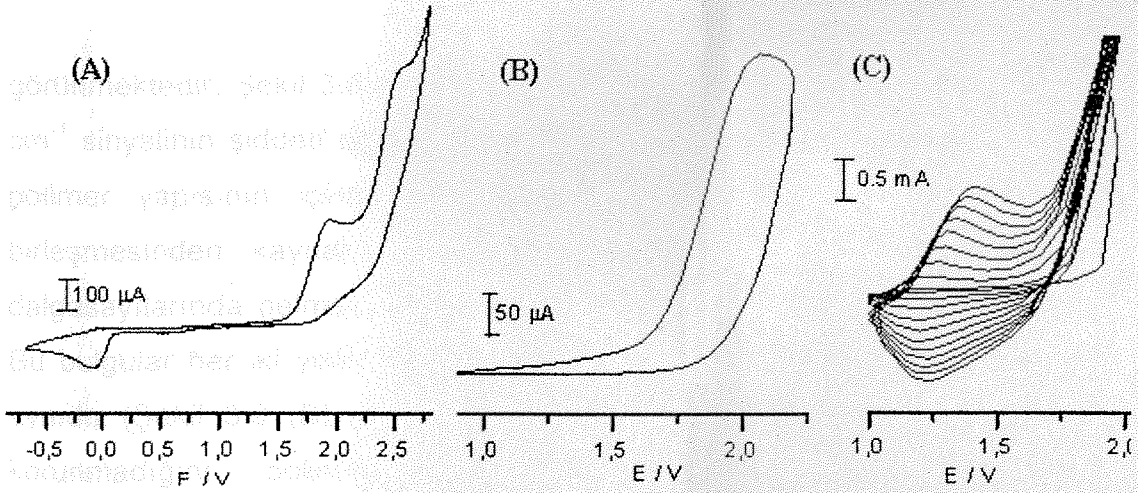
3.2 Monomerler M1-M4 ve Bunların Polimerlerinin (P1-P4) Analiz ve Karakterizasyonu

3.2.1 M3 ve M2 için Döngülü Voltametri ve Polimerizasyon Çalışması

Asetonitril ve TBAPF₆ çözeltisinde 0.1 M olarak hazırlanan M3 ve M2 monomerlerine ait elektrokimyasal veriler Tablo 3'te verilmiştir. M3 ve M4 monomerleri tersinir olmayan iki farklı potansiyelde yükseltgenme sinyali vermektedir. Bunlardan ilki 1,95 V diğeri de 2,5 V dur. Polieter grubunun 2,0 V'a kadar elektro-inert olduğu bilindiğinden [27] ilk yükseltgenme potansiyeli tiyofen halkasından elektroda elektron transferini işaret etmektedir. Ancak, M1 ve M2 monomerleri sırasıyla 2,1 V ve 2,05 V olmak üzere birer yükseltgenme sinyali vermişlerdir (Şekil 3.8).

Tablo 3. M1-M4 monomerleri için döngülü voltametri verileri. (SCE'ye karşı)

Monomer	Monomer	Polimer	
	E_{pa}/V	E_{pa}/V	E_{pc}/V
3	1,95 ve 2,50	-	-
4	1,97 ve 2,55	-	-
1	2,1	1,14	1,01
2	2,05	1,12	0,95



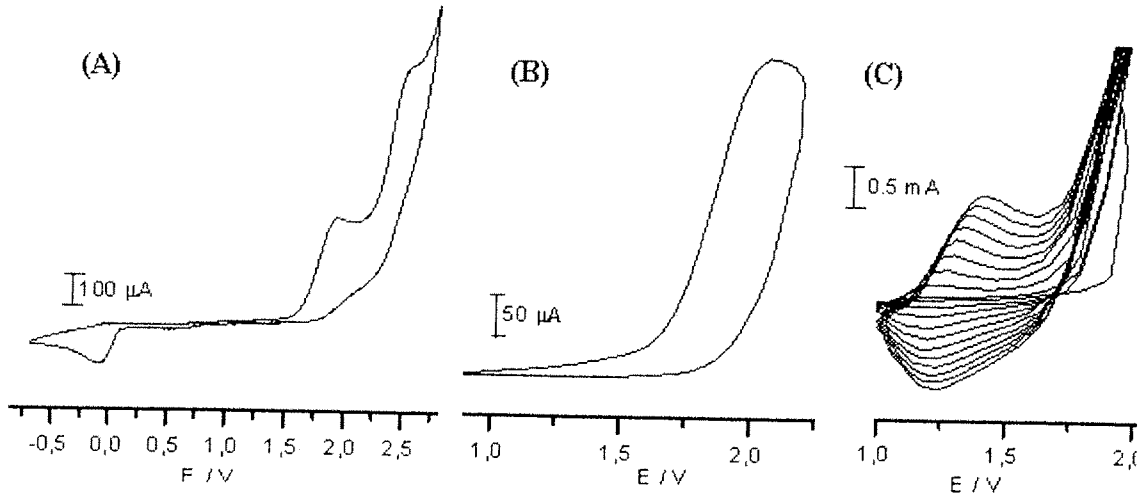
Şekil 3.8. Asetonitril içinde 0,1 M TBAPF₆ çözeltisinde alınan (A) 10⁻² M M4, (B) 10⁻³ M M1 ve (C) 10⁻² M M1 için 10 tekrarlı 100mV/s tarama hızında (SCE'ye karşı) alınan döngülü voltametriler.

Tablo 3 ve Şekil 3.8 incelendiğinde polieter köprü uzunluğunun, anilin türevlerinde olduğu gibi, yükseltgenme potansiyellerine belirgin bir etkisi görülmemektedir. Çoklu tarama sırasında, M3 ve M4 monomerlerinin aksine M1 ve M2 için tersinir sinyaller gözlenmiştir. Bu sinyallere ait akım değerleri tekrarlı döngülerde iletken polimerlerin karakteristiğine uygun olarak artmaktadır (Şekil 3.8 (C)).

3.2.2 3 ve 4 Monomerlerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Döngülü voltametre çalışmasının sonuçlarına dayanarak M3 ve M4 monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu 1,95 V'de (SCE'ye karşı) denendiğinde elektrot yüzeyinden çözelti içine geri difüzyon görülmüştür. Farklı çözücüler denense de elektrot yüzeyine film kaplamak mümkün olmadığından daha yüksek potansiyel olan 2,5 V uygulanarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kahverengi film CH₂Cl₂ içerisinde yıkanarak 60°C sıcaklıkta 12 saat süresince vakum altında kurutulmuştur.

Şekil 3.9 (A) ve (B) M4 monomerine ve bunun 2,5 V potansiyel gerilim ile elde edilmiş polimerine ait FTIR spektrumlarıdır. İlk spektrumda iki tiyofen halkası arasında bulunan polieterdeki metilen gruplarına ait sinyal 2866 cm⁻¹'de



Şekil 3.8. Asetonitril içinde 0,1 M TBAPF₆ çözeltisinde alınan (A) 10⁻² M M4, (B) 10⁻³ M M1 ve (C) 10⁻² M M1 için 10 tekrarlı 100mV/s tarama hızında (SCE'ye karşı) alınan döngülü voltametriler.

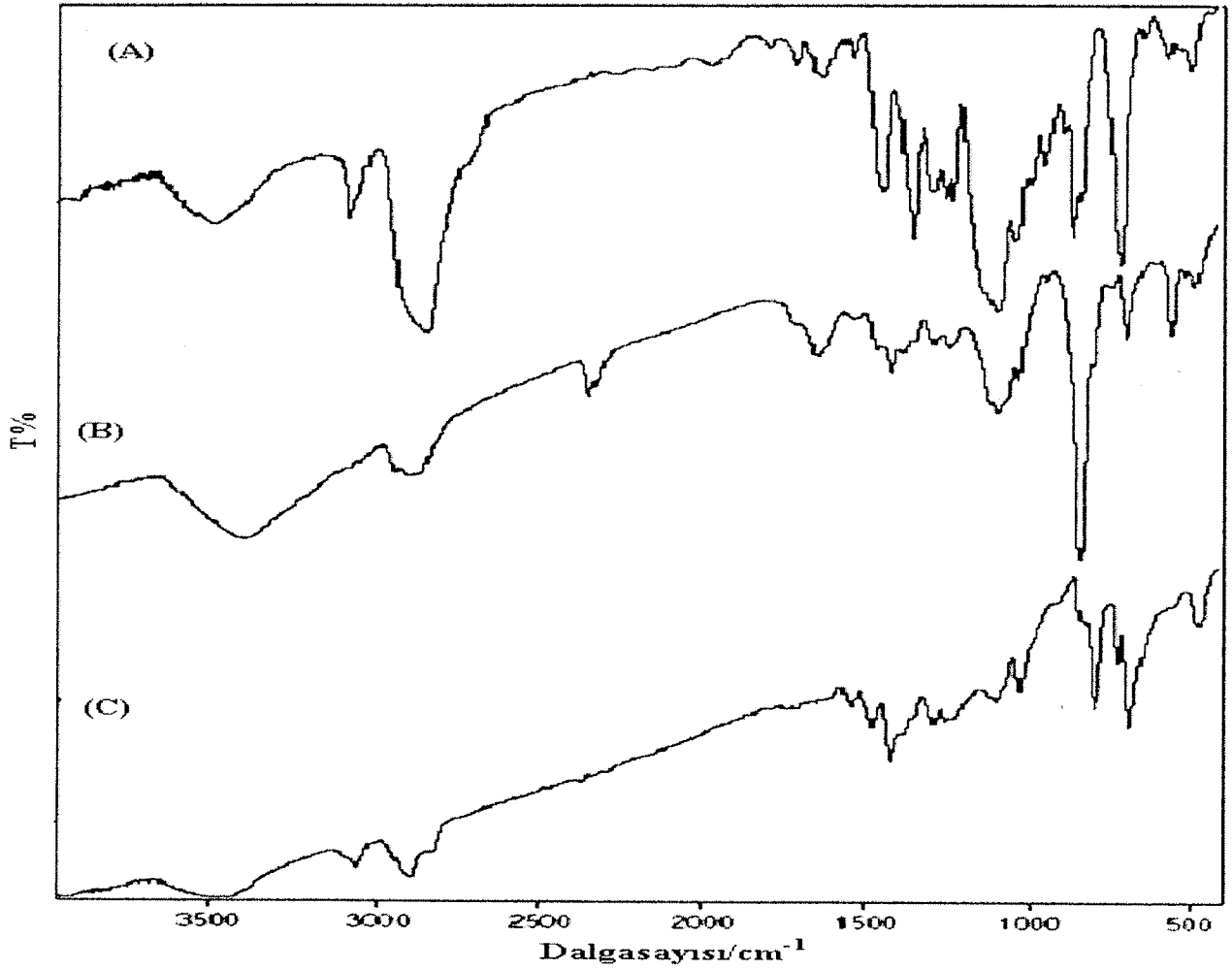
Tablo 3 ve Şekil 3.8 incelendiğinde polieter köprü uzunluğunun, anilin türevlerinde olduğu gibi, yükseltgenme potansiyellerine belirgin bir etkisi görülmemektedir. Çoklu tarama sırasında, M3 ve M4 monomerlerinin aksine M1 ve M2 için tersinir sinyaller gözlenmiştir. Bu sinyallere ait akım değerleri tekrarlı döngülerde iletken polimerlerin karakteristiğine uygun olarak artmaktadır (Şekil 3.8 (C)).

3.2.2 3 ve 4 Monomerlerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Döngülü voltametre çalışmasının sonuçlarına dayanarak M3 ve M4 monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu 1,95 V'de (SCE'ye karşı) denendiğinde elektrot yüzeyinden çözelti içine geri difüzyon görülmüştür. Farklı çözücüler denense de elektrot yüzeyine film kaplamak mümkün olmadığından daha yüksek potansiyel olan 2,5 V uygulanarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kahverengi film CH₂Cl₂ içerisinde yıkanarak 60°C sıcaklıkta 12 saat süresince vakum altında kurutulmuştur.

Şekil 3.9 (A) ve (B) M4 monomerine ve bunun 2,5 V potansiyel gerilim ile elde edilmiş polimerine ait FTIR spektrumlarıdır. İlk spektrumda iki tiyofen halkası arasında bulunan polieterdeki metilen gruplarına ait sinyal 2866 cm⁻¹'de

görülmektedir. Şekil 3.9 (B) ve (C)'de görüldüğü üzere -C-O-C- gerinimine ait 1093 cm^{-1} sinyalinin şiddeti oldukça azalmıştır. PF_6^- iyonuna ait 840 cm^{-1} sinyali dopantın polimer yapısının içine girdiğini göstermektedir. Tüm bunların yanın da $\alpha-\alpha'$ birleşmesinden kaynaklanan 802 cm^{-1} sinyali görünürken 820 ve 730 cm^{-1} dalgasayılarında gelmesi beklenen $\alpha-\beta$ birleşmesine ait sinyaller mevcut değildir. Bu bulgular her iki yolla (elektrokimyasal ve kimyasal) sentezlenen P4 polimerinde aynıdır (Şekil 3.9 (B) ve (C)). Tüm bunlar bize P4 içerisinde polieter grubunun korunmadığını polimerleşme sırasında kırılarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir.

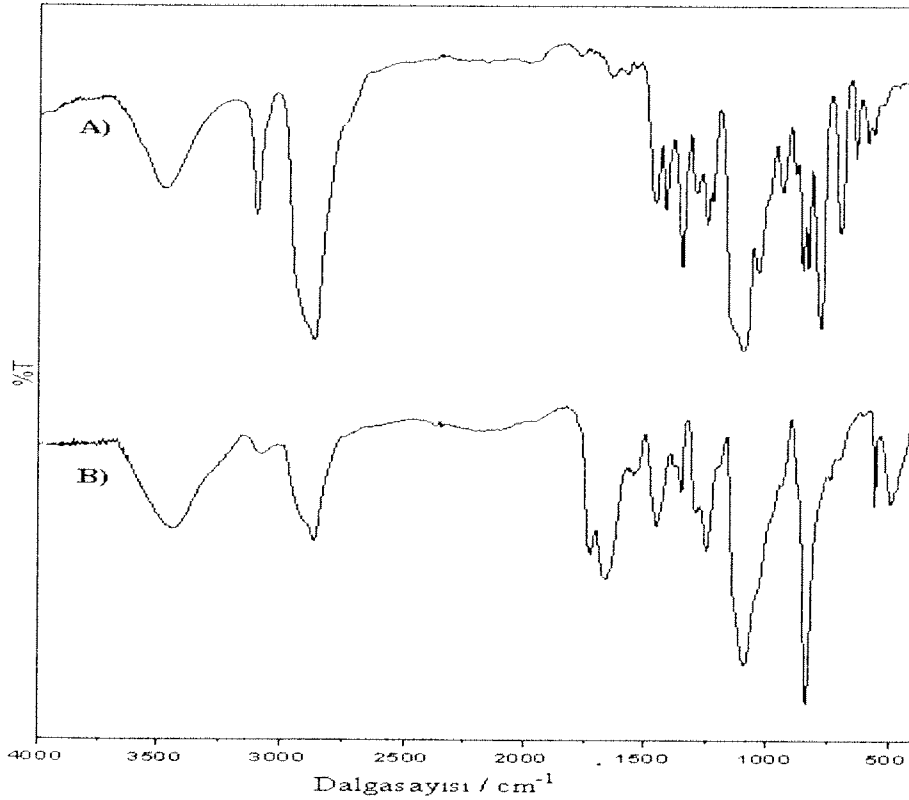


Şekil 3.9. (A) M4 monomerinin, (B) Elektrokimyasal ve (C) Kimyasal olarak I_2 ile sentezlenmiş P4 polimerinin FTIR spektrumları

3.2.3 M1 ve M2 Monomerlerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

M1 ve M2 monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M TBAPF6 içeren asetonitril içerisinde 1,9 V (SCE ye karşı) elektrokimyasal olarak elde edilen P1 filmi çalışma elektrounun yüzeyinden sıyrıldıktan sonra CH₂Cl₂ ile yıkanıp vakum altında kurutuldu.

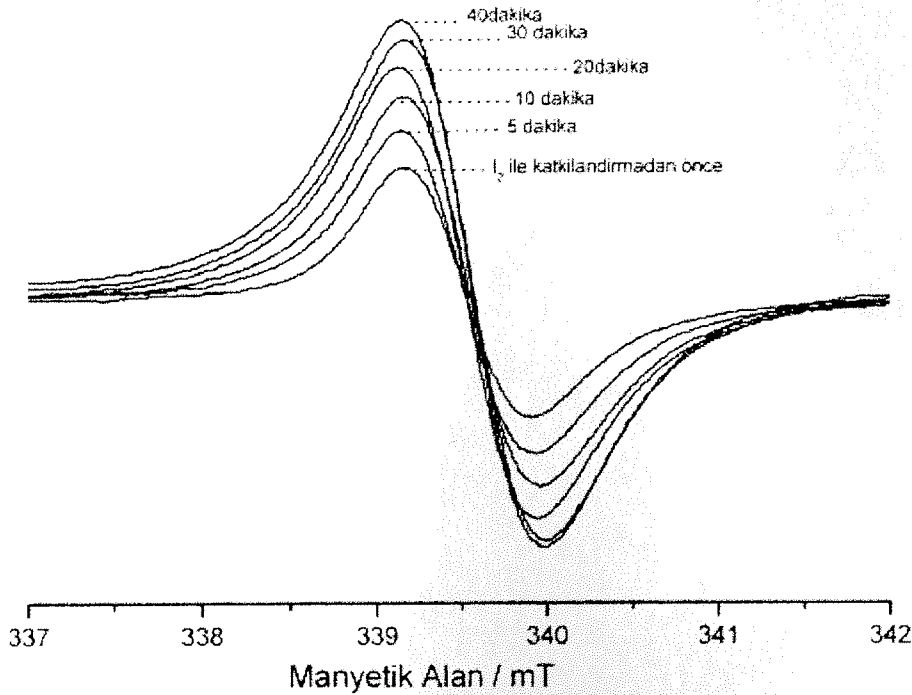
Elde edilen P1 filminin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10 (B)) spektrumda mevcut olan 2865 ve 1098 cm⁻¹ sinyalleri, M3 ve M4 monomerlerinden farklı olarak polieter köprüsünün polimerleşme esnasında korunduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, tiyofen halkalarının α-α' birleşmesine dair sinyali 800 cm⁻¹ de ve dopant anyonuna ait (PF₆⁻) sinyal de 840 cm⁻¹ de görülebilir.



Şekil 3.10. (A) M1 monomerinin ve (B) P1 polimerinin FTIR spektrumları.

Her ne kadar döngülü voltametri çalışmasında görülen M1 ve M2 monomerlerine ait sinyaller iletken polimer karakteristiğine uygun olarak artma

gösterdi ise de sabit potansiyel ile elde edilen polimer filmin iletkenliğinin çok düşük olması, bu filmin yükseltgenmiş halde kararlı olmadığı ve bu nedenle iletkenliğini kısa zamanda kaybettiğini göstermektedir. Filmin nötr halinin daha kararlı olduğu savına farklı bir kanıt bulmak amacı ile polimer filmi I_2 buharı ile etkileştirilerek katkılandırılmıştır. Filmin I_2 ile etkileşme süresi arttıkça iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiş ve bu gözlem değişik sürelerde I_2 ile etkileşmiş polimer filmin ESR spektrumu kaydedilerek de ayrıca kanıtlanmıştır (bkz Şekil 3.11). Şekil 3.11'den de görüldüğü gibi ESR sinyalinin ($\Delta H=0,83$ mT) şiddeti doplama ile artmaktadır. Bu artışa film üzerinde oluşan polaronlardan neden olduğu düşünülmektedir. Artan iletkenliğin, iyot buharının filmin üstüne gönderilme işlemi kesildikten sonra tekrar azaldığında gözlenmiştir. Bu sonuç filmin nötr halde daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni olarak yapı içerisinde bulunan polieter grupları yüzünden filmin havadaki neme duyarlı olması gösterilebilir.

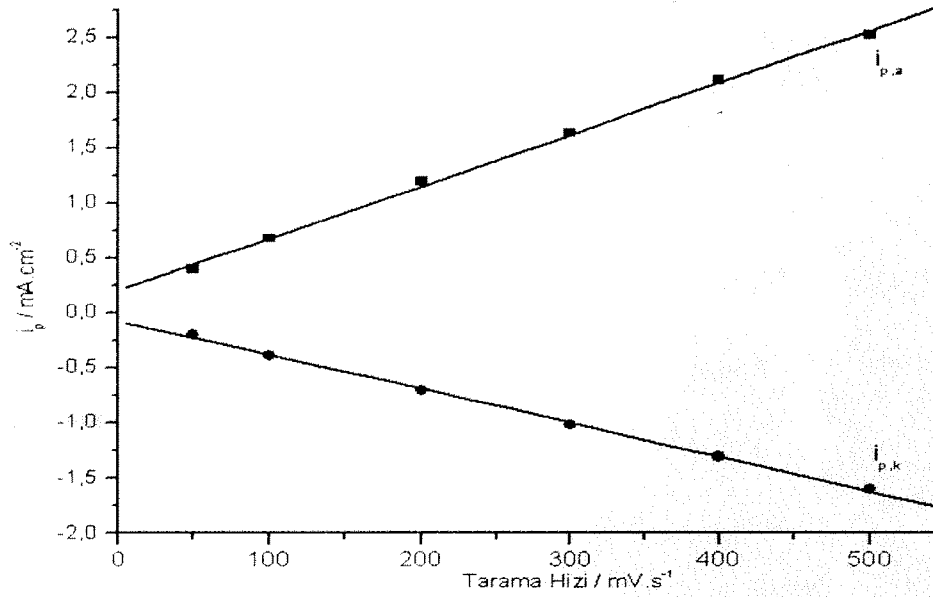


Şekil 3.11. P1 polimerinin I_2 buharı ile doplanması sırasında alınan ESR spektrumu.

3.2.4 Spektroelektrokimyasal Davranışları

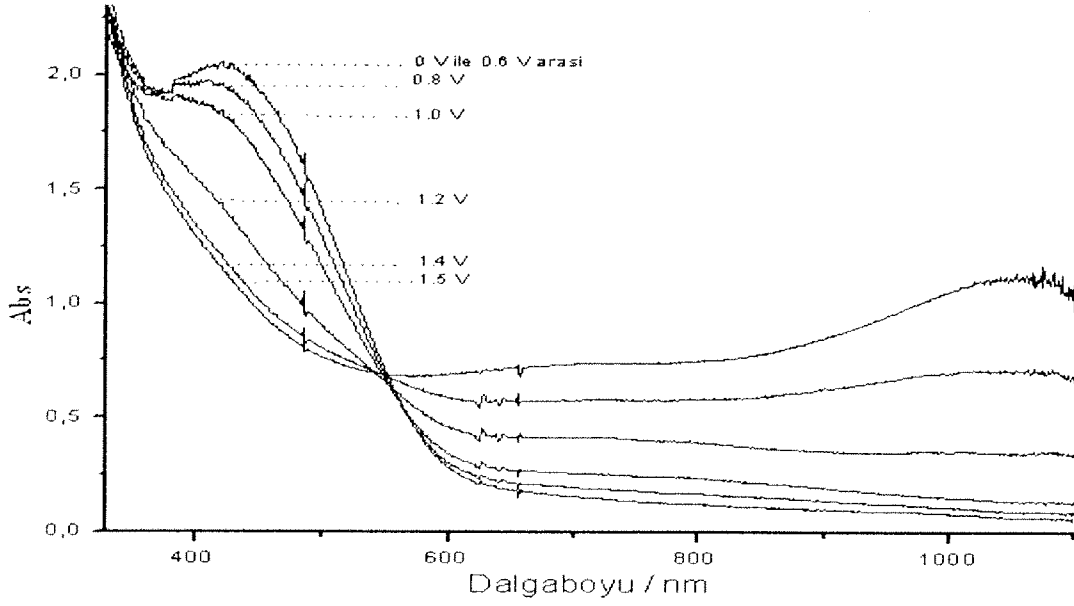
Çalışma elektrotu üzerinde sentezlenen polimer filmi elektrot yüzeyine tam olarak tutunması halinde anodik veya katodik tepe akımları potansiyel tarama hızına

doğrusal tepki vermesi beklenmektedir. 100 mC yük geçirerek elde edilen polimer (P1) filminin farklı tarama hızları ile değişen anodik ve katodik akımları Şekil 3.12'de verilmiştir. Tepe akımlarının, tarama hızı ile doğrusal olarak artması elektrot yüzeyinin elektro-aktif polimer filmi ile kaplandığını göstermesi yanı sıra elektron transferinin de difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.12. P1 polimerinin monomersiz ortamda tarama hızına karşı değişen tersinir sinyallere ait akımlar.

P1 filminin spektroeletrokimyasal davranımı polimer filmi kaplanmış ITO elektrot kullanılarak, monomersiz elektrolit çözeltisi içinde 0 ile 1,5 V aralığında incelenmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. P1 polimerinin ITO/cam elektrot yüzeyinde monomersiz 3,0 M H₂SO₄ sulu çözeltisinde değişen potansiyele karşı gösterdiği davranım.

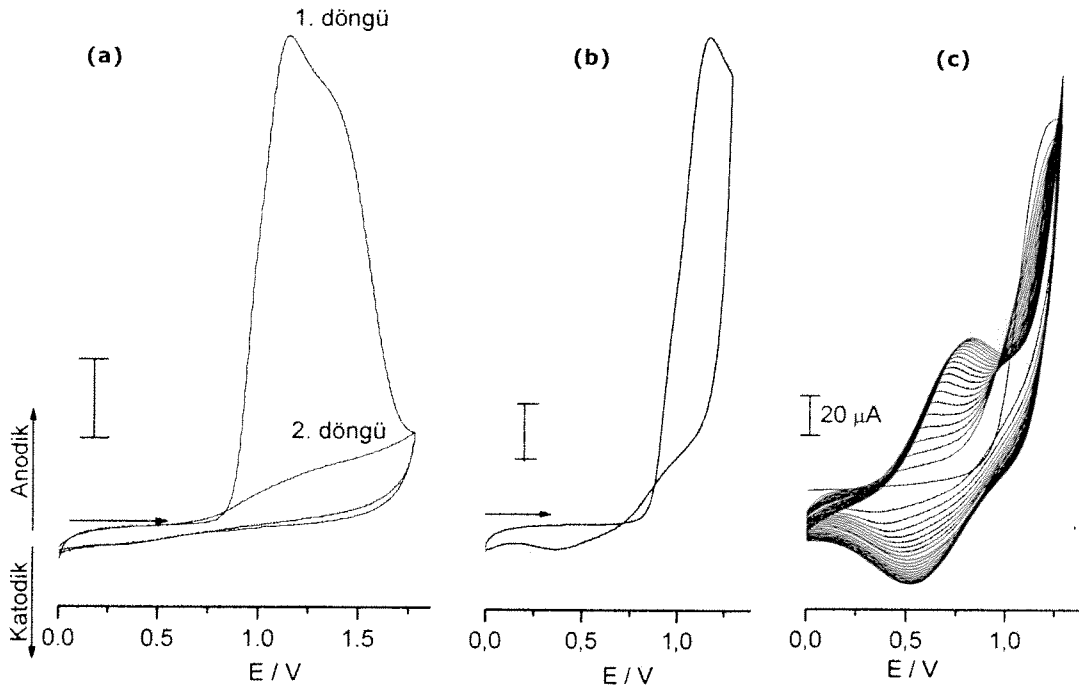
Şekil 3.13'ten de görüldüğü gibi P1 için π - π^* geçişi 420 nm de olup bu band pozitif yönde artan potansiyel fark ile şiddetini yitirmekte, buna karşın 730 nm dalgaboyunda polaron oluşumlarına ait yeni bir band oluşmaktadır. Bipolaronların oluşmaya başlaması ise 1,2 ile 1,5 V arasında 900 nm dalgaboyunun ötesinde belirginleşen geniş bir sinyal ile gözlemlenmektedir. Nötr haldeki spektrumundan yararlanarak bulunan band aralığının değeri ($E_b=2,11\text{eV}$) olup bu değer politiyofene ait olan değerden biraz yüksektir.

3.3 Monomerler M13-M15 ve Bunların Polimerlerinin (P13-P15) Analiz ve Karakterizasyonu

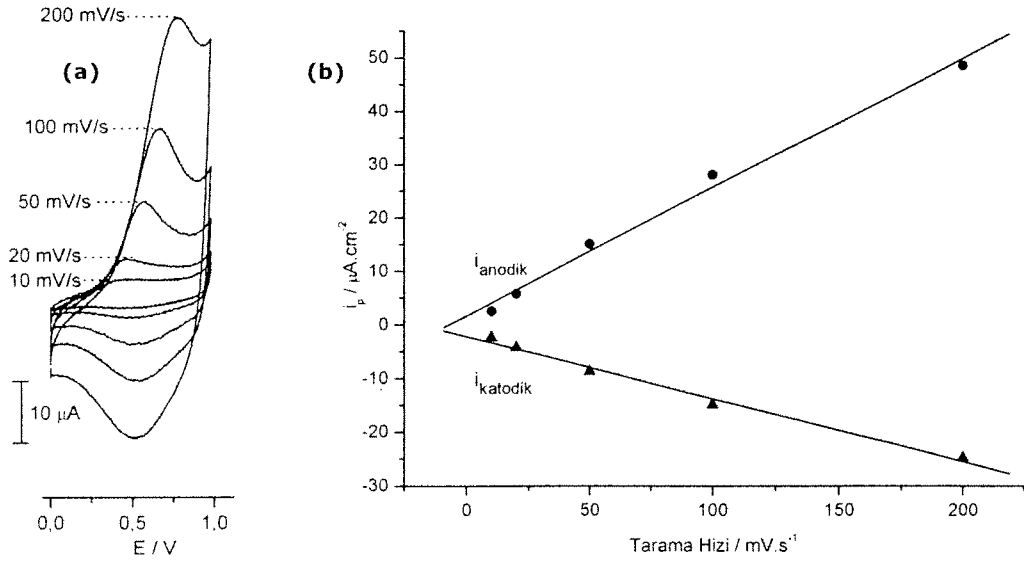
3.3.1 13-15 Monomerlerinin Döngülü Voltametri Çalışması ve Elektrokimyasal Polimerizasyonları

Monomerlerin elektrokimyasal davranımları döngülü voltametre yardımı ile incelendi. 0.1 M TBAClO₄ /asetonitril elektrolit-çözücü ortamında monomerin 0,0 ve 1,8 V aralığında 1,15 V ve 1,4 V olmak üzere iki yükseltgenme noktasına sahip

olduğu gözlemlendi (Şekil 3.14(a)). Fakat tekrar edilen döngülerde bu yükseltgenme noktalarındaki akım şiddeti kaybolup elektro yüzeyi zehirlenmiştir. Bu nedenle potansiyel aralığı 1,3 V'a kadar çekilip sadece ilk yükseltgenme noktasının gözlenmesi sağlanmıştır (Şekil 3.14(b)). Bu sayede geri döngü sırasında yeni bir indirgenme noktası gözlenmiş ve tekrar edilen döngülerde bu indirgenmeye eşlik eden ve her döngüde akım şiddedi artan yeni bir yükseltgenme noktasıda gözlenmiştir. Bu tür bir davranım iletken polimerlere has bir özellik olup, elektrot yüzeyinde toplanan ve her döngüde kalınlığı artan filmi göstermiştir (Şekil 3.14(c)). Bu sonuçlar ışığında monomerin elektrokimyasal davranımında gözlenen ikinci yükseltgenme noktasının oligomerik yapıların yükseltgenmesi olduğu ve bu aşırı yükseltgenen yapılardan dolayıda elektrot yüzeyinin zehirlendiği ve polimerleşmeyi engellediği söylenebilir.



Şekil 3.14. M15'in 0.1 M TBAClO₄/asetonitril karışımında oda sıcaklığındaki döngülü voltamogramları (a) 0,0 V ve 1,8 V arası anodik tarama, $3,4 \times 10^{-3}$ M M15 (tarama hızı= 100 mV/s), (b) 0,0 V ve 1,3 V arası anodik tarama, $3,4 \times 10^{-3}$ M M15 (tarama hızı= 100 mV/s), ve (c) 0,0 V ve 1,3 V arası yinelenen anodik tarama, $3,4 \times 10^{-3}$ M M15 (tarama hızı= 500 mV/s).



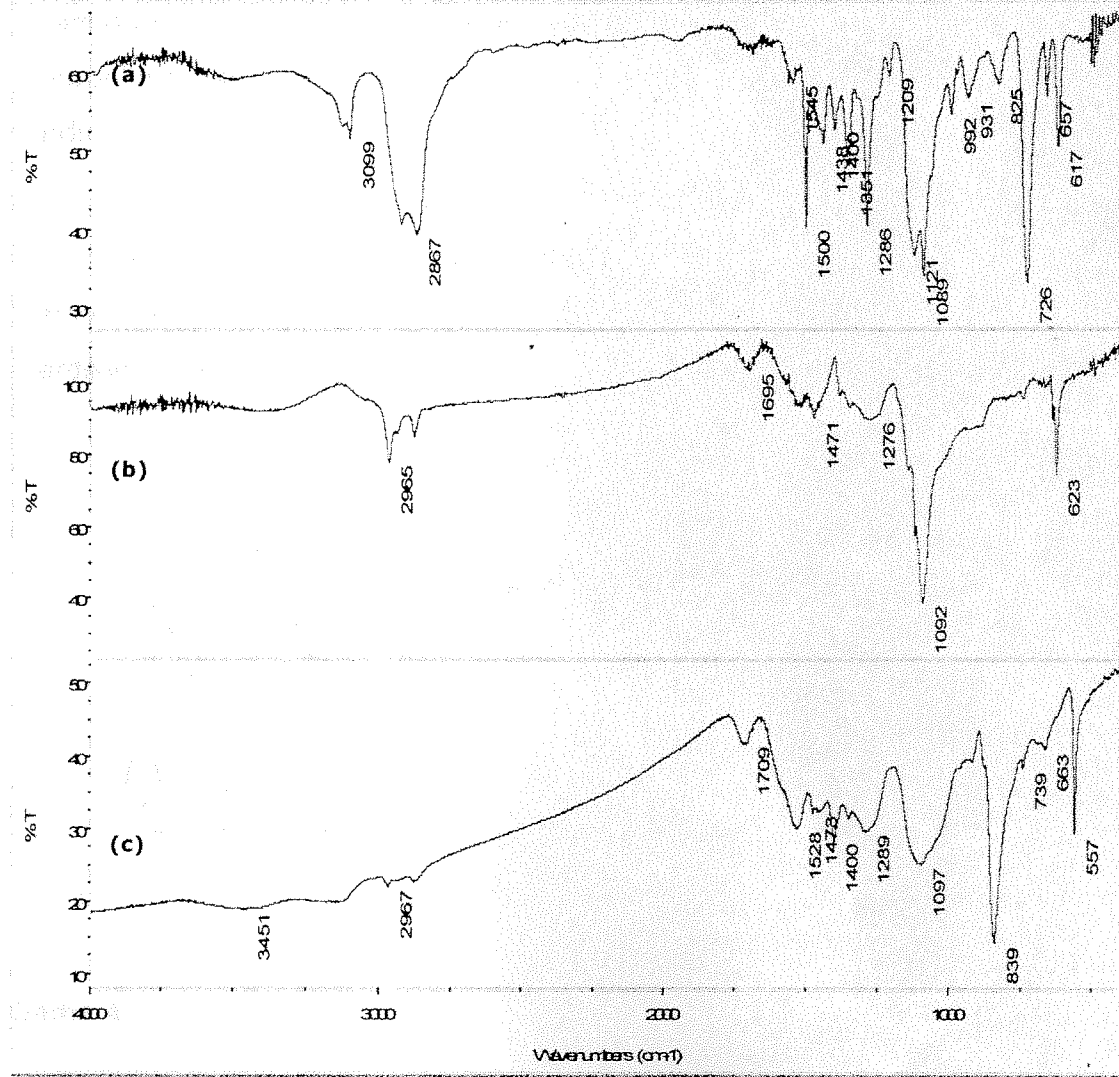
Şekil 3.15. (a) P15'in 0,1 M TBAClO₄ /asetonitril karışımında tarama hızına bağlı redo davranımındaki değişim **(b)** farklı tarama hızına bağlı olarak P15'in anodik ve katodik akım değerleri değişimleri.

Döngülü tarama sırasında elektrot yüzeyine kaplanan film, çözücü ile yıkanıp, monomersiz ortamdaki elektrolit-çözücü ortamında filmin elektrokimyasal davranımı incelenmiştir. Bu işlemde önce filmin birkaç defa çalışılacak potansiyel aralığında hızlıca döngüsü alınmış ve filmin davranım olarak tekrarlanabilir cevaplar vermesi sağlanmıştır. Filmin tersinir ve belirgin bir redoks davranımı gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 3.15(a)). Ayrıca, filmin tarama hızına bağlı olarak davranımı incelenmiştir. Farklı tarama hızlarında elde edilen anodik ve katodik akım değerleri tarama hızı ile beraber doğrusal arttığı gözlenmiştir ve bu elde edilen filmin redoks davranımının difüzyon kontrollü olmadığını ve çalışma elektrotuna filmin sıkı sıkıya bağlı olduğunu göstermiştir (Şekil 3.15(b)).

3.3.2 Polimerin Karakterizasyonu

Elde edilen filmin çözünür olmamasından dolayı yapısal tayini için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Bu nedenle monomerin ve polimerinin spektroskopileri karşılaştırılmıştır. Kullanılan elektrolit ile eterik bağların FTIR sinyalleri çakıştığı için, bu sorunu gidermek için eterik sinyallerle çakışmayan PF₆⁻ iyonu içeren elektrolit

kullanılmıştır. Sonuçlar polimerleşme sırasında eterik bağların kırılmadığını, polimer yapısında bulunduğunu göstermiştir. Daha detaylı bir bilgi Şekil 3.16 ve Tablo 4'te verilmiştir.



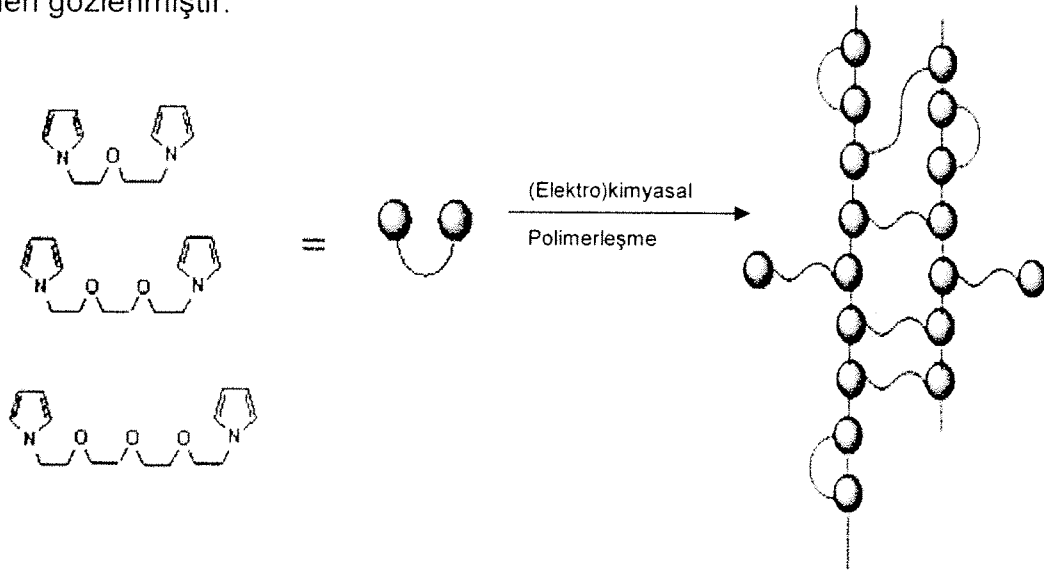
Şekil 3.16. FTIR spektrumları (a) M15, (b) P15/ClO₄⁻, ve (c) P15/PF₆⁻.

Tablo 4. Frekanslar (cm⁻¹) ve M15 ve P15/ClO₄⁻ ve P15/PF₆⁻ için ilgili yorumlar.

Frekans / cm ⁻¹	Yorumlar
3099	-CH-
2923,2867	-CH ₂ -
1545	-C=C-
1286	-N-CH ₂ -
1121,1089	(-CH ₂ -O-)/ClO ₄ ⁻
839	PF ₆ ⁻
623	ClO ₄ ⁻

Sabit potansiyel elektrolizi sonucu elde edilen filmlerin kalınlığı ortalama olarak 10 μm olup film parlak siyah bir renge sahiptir. İki nokta tekniği ile yapılan ölçümlerde filmin direncinin 1,2 $\text{M}\Omega$, iletkenliğinin ise $6,2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ olduğu bulunmuştur. Hava ortamında filmin direncinde önemli derecede bir değişim olmadığı gözlenirken, filmde polaronların varlığını gösteren Dynosian ve asimetrik ($A/B=1,36$) olan bir ESR sinyal vardır.

Bu bilgiler ışığında elde edilen P13, P14 ve P15 öngörülen polimer yapısı Şema 4'te verilmiştir. Elde edilen polimerlerin farklı büyüklüklerde eterik halkalar içerdikleri gözlenmiştir.



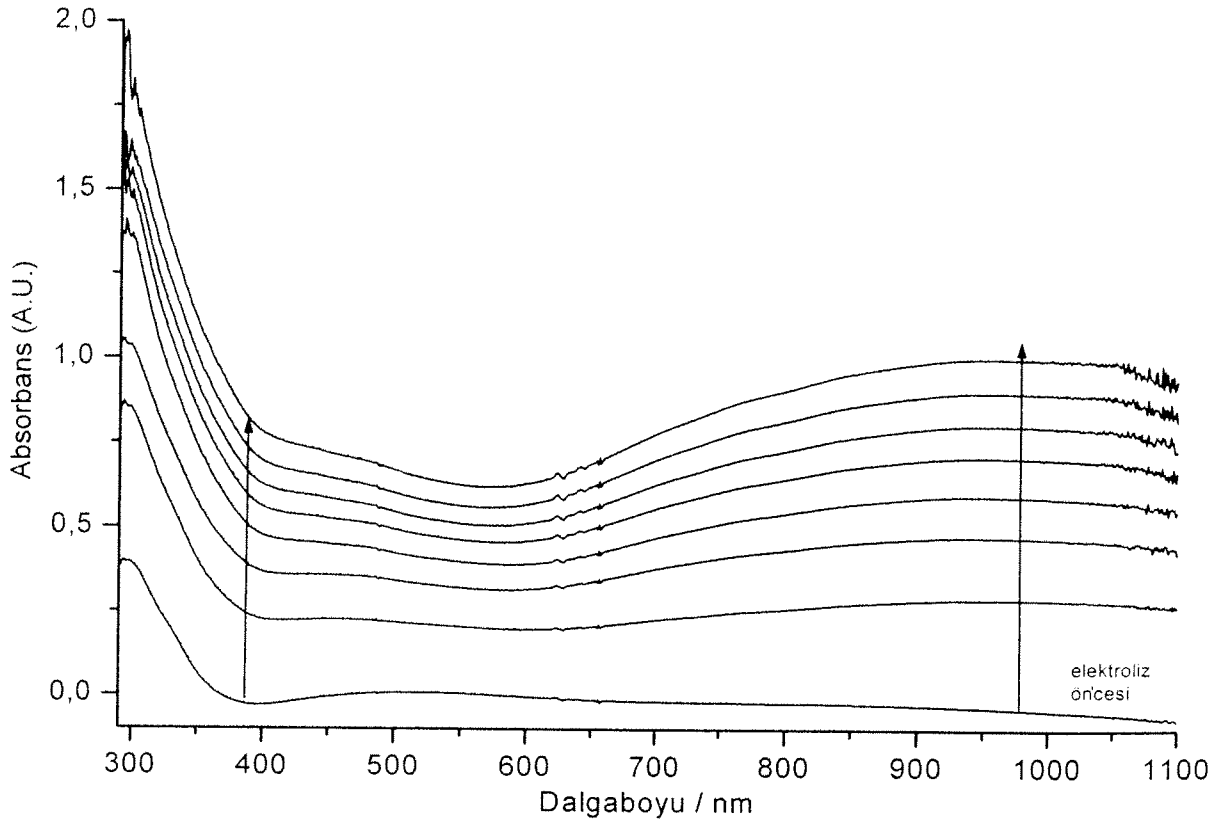
Şema 4.

3.3.3 Spektroelektrokimyasal Çalışma

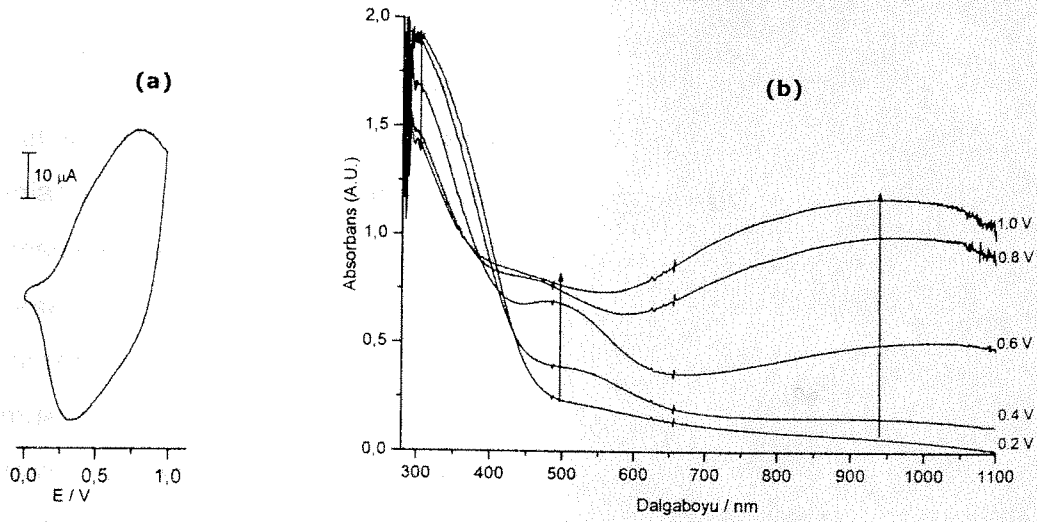
Polimer filmlerinin spektroelektrokimyasal özelliklerini incelemek için ITO üzerine ilgili monomerler 1,1 V ta sabit potansiyel elektrolizi ile polimerleştirilip kaplandı. UV hücresinde gerçekleştirilen bu işlemde $1,4 \times 10^{-2} \text{ M}$ monomer/0,1 M TBAClO_4 /asetonitril çözeltisi kullanıldı. ITO çalışma elektrotunun çalışma aralığı 300 nm den sonrası olduğu için monomere ait olan 230 and 296 nm'deki ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi) bantlara ait değişimler *in-situ* olarak polimerizasyon sırasında izlenemedi. Elektrolizin başlaması ile beraber ITO üzerinde yeşil bir film kaplanmış ve 940 nm merkezli yeni

bir band oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.17). Yine yüksek enerji bölgesinde 302 nm ve 500 nm' de olmak üzere iki yeni band oluşumu gözlenmiştir. 302 nm' deki band polimerdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı iken 500 nm ve 940 nm bandları polimerleşme sırasında polimer filminde oluşan radikal katyonlardan dolayıdır.

Polimerleşme süresinin uzaması ile beraber tüm bandların şiddeti artmakta fakat elektrolizin durdurulması ile beraber özellikle radikal katyonlara ait olduğu düşünülen bandların şiddeti azalmaktadır. Bu gözlem polimer filminin yükseltgenmiş halde kararlı olmadığını ve nötr halini tercih ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.17. M15'in, 0,1 M TBAClO₄/asetonitril karışımında ITO üzerinde sabit potansiyel elektrolizi (+1,1 V) sırasında kaydedilen spektroeletrokimyasal değişiklikleri.

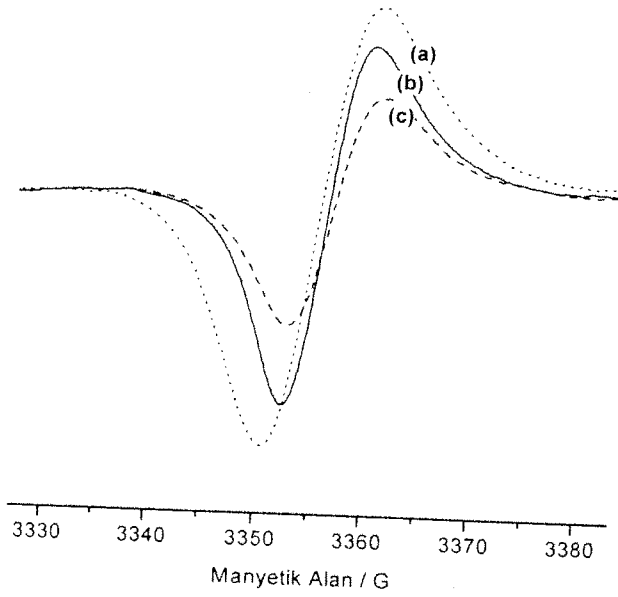


Şekil 3.18. (a) ITO üzerine kaplanan P15'in 0.1 M TBAClO₄/asetonitril karışımında 0,0 V ve 1,0 V aralığındaki redoks davranımı (tarama hızı=100 mV/s). **(b)** ITO üzerine kaplanan P15'in 0.1 M TBAClO₄/asetonitril karışımında 0,0 V ve 1,0 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranımı.

Polimer filminin elektronik band aralığını (E_g) bulmak için ITO üzerine kaplanan filmin değişen potansiyelle beraber spektroeletrokimyasal davranımı monomersiz ortamda incelenmiştir. Polimer filminin redoks davranımı 0,0 ve 1,0 V aralığında incelenmiş (Şekil 3.18(a)) ve bu aralıkta bir kaç döngü alınarak filmin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Bu döngü sırasında sarı yeşilimsi nötr haldeki film yükseltgenme ile beraber siyah renge dönmektedir. Polimer filmi elektroliz ortamında olduğu gibi 302 nm de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden dolayı bir banda sahiptir. Ve bu band potansiyelin artması ile beraber şiddetini kaybederken 500 nm ve 940 nm' de yeni band oluşumları gözlenmiştir (Şekil 3.18(b)). 500 nm bandı ileriki potansiyelerde sabit kalırken 940 nm bandı yoğunluğunu artırmaya devam etmektedir. Bu bilgiler 500 nm bandının radikal katyona, 940 nm' deki bandın bipolarona ait olduğunu göstermiştir. Yine yapılan hesaplarda E_g değeri 2,8 eV olarak bulunmuştur. Polipirol ($E_g=2,6-2,7$ eV) ile karşılaştırıldığında her ne kadar birbirlerine çok yakın olsalarda, iletkenlikleri karşılaştırıldığında polipirol filminin iletkenliği (10-100S/cm) P15'ten çok daha büyüktür.

3.3.4 ESR Çalışması

Polimer filminde yükseltgenme sırasında oluşan radikal kationların ispatlanması için ESR spektroskopisi kullanıldı. Elektroliz ortamında Pt tel üzerine kaplanan polimer filmi daha sonra monomersiz ortama alınarak ESR haznesi içerisinde sabit akım elektrolizi ($50 \mu\text{A}$) ile indirgenip yükseltgendi (Şekil 3.19). Yükseltgenme sırasında filme ait olan ESR sinyalinin şiddetinin arttığı fakat indirgenme sırasında ESR sinyalinin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir ki, bu veriler filmde yükseltgenme ile beraber radikal kationların oluştuğunu göstermiştir. Bu işlem tersinir olarak tekrarlanabilmektedir. Bu filmin tersinir olarak katkılandırıldığını göstermektedir.

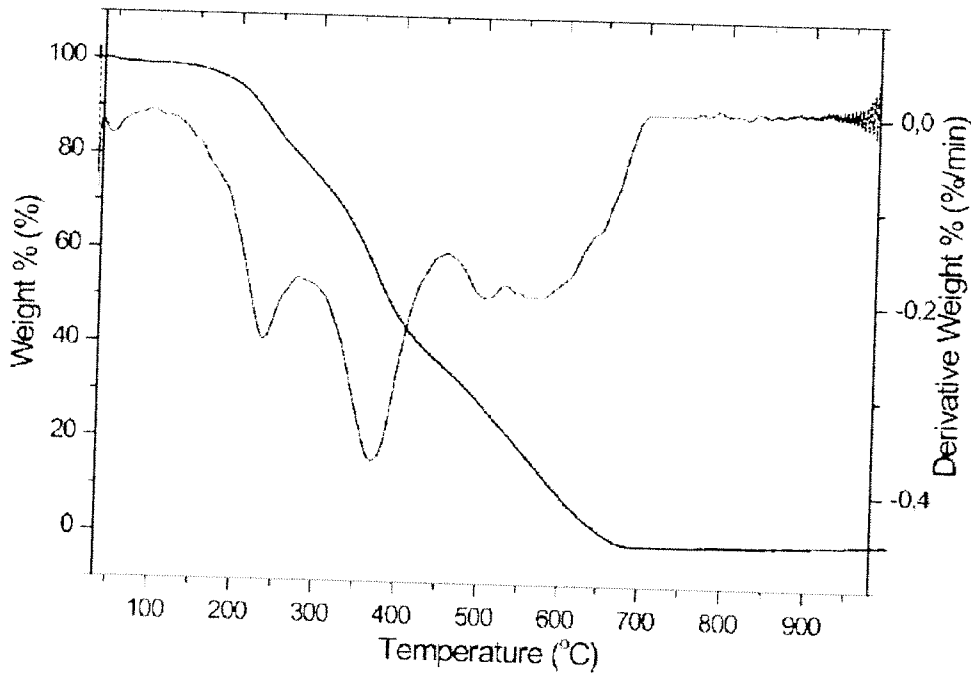


Şekil 3.19. Oda sıcaklığında $0,1 \text{ M TBAClO}_4$ /asetonitril içerisindeki P15'in ESR spektrumu: (a) P15 (yükseltgenme/ $50 \mu\text{A}$), (b) P15 (nötr), ve (c) P15 (indirgenme/ $50 \mu\text{A}$).

3.3.5 Termal Kararlılık Ölçümler

P15 filminin termal kararlılığı DSC ve TGA ile incelenmiştir. DSC termogramında 239 ve 372°C ' de iki ekzoterm noktası vardır. Bunlardan ilki polimer

içi tekrar yapılanma ve dopant kaybından iken, son ekzoterm ise filmin bozulumundan, özellikle eterik köprülerin parçalanması, kaynaklıdır. Şekil 3.20'de gösterildiği gibi, TGA termogramında 235 ve 371 °C' de iki farklı maksimum ağırlık kaybı göstermiştir ki bu veriler tamamen DSC verilerini destekler şekildedir. Aynı şekilde ilk maksimum ağırlık kaybı özellikle dopant kaybından dolayı iken, ikinci kayıp polimer zincirlerindeki polieter köprülerinin kırılmasından kaynaklıdır. 235°C' de %10, 371°C'de ise % 42 kütle kaybı görülmekte ve 660 °C' de de polimer filmi tümüyle parçalanmaktadır.



Şekil 3.20. P15' in TGA termogamı

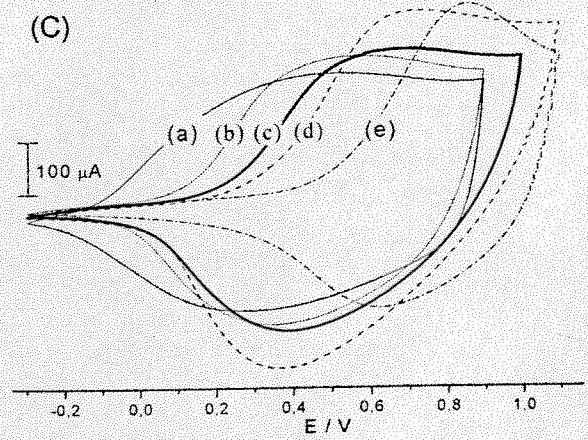
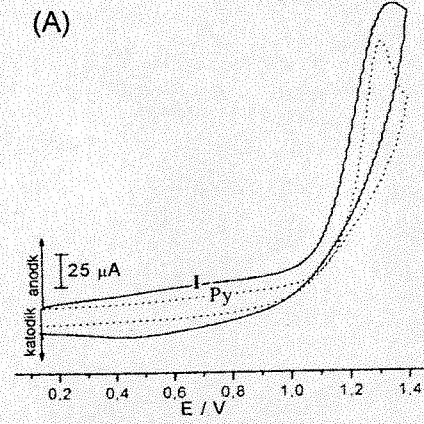
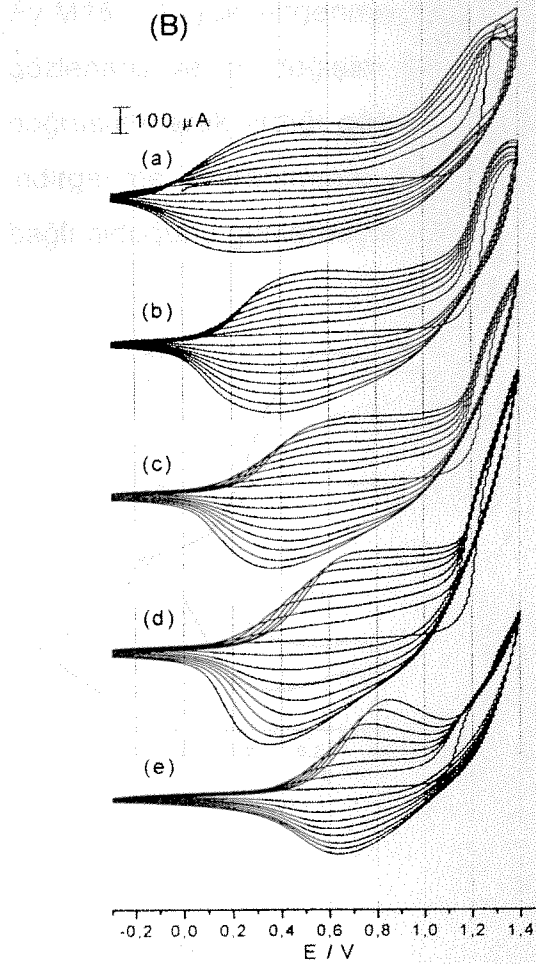
3.4 Polieter Köprüleri İçeren N-Türevli Dipirollerin Piroil ile Kopolimerizasyonu

P15 ($8,7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) düşük iletkenliğinden dolayı (polieter köprülerinin sterik etkileri ve polipirolün düzlemsel yapısının bozulması), bu polimerlerin uygulama alanlarının sınırlı olmasına sebep olmuştur. Polimer filminin yapmış olduğu bir takım etkileşimlerden dolayı iletkenlik değerinde değişmesi sebebi ile bu tür polimerlere yüksek iletkenlik kazandırmak gerekmektedir. Örneğin alkali ve alkalın-toprak

metallerle yapacağı kompleksler sırasında iletkenlikte meydana gelecek değişimler bu tür katyonların analizinde faydalı olabilir. Bu amaçla polieter köprüleri içeren N-türevli dipirollerin, pirol ile kopolimerizasyonları sağlanarak bu tür malzemelerin yeni bir sensor malzemesi olarak kullanılabilirliği sağlanmaya çalışılmıştır.

Pirol (Py) ve M15' in redoks davranımları 0,1 M TBAPF₆/asetonitril ortamında karşılaştırılmalı olarak döngülü voltametre kullanılarak çalışıldı. Şekil 3.21(A)'da gösterildiği gibi Py ve monomer 15 yaklaşık olarak aynı yükseltgenme potansiyel değerine sahiplerdir (Py= 1,33 V ve M15 =1,35 V). Bu yakın yükseltgenme noktaları bu monomerlerden bir kopolimer elde edilmesini olası kılmıştır. Bu nedenle Py ve M 15 ile karşılaştırıldığında farklı oranlarda karıştırılan monomerlerin döngülü voltametresi farklı davranımlar vermiştir (Şekil 3.21(B)).

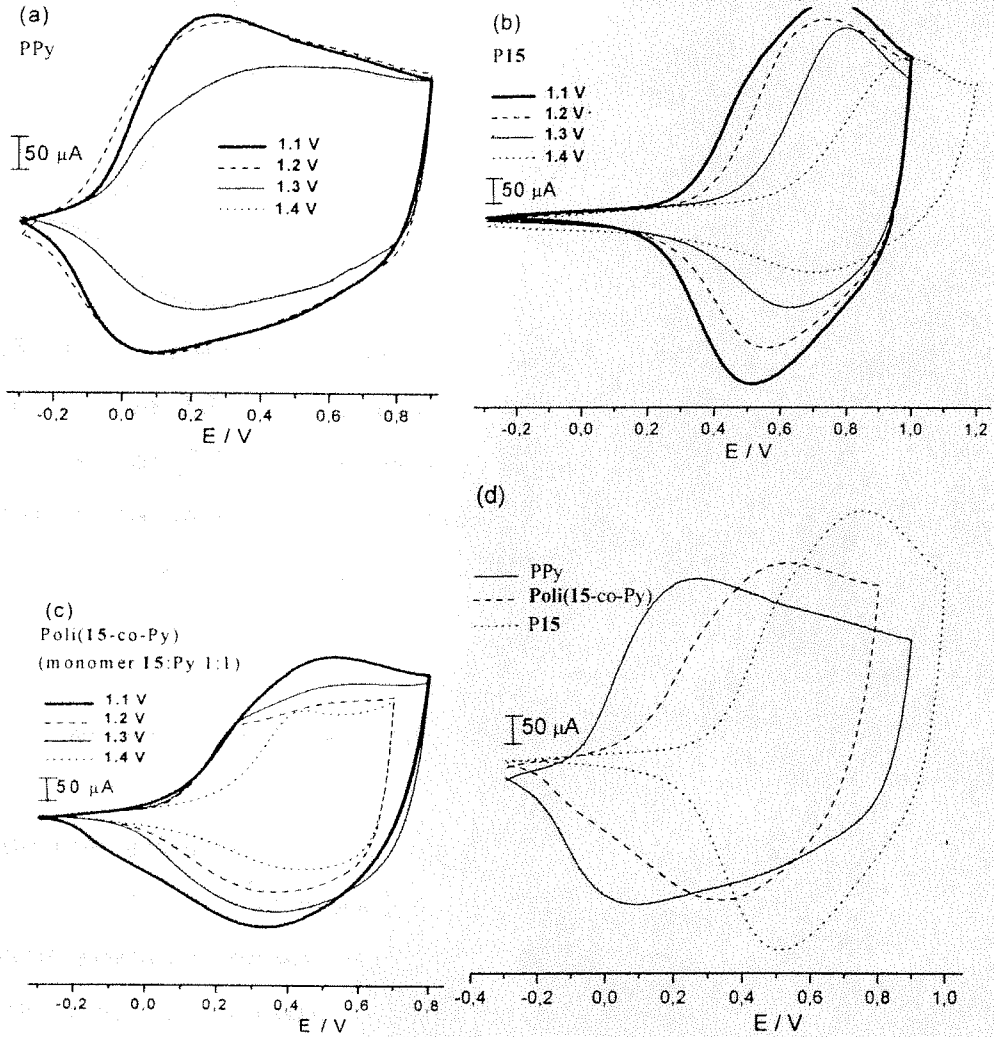
Karışımında M15 miktarı arttıkça elde edilen filme ait tersinir sinyal daha yüksek bir potansiyele kaymıştır. Bu kaymalar yapıya giren M15 'e ait birimlerin olduğunu kanıtlar durumdadır.



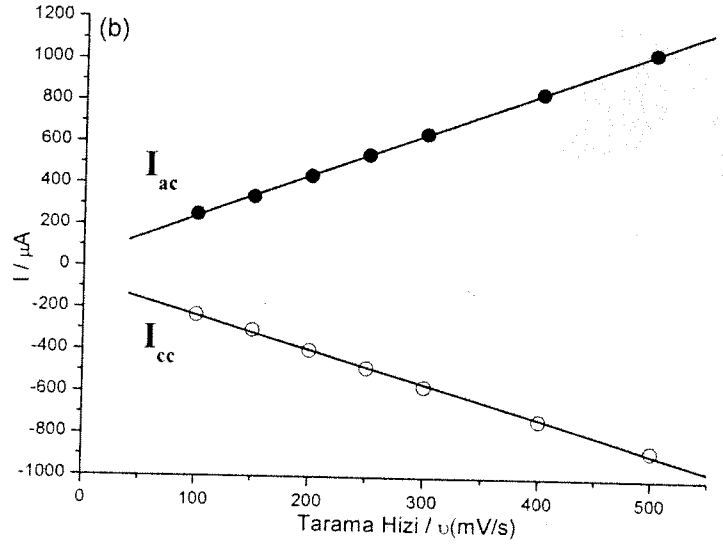
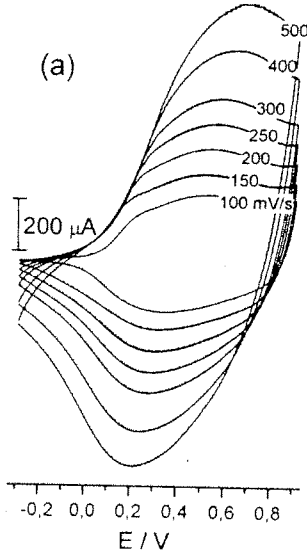
Şekil 3.21. Döngülü voltamogramlar, **(A)**, $2,0 \times 10^{-3}$ M Py ve $2,0 \times 10^{-3}$ M M15 **(B)**, -0,3 V ve 1,4 V aralığında 0,1 M TBAPF₆/asetonitril karışımında 100 mV/s tarama hızında yinelenen voltamogramlar (a) $5,0 \times 10^{-3}$ M Py, ve (b) Py:M15; 2:1 (c) Py:M15; 1:1 (d) Py:M15; 1:2 ve (e) $5,0 \times 10^{-3}$ M M15 **(C)**, (B) şikkındaki karışımlardan elde edilen polimer filmlerinin yükseltgenme-indirgenme davranımları, tarama hızı= 100 mV/s.

Ayrıca sabit potansiyel değerlerinin polimerlerin redoks davranımlarına etkiside incelenmiştir. Farklı potansiyel değerlerinde elde edilen filmlerin redoks davranımlarının çok farklı olduğu gözlenmiş ve bu nedenle en uygun elektroliz potansiyeli seçilmiştir. Beklendiği gibi seçilen potansiyel değerinde elde edilen kopolimer filminin yükseltgenme-indirgenme davranımının homopolimerlere ait olan yükseltgenme-indirgenme davranımlarının arasında olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.22). Kopolimer filmleri elde edildikten sonra filmlere ait yükseltgenme-indirgenme

davranımları monomersiz ortamda incelenmiştir. yükseltgenme-indirgenme davranımları belirgin ve de tersinirdir. Kopolimer filminin (komonomer karışımı Py:M15-1:1) yükseltgenme-indirgenme davranımının tarama hızı ile beraber değiştiği gözlenmiş ve bu değişim filme ait olan akım şiddetlerinin tarama hızı ile beraber doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Bu davranım kopolimere ait olan yükseltgenme-indirgenme davranımının diffüzyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyine sıkıca bağlı olduğunu göstermiştir (şekil 3.23).



şekil 3.22. (a)-(c) Farklı sabit potansiyelerde kaplanan polimer filmlerinin (25 mC/cm^2) yükseltgenme-indirgenme davranımları ve (d) 1,1 V sabit potansiyelde kaplanan homopolimerlerin ve kopolimerinin yükseltgenme-indirgenme davranımları (0,1 M TBAPF₆/asetonitril karışımı, tarama hızı= 100 mV/s).

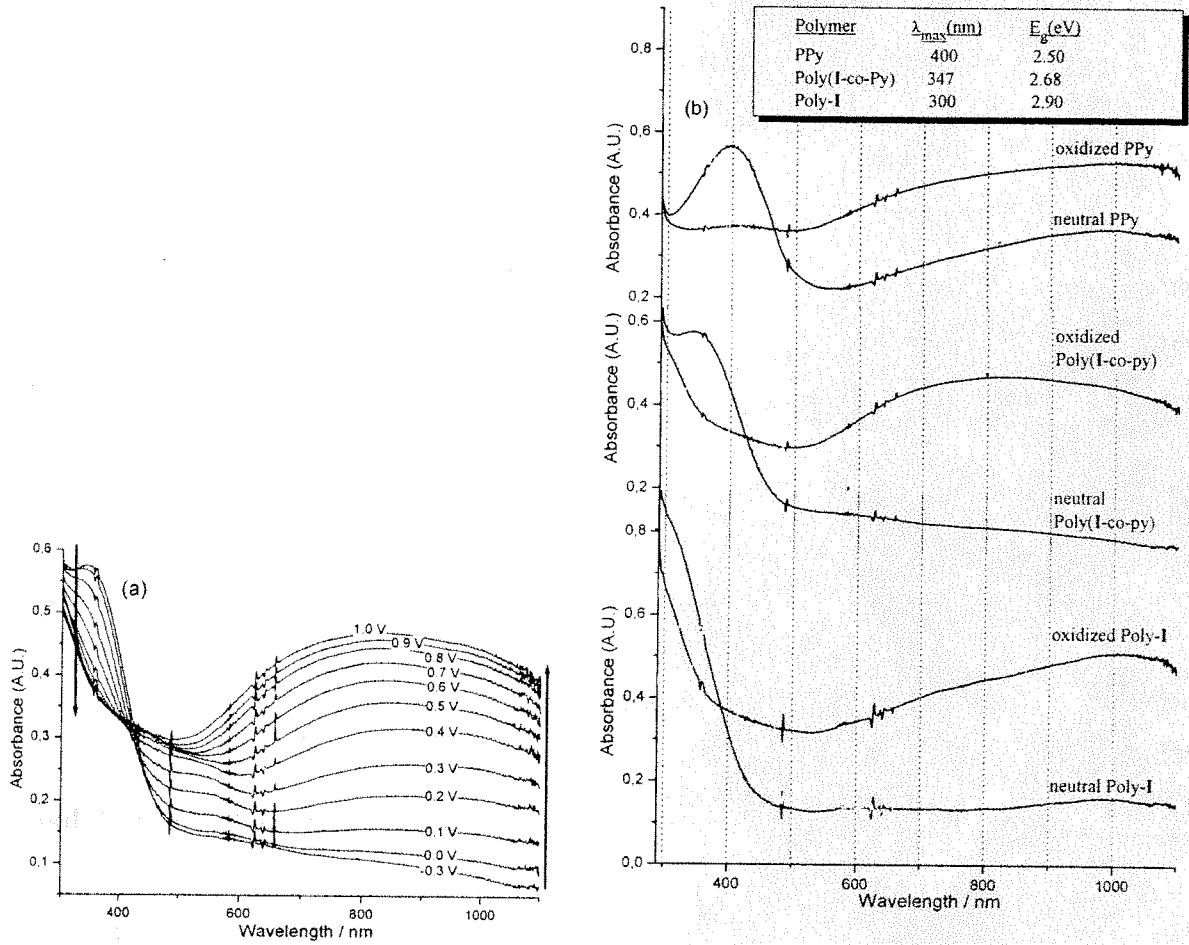


Şekil 3.23. (a) ITO üzerine kaplanan poli(15-ko-Py) film' in 0.1 M TBAClO₄/asetonitril karışımında 0,0 V ve 0,9 V aralığındaki yükseltgenme-indirgenme davranımı (tarama hızı=100 mV/s). **(b)** ITO üzerine kaplanan poli(15-ko-Py) film' in farklı tarama hızına bağlı olarak anodik ve katodik akım değerleri değişimleri (0,1 M TBAClO₄/asetonitril karışımında 0,0 V ve 1,0 V aralığı)

3.4.1 Kopolimer için Spektroelektrokimya Çalışması

Kopolimer eldesinin daha da netleşmesi için spektroelektrokimyasal çalışması yapılmıştır. (Py: M15;1:1) ko-monomer karışımından elde edilen kopolimer film ITO üzerine sabit elektroliz yöntemi ile kaplanmış ve daha sonra monomersiz ortamda birkaç defa döngüsü alınmıştır. Yükseltgenme sırasında 347 nm (3,57 eV, π - π^* geçişi) bandı şiddetini kaybederken 560 nm'de (2,21 eV) radikal katyonlardan dolayı yeni bir band oluşmaktadır. Daha yüksek potansiyellerde bu radikal katyonlar dikatyonları oluşturmuş ve bundan kaynaklı olarakta 900 nm'de (1,38 eV) yeni bir band büyümektedir. Bu davranım filmin yüksek bir iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Benzer davranım polipirol içinde gözlenmiştir. Son olarak homopolimerler ve kopolimerleri yükseltgenmiş ve nötr halleri ile beraber karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuçlar kopolimer oluşumunu tamamen

destekler durumdadır. Örneğin kopolimer filmine ait E_g değeri 2,68 eV iken bu değer polipirol için 2,50 eV ve P15 için 2,90 eV'dir (Şekil 3.24).

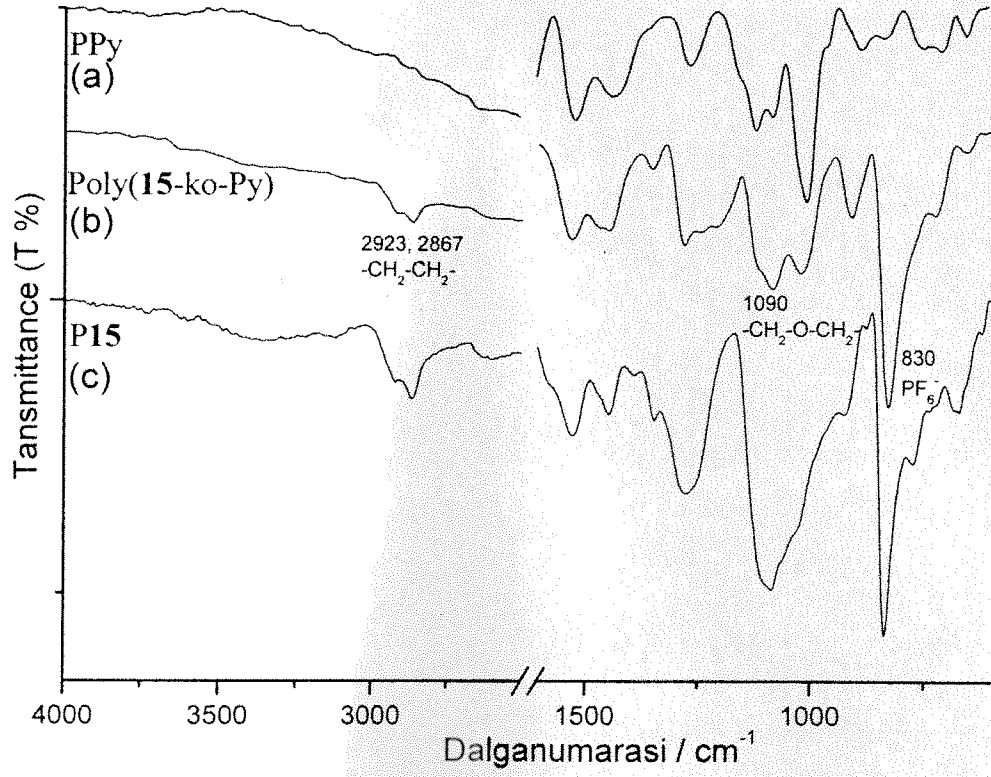


Şekil 3.24. (a) -0,3 V ve 1,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBAPF₆/asetonitril karışımında ITO üzerindeki kopolimerin spektroeletrokimyasal değişimleri (M15:Py;1:1). (b) 0,1 M TBAPF₆/asetonitril karışımında ITO üzerindeki homopolimerlerin ve kopolimerlerinin yükseltgenmiş ve nötr halleri.

3.4.2 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimer filmi homopolimer filmlerinin FTIR spektrumları ile karşılaştırılarak kopolimerin yapısı hakkında fikir elde edilmeye çalışıldı. Kopolimerdeki eterik köprülerin varlığını kanıtlamak için polimerizasyon sırasında PF₆⁻¹ dopantı kullanıldı.

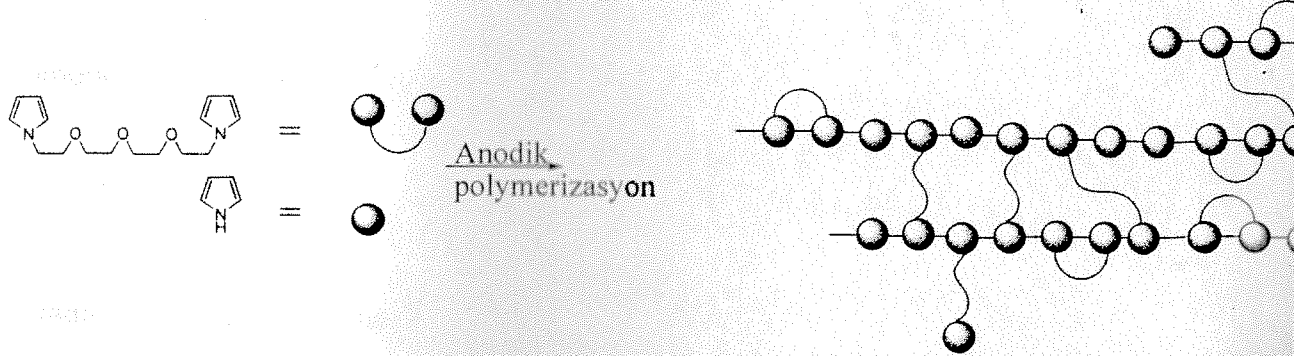
Şekil 3.25'te gösterildiği gibi, eterik köprüler (1090 cm^{-1}) kopolimer yapısında iken polimerizasyonda özellikle 2,5-posizyonundan yürümüştür.



Şekil 3.25. FTIR spektrumları (a) PPy, (b) poli(15-ko-Py) (M15:Py;1:1) ve (c) P15.

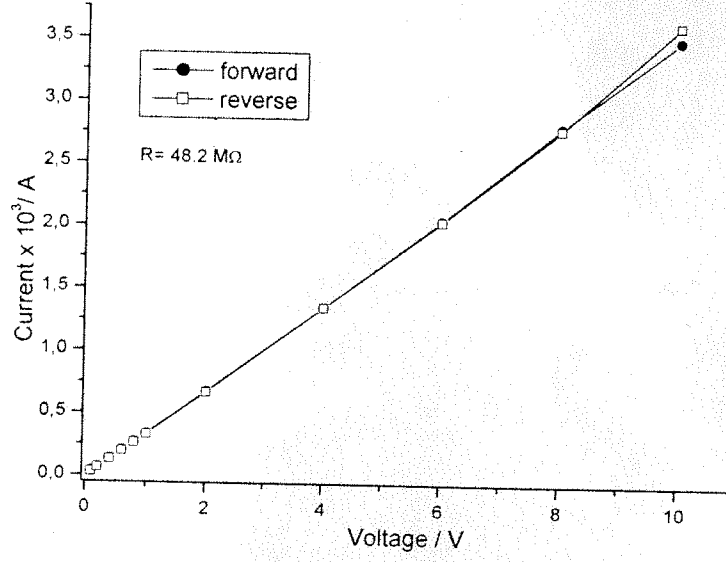
Şekil 3.26

Bu bilgiler ışığı altında elde edilen kopolimer için öngörülen polimer yapısı aşağıda verilmiştir.



3.4.3 Elektriksel Özellikleri

Kopolimerin akım-potansiyel (I-V) özelliği 0,1-10 V potansiyel aralığında incelenmiştir. Şekil 26'da görüldüğü gibi akım değeri potansiyel ile beraber doğrusal artmaktadır.



Şekil 3.26. 300 K'de poli(15-ko-Py) filminin ((M15:Py;1:1) komonomer karışımından 0.1 M TBAPF₆/asetonitril ortamında 1,1 V' ta sentezlendi) I-V davranımı

Homopolimerlerin ve kopolimerlerin iletkenlik (σ) değerleri şu formül ile bulunmuştur:

$$\sigma = (I L) / (V w t),$$

Burada L uzunluk, w genişlik ve t filmin kalınlığını gösterir. Tablo 5'te gösterildiği gibi Py oranı komonomer karışımında arttıkça kopolimerinde iletkenliği artmaktadır. M 15'in iletkenliği azaltmasının sebebi polieter köprülerinden dolayı zincirler arası zıplama olayının zor gerçekleşmesidir.

Tablo 5. 300 K homopolimerlerin ve farklı kopolimerlerinin iletkenlik değerleri

Komonomer Karışımı (Py:M15)	Polimerler	İletkenlik (Ωcm) ⁻¹
1:0	PPy	60,5
2:1	Poly(15-co-Py)	$1,3 \times 10^{-1}$
1:1	Poly(15-co-Py)	$3,7 \times 10^{-2}$
1:2	Poly(15-co-Py)	$5,7 \times 10^{-4}$
0:1	P15	$8,7 \times 10^{-5}$

3.5 Elde Edilen Polimerler ile Katyon Analizi

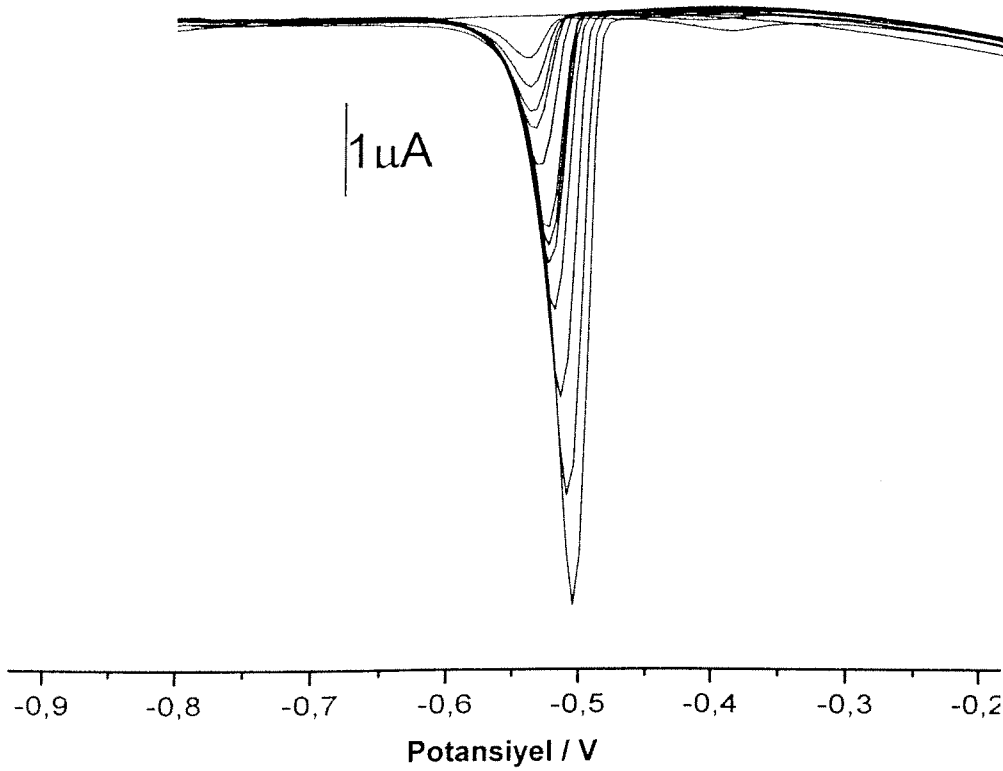
3.5.1 P7 Polimeri Kaplı Camı Karbon Elektrot ile Sıyırma Voltametri Metodu Kullanarak Katyon Analizi

Polimer kaplı camı karbon elektrot ile katyon analizi pH derecesi 4,7 civarında olan asetat tampon çözeltisinde yapıldı. Nitrik asit içerisinde (0,01 M) ilgili katyonun nitrat tuzunun çözünmesiyle hazırlanan stok çözeltisinden yeterli miktarda alınarak analiz ortamına eklenmiş ve istenilen derişim de ilgili katyon çözeltisi hazırlanmıştır analiz hücresine aktarılan bu çözeltiye biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi olarak sırasıyla -1,2 V ve 120 saniye uygulandı, bu sırada çözeltinin karıştırılmasına devam edilmiştir. Belirtilen süreden sonra 30 saniye kadar çözeltinin dinlenmesine izin verildi ve daha sonra pozitif yönde adım genliği ve adım süresi sırası ile 5 mV 0,2 s, darbe genliği ve süresi sırasıyla 25 mV ve 0,02 s olacak şekilde her 0,2 s'de bir veri alınarak tarama yapıldı. Bu işlem değişen katyon (kurşun, bakır ve kadmiyum) derişimleri için bir kalibrasyon eğrisi ortaya çıkarmak ve analiz alt limitini belirlemek üzere tekrarlanmıştır.

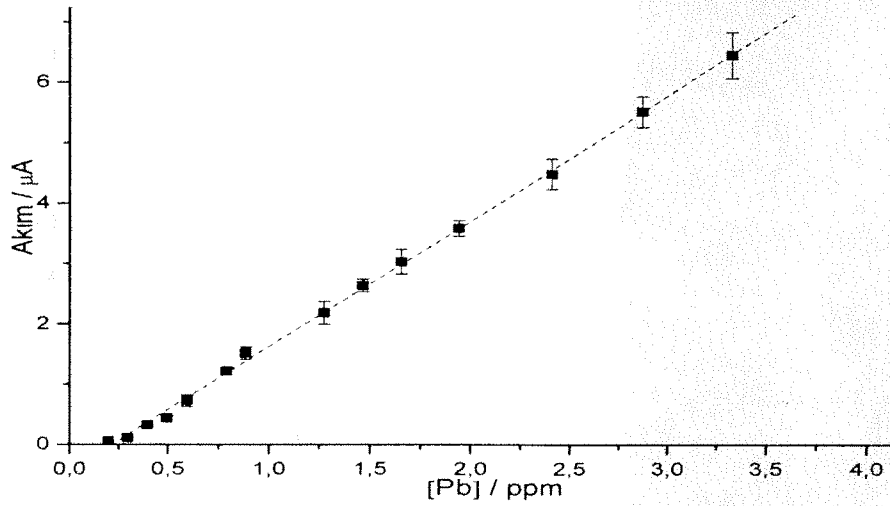
3.5.2 Pb²⁺ Analizi

Sıyırma voltametrisinden alınan voltamograma örnek olarak verilmiş olan Şekil 3.27'den de görüldüğü gibi artan kurşun derişimi ile geri yükseltgenen metal miktarı

doğru orantılı olduğundan akım değeri de aynı şekilde artmaktadır. Derişime paralel olarak değişen akıma ait kalibrasyon eğrisi Şekil 3.28'de verilmiştir. Bu çalışmada amaçlanan, elektrota kaplanan polimerin zehirli metal iyonlarına karşı seçici özellik gösterip göstermediğinin belirlenmesi idi. Kalibrasyon eğrisinden de anlaşıldığı üzere tekrarlanabilir sonuçlara ulaşılabilmektedir. Ancak, polimer kaplı camsı karbon elektrotun kurşun analizi için sıyırma voltametri ile gösterdiği tepki çıplak camsı karbon elektrotun gösterdiğinden çok daha iyi değildir.



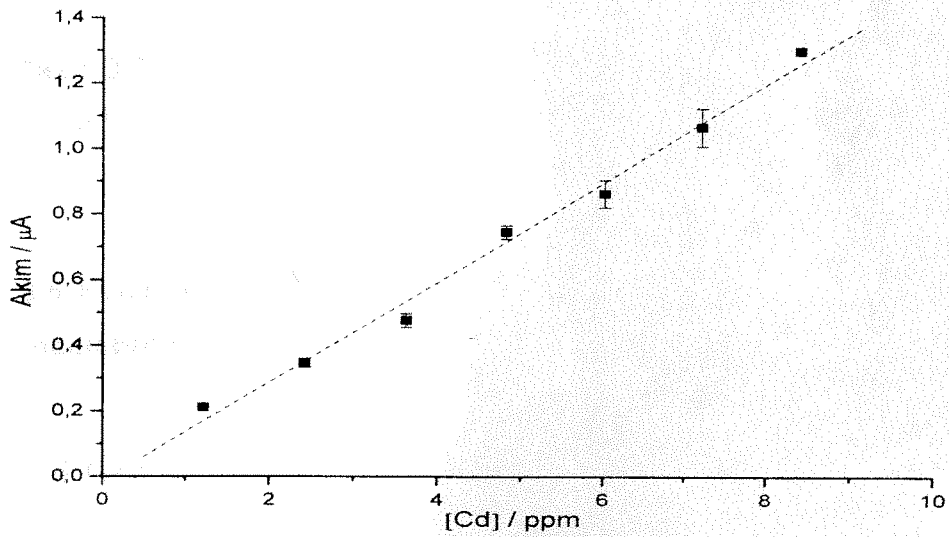
Şekil 3.27. Değişen Pb^{2+} derişimine karşı artan akımı gösterir sıyırma voltamogramıdır (Biriktirme potansiyeli -1,2 V, biriktirme süresi 120 s, adım genliği 5 mV, adım süresi 0,2 s, darbe genliği 25 mV, darbe süresi 0,02 s).



Şekil 3.28. Değişen Pb^{2+} derişimine karşı artan akım için hazırlanan kalibrasyon eğrisi ($r^2 = 0,9989$, her derişim için 4 ölçüm).

3.5.3 Cd^{2+} analizi

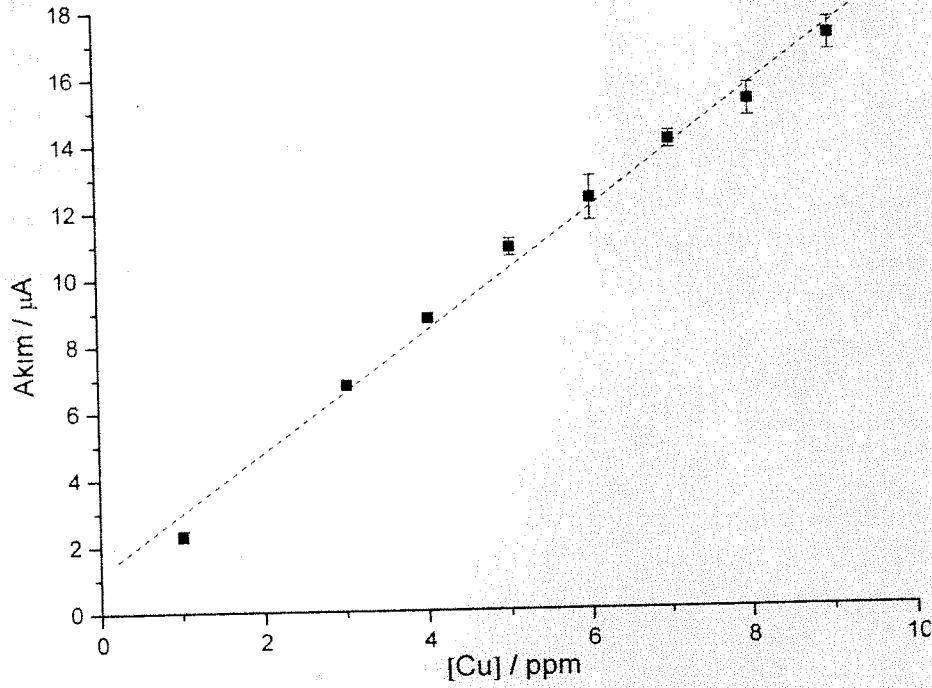
Kadmiyum analizi için de aynı yöntemler izlenmiş ve değişen konsantrasyon ile akım ilişkisini gösteren kalibrasyon eğrisi Şekil 3.29'da verilmiştir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesine rağmen bu metot ile yukarıda da belirttiğimiz gibi yine kadmiyum metali için de çıplak camı karbon elektrotun ulaştığı akım değerlerinden daha iyi değerlere ulaşılamamıştır.



Şekil 3.29. Değişen Cd^{2+} derişimine karşı artan akım için hazırlanan kalibrasyon eğrisi ($r^2 = 0,9902$, her derişim için 4 ölçüm).

3.5.4 Cu^{2+} analizi

Kurşun ve kadmiyum analizleri için kullanılan yöntem yine bakır analizi için de kullanılmış ve aşağıdaki tekrarlanabilir sonuçlarla kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 3.30).



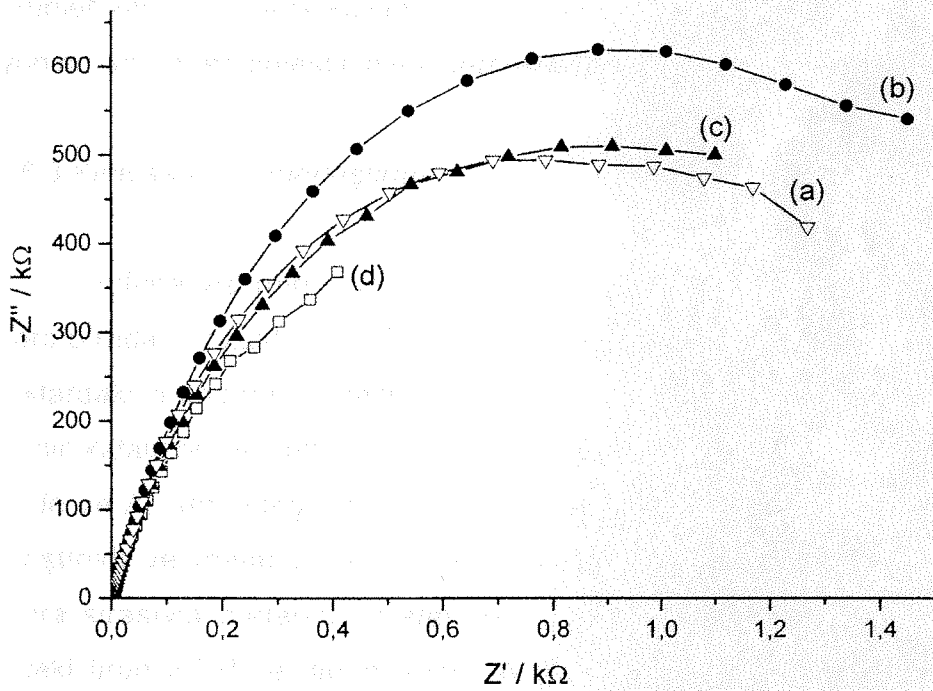
Şekil 3.30. Değişen Cu^{2+} derişimine karşı artan akım için hazırlanan kalibrasyon eğrisi ($r^2 = 0,9913$, her derişim için 4 ölçüm).

3.6 Polieter Köprüleri İçeren N-Türevli Dipirollerin Katyon Tutma Özelliklerinin İncelenmesi

3.6.1 Ag^+ Duyarlılığı

Katyonlara karşı duyarlılık kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen iki farklı P15 için çalışılmıştır. İlk olarak elektrokimyasal olarak sentezlenen P15' in gümüşe karşı duyarlılığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir. EIS, çalışılan yüzeyde gerçekleşen en

küçük bir değişimi elektriksel bir cevap olarak veren kullanışlı bir tekniktir. Ayrıca, çalışılan yüzeydeki malzemenin iletken olmasına da gerek yoktur. Yüzey ile çalışılan kation arasındaki etkileşim EIS'deki parametreler izlenerek kolaylıkla araştırılabilir. Özellikle yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift tabaka kapasitans (C_{dl}) değerleri bu etkileşimden etkilenirler. Şekil 3.31'den görüldüğü gibi, P15 farklı gümüş iyonu derişimlerinde farklı bir Nyquist diagramı vermektedir. Derişim arttıkça yarıhalkanın çapının azaldığı, başka bir söylemle R_{ct} değerinin azaldığı gözlenir. Bunun sebebi gümüş iyonlarının polimer yüzeyinde iletken bir tabaka oluşturmasıdır. Çalışma P15 malzemesinin gümüşe 1 ppm seviyesinde hassasiyeti olduğunu göstermiştir. Daha detaylı bir çalışma ile beraber gümüş iyonuna karşılık R_{ct} veya C_{dl} değerli bir standard eğrisi elde etmek mümkün olacaktır. Gümüşe karşı P15'in gösterdiği bu hassasiyet, bu malzemenin bir sensör olarak kullanımını olası kılmıştır.



Şekil 3.31. Açık devre potansiyellerindeki Nyquist diyagramları (a) hidrazin ile indirgenmiş P15, (b) 1 ppm, (c) 10 ppm and (d) 100 ppm $AgNO_3$ (asetonitrile/ 0.1 M $LiClO_4$ karışımı içerisinde).

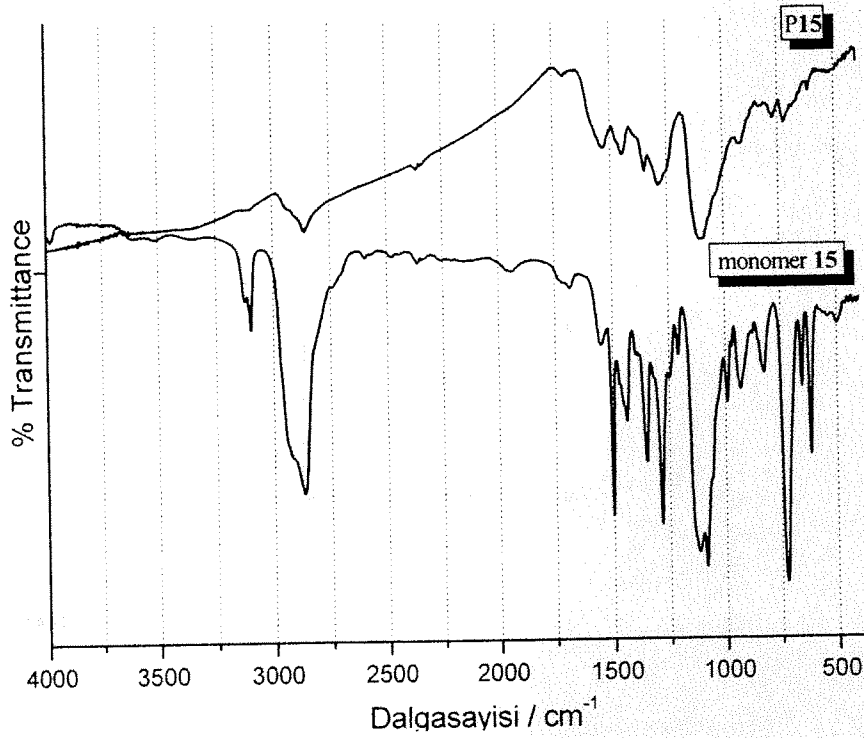
3.6.2 Nadir Toprak elementleri, La(III),Eu(III), Yb(III) Duyarlılığı

Lantanitler, süper iletkenler, lazer kristalleri, ileri seramik materyaller, süper mıknatıslar gibi yüksek teknoloji materyallerinin hazırlanması alanında özel uygulamaları olan metallerdir. Son yıllarda, eser miktardaki lantanitlerin tayinine büyüyen ilgi özenginleştirme çalışmalarının önemini de ortaya çıkartmıştır.

İlgili monomerler (M13-M15) kimyasal yöntemle $FeCl_3/CHCl_3$ ortamında polimerleştirilmiştir. Bu şekilde elektrokimyasal polimerizasyon sonrası üründen daha fazla ürün elde edilmekte ve üretimi daha kolay olmaktadır. Elde edilen ürün metanol ve eter ile yıkanıp kurutulduktan sonra tanımlanma aşımına geçilmiş ve tanımlama aşımında, FTIR, ESR ve termal teknikler kullanılmıştır. Daha sonra polimer tetrabütülamonyum hidroksit yardımı ile indirgenip katyon tayini için hazır hale getirilmiştir. Siyah renkte olan ürün, indirgenme sonrası kahverengiye dönmüştür. Ürünler katı faz olarak kullanılmış ve batch metodu ile La(III) ,Eu(III) ve Yb(III) metal iyonlarının özenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.

3.6.3 Kimyasal Polimerleştirme

Polimerleştirme için susuz $FeCl_3$ kullanıldı. Monomerler (M13-M15) kuru kloroformda çözüldü ve kloroform içindeki susuz $FeCl_3$ süspansiyonuna eşit miktardaki monomer çözeltisine eklendi. Oluşan HCl'yi ortamdan uzaklaştırmak ve demir katalizörünü aktif tutmak yükseltgenmesini engellemek için çözelti 1 saat $0^\circ C$ 'de ve Ar atmosferi altında tutuldu. Daha sonra karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve metanol eklenerek polimerin çökmesi sağlandı. Çökelti filtrelendikten sonra sırasıyla metanol ve eter ile yıkandı ve vakum altında $50^\circ C$ ' de kurutuldu. Eldeki ürün FTIR ile tanımlanmış ve yapının elektrokimyasal yöntem ile elde edilen ürün ile aynı oldu belirlenmiştir (Şekil 3.32).

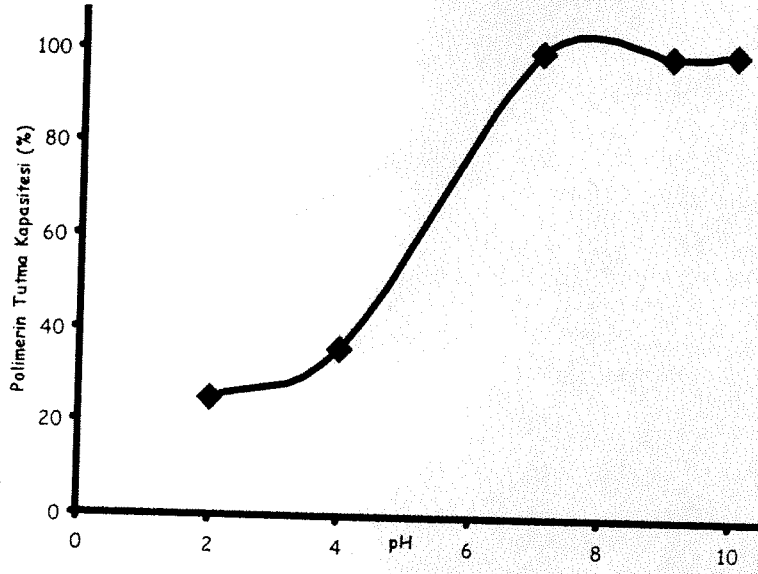


Şekil 3.32. M15 ve P15'in FTIR spektrumları.

3.6.4 pH Derecesinin Ön Zenginleştirmeye Etkisi

3.6.4.1 La(III) İyonlarının Ön Zenginleştirilmesi için pH Optimizasyonu

Polimerin metalleri tutmasına etki edebilecek pH derecesinin çalışması 2 ppm La içeren ve pH'si 2, 4, 7, 9 ve 10 olarak değişen çözeltilerde bakıldı. Bu çözeltiler 0,05 g PP1 ile 2 saat karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. Tutulan La tekrar HNO₃ (2 N) çözeltisi içerisinde 2 saat karıştırılıp süzme işleminden sonra kalan çözelti ICP-OES ile analiz edilerek geri kazanılan La miktarı tespit edildi pH ve tutunma miktarı (yüzde olarak) ilişkisi aşağıdaki gibi bulundu (Şekil 3.33).



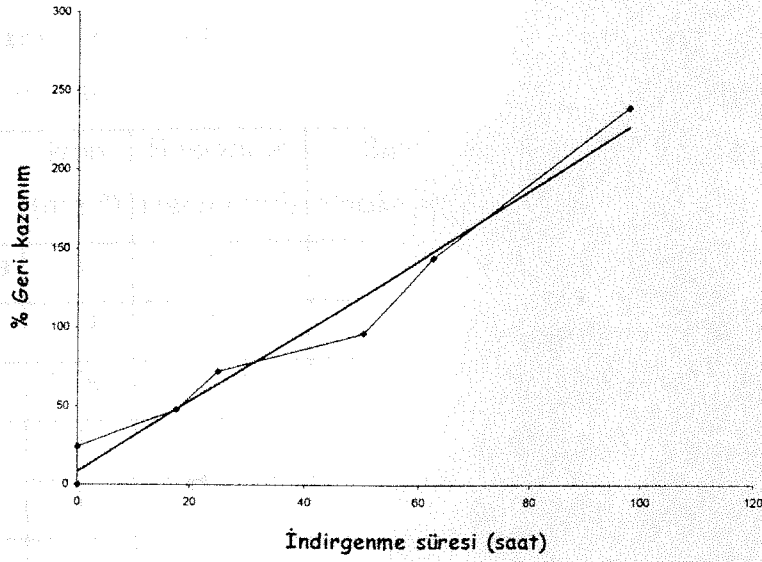
Şekil 3.33. La(III) iyonlarının, % geri kazanım değerlerine karşı pH grafiği.

3.6.5 Polieter Köprülü Dipirol Reçinenin İndirgenme Süresinin La(III) İyonunun Geri Kazanım Yüzdesine Göre Belirlenmesi

P15 reçine tetrabütülamonyumhidroksit kullanılarak indirgenmiştir. Deneylerde 40 ml, 0,4 mg/l La(III) çözeltisi kullanılmış, ve geri kazanım çalışmalarında 8 ml, 0,2 M, nitrik asit kullanılmıştır

Tablo 6. Değişen süre ile geri kazanılan La(III) iyonu değişimi

İndirgeme Zamanı (saat)	La (mg / L)
0	0
24	0
48	17.5
72	25
96	50
144	62.5
240	98



Şekil 3.34.(%)Geri kazanım değerlerinin, reçinenin indirgenme süresine karşı değişim grafiği

3.6.6 İndirgen Seçimi

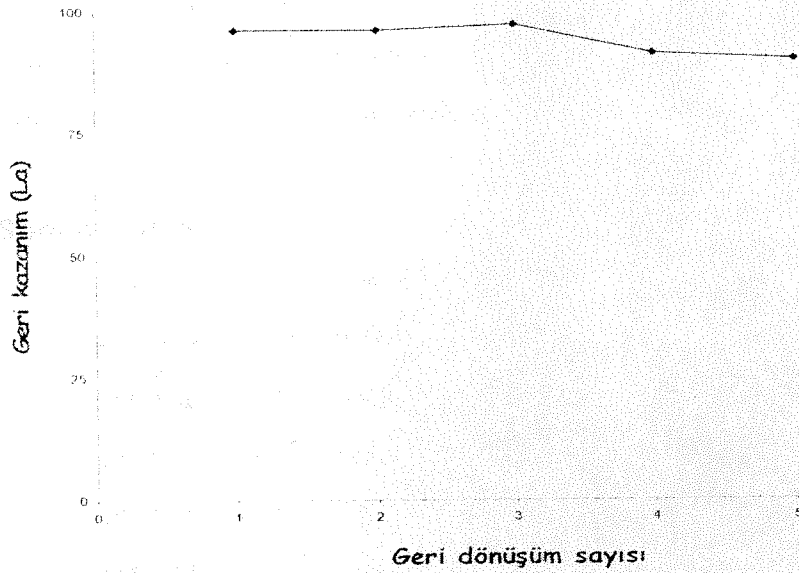
Tablo 7. İndirgeyicilerin geri kazanıma ve geri dönüşüme etkileri.

İndirgeyici	İndirgenme Süresi	Geri Kazanım	Katı Faza Geçiş yüzdesi	Geri Dönüşüm
Hidrazin	1 gün	% 88	% 98	Sağlanamadı
TBA-OH	10 gün	% 98	% 100	Sağlandı

Hidrazinle indirgenmiş reçinede ilk kullanımda geri kazanım % 88 olarak belirlenmesine rağmen, geri dönüşüm sağlanamamıştır. Bu nedenle indirgeme zamanındaki avantaja rağmen deneylerde tetrabutülamonyumhidroksit kullanılmıştır.

Tablo 8. Polieter köprülü dipirol reçinenin La, Eu ve Yb için ön zenginleştirme sonuçları

	iyon (mg /l)	Başlangıç Hacmi (ml)	Son Hacim(ml)	Önzenginleştirme faktörü	(geri kazanım)	(katı faza geçiş)
La	3	10	10	1	91,43%±4,7	99,12%±0,5
	0,4	40	8	5	96%±1	100%
	0,06	500	10	50	53%	---
Eu	3	10	10	1	90,68%±1,38	99,87%±0,22
	0,	40	8	5	90.50%±1,15	100%
	0,06	500	10	50	50%	---
Yb	3	10	10	1	90,67%±3,05	99,87±0,05
	0,4	40	8	5	87,33%±4,04	100%
	0,06	500	10	50	38%	---



Şekil 3.35. Polieter köprülü dipirol reçinenin tekrar tekrar kullanılabilme özeliği (geri dönüşüm)

Deneylerde 40ml, 0.4 mg/l La(III) çözeltisi kullanılmış, ve geri kazanım çalışmalarında 8 ml 0.2 M, nitrik asit kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

SONUÇ

Bu çalışmada amaçlanan eter gruplarının bağlı olduğu heterosiklik konjuge yapılar içeren bir başka değişle elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilen monomerler sentezlenmesi, bunların karakterizasyonu daha sonra polimerleşme koşullarının araştırılması ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonu ve son olarak da bu monomerlerin veya polimerlerinin katyon tutucu özelliklerinin araştırılması idi. Elde edilen monomerlerden yalnızca beş tanesinin polimerizasyonu mümkün olabildiği. Bunlardan P7, P8 ve P15 su içerisinde kararlılığını koruyabilmiştir. Su içerisinde polimerleştirilen ve elektroaktivitesini koruyan P7 ve P8 polimerleri için katyonlara olan seçiciliklerine bakılmıştır. Bunun için az ekipman ile basit ve ucuz bir yöntem olarak göze çarpan anodik sıyırma voltametri teknikleri denenmiştir. Kare dalga ve diferansiyel sıyırma metotlarından ikisi de denenmiş ancak ikinci metot ile çalışmalara devam edilmiştir. P15 içinde Eu, Yb ve La analizi denenmiş ve bunun için de atomik soğurma spektroskopisi kullanılmıştır.

Sıyırma voltametri ile ulaştığımız sonuçlar incelendiğinde çıplak karbon elektrottan daha iyi neticelere ulaştığımızı söyleyemeyiz. Literatürde göze çarpan ciddi farklara bu çalışmada rastlanmamıştır.

Sonuç olarak;

- Monomerler M1-M5, M7-M9 ve M11-M13 başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.
- M1-M4 monomerlerinin elektrokimyasal davranımları döngülü voltametre yöntemi ile incelenmiş ve bu monomerlerden elektrokimyasal ve kimyasal yöntemle iletken polimerler sentezlenmiştir.
- M1-M4 monomerlerinden elde edilen polimerler P1-P4 su ortamında elektroaktivitesini yitirdiğinden iyon seçici özellikleri incelenememiştir.
- M7-M8 monomerlerinden polimer filmleri (P7-P8) elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine sentezlenmiş, bu filmlerin katyon seçici özellikleri incelenmiştir.
- Monomerler (M13-M15) kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle başarılı bir şekilde polimerleştirilmişlerdir.

- Polimerlerin tanımlanması yaygın olarak kullanılan tanımlama yöntemleri ile yapılmıştır.
- Polimer zincirleri tekdüze polieter halkalarına sahip olmamakla beraber farklı büyüklüklerdeki polieter halkaları içermektedirler.
- Polimerlerin redoks davranımları birbirine çok benzerler ve polieter halkalarının farklı uzunlukta olması redoks davranımların etkilememektedir.
- Seri içerisinde (P13-P15) en güzel sonuçlar P15 için elde edilmiştir ki bunun sebebi polieter halkasının yeterli uzunlukta olmasıdır.
- Monomerler pirol ile beraber istenilen oranda karıştırılarak kopolimer elde edilebilmektedir.
- P15' in Ag^+ ya olan duyarlılığı EIS verileri ile izlenebilmektedir.
- Kimyasal yöntemle sentezlenen polimerler arasında (P13-P15), en güzel sonucu P15 vermiştir.
- P15 katı faz olarak kullanılmış ve batch metodu ile La(III) , Eu(III)ve Yb(III) metal iyonlarının özenleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.
- Lantanitlerin tayininde ICP-OES tekniği kullanılmıştır.
- 1,0 ve 0,4mg/ l derişimindeki La(III), Eu(III) ve Yb(III) iyonları için geri kazanımın % 90'ın üzerinde olduğu bulunmuştur.
- Reçinenin hazırlanmasında farklı indirgen kullanımının geri kazanım üzerine etkisi incelenmiştir.
- Yüzde geri kazanım değerler tetrabütül amonyumhidroksit ve hidrazin ile indirgenmiş reçineler için sırasıyla 98 ve 88 olarak bulunmuştur.
- Tetra bütülamonyumhidroksit indirgen olarak kullanılmış ve indirgeme süresinin geri kazanım üzerine etkisi incelenmiştir.
- İndirgenme süresi 10 gün olarak optimize edilmiştir.
- La(III)'ün katı faza geçme şartları optimize edilmiş ve pH 7-10 aralığında çalışılmıştır.
- Bu çalışmada reçinenin tekrar kullanılabilme özeliği çalışılmış ve geri kazanımda önemli bir fark olmaksızın reçinenin 5 defa kullanılabilirdiği gözlenmiştir.

Yararlanılan kaynaklar:

1. Pedersen C. J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 10, 2495-2496, 1967
2. Pedersen C. J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 26, 7017-7036, 1967
3. Phyllis K. M. Siu, Siu-Wai Lai, Wei Lu, Nianyong Zhu, Chi-Ming Che, A diiminoplatinum(II) complex of 4-ethynylbenzo-15-crown-5 as a luminescent sensor for divalent metal ions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 15, 2749-2752, 2003
4. Bekiari V., Judeinstein P., Lianosa P, A sensitive fluorescent sensor of lanthanide ions, *Journal of Luminescence* 104, 1, 13–15, 2003
5. Kaneda T., Sugihara K., Kamiya H., Misumi S., Synthetic macrocyclic ligands. IV. lithium ion-characteristic coloration of a "crowned" dinitrophenylazophenol, *Tetrahedron Lett.*, 22, 44, 4407-4408, 1981
6. Yamashita I., Fujii M., Kaneda T., Misumi S., Otsubo T., Synthetic macrocyclic ligands. II. synthesis of a photochromic crown ether, *Tetrahedron Lett.*, 21, 6, 541-544, 1980
7. Vaidya B., Porter M. D., Utterback M. D.; Bartsch R. A., Selective determination of cadmium in water using a chromogenic crown ether in a mixed micellar solution *Anal.Chem.* 69, 14, 2688-2693, 1997
8. Vaidya B., Zak J., Bastiaans G. J., Porter M. D., Hallman J. L., Nabulsi N. A. R., Utterback M. D., Strzelbicka B., Bartsch R. A., Chromogenic and fluorogenic crown ether compounds for the selective extraction and determination of Hg(II), *Anal. Chem.*, 67, 22, 4101-4111, 1995
9. Skwierawska A., Inerowicz H. D., Biernat J. F., Chromogenic proton-dissociable azocrown ether reagents for lithium ions, *Tetrahedron Lett.*, 39, 19, 3057-3060, 1998
10. Gupta V. K., Chandra S., Mangla R., Dicyclohexano-18-crown-6 as active material in PVC matrix membrane for the fabrication of cadmium selective potentiometric sensor, *Electrochimica Acta*, 47, 1579-1586, 2002
11. Mousavi M.F., Sahari S., Alizadeh N., Shamsipur M., Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6, *Analytica Chimica Acta*, 414, 1, 189-194, 2000

12. Youssoufi H. K., Yassar A., Baiteche S., Hmyene M., Garnier F., Designing polypyrrole-based sensors: selective electrochemical cation in aza crown ethers, *Synth. Met.*, 67, 1, 251-254, 1994
13. Bauerle P., Scheib S., Molecular recognition of alkali-ions by crown-ether-functionalized poly(alkylthiophenes), *Adv. Mater.*, 5, 11, 848-853, 1993
14. Sannicolo F., Brenna E., Benincori T., Highly ordered poly(cyclopentabithiophenes) functionalized with crown-ether moieties for lithium- and sodium-sensing electrodes, *Chem. Mater.* 10, 8, 2167-2176, 1998
15. Wang J., Tian B., Mercury-free disposable lead sensors based on potentiometric stripping analysis of gold-coated screen-printed electrodes, *analytical chemistry*, 65, 11, 1993 1529-1532
16. Zhang X.H., Wang S.F., Determination of ethamsylate in the presence of catecholamines using 4-amino-2-mercaptopyrimidine self-assembled monolayer gold electrode, *Sensors and Actuators B:Chemistry*, 104, 1 29-34, 2005
17. Brand M., Eshkenazi I., Kirowa-eisner E., The Silver electrode in square-wave anodic stripping voltammetry. determination of Pb^{2+} without removal of oxygen, *Anal. Chem.*, 69, 22, 4660-4664, 1997
18. Krasnodebska-Ostrega B., Piekarska J., Determination of Lead and Cadmium at Silver Electrode by Subtractive Anodic Stripping Voltammetry in Plant Materials Containing TI, *Electroanalysis*, 17, 9, 815-818, 2005
19. Santos J. H., Symth M.R., Blanc R., Mercury-free anodic stripping voltammetry of lead ions using a PVS-doped polyaniline modified glassy carbon electrode, *Analytical Communications*, 35, 345-348, 1998
20. Kwang-sik Yoo, Sang-beom Woo, Studies on the polythiophene (PT)/GC electrode for the determination of some metals by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 1141-1144, 2001
21. Zejli H., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J.L., Naranjo-Rodriguez I., Temsamani K.R., Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes, 71, 4, 1594-1598, 2007.
22. Ouchi M, Inoue Y, Kanzaki T, Hakushi T, Molecular design of crown ethers. 1. Effects of methylene chain length:15- t 17-crown-5 and 18- to 22-crown-6 *J Org Chem*;49:1408-1412, (1984).

23. Kitani A, Munemura H, Takaki K and Ito S, Electrochemical preparation and properties of poly[N-(3,6-dioxaheptyl)aniline], *Synth Met* 84,101-102, (1997)
24. Marrec P, Fabre B, Simonet J, Electrochemical and spectroscopic properties of new functionalized polythiophenes electroformed from the oxidation of dithienyls linked by long chain polyether spacers, *J Electroanal Chem*;437,245-253, (1997).
25. Gonzalez R, Figueroa JM, Gonzalez H, Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride, *Euro Poly J*, 38:287-297, (2002)
26. Viva F.A., Andrade E.M., Molina F.V., Florit M.I., Electropolymerization of 2-methoxy aniline. Electrochemical and spectroscopical product characterization, *J. Electroanal. Chem.* 471, 2, 180-189, 1999
27. Ritzler G, Peter F, Gross M, Electrochemical oxidation of the macrobicyclic ligand (222) and of its alkaline and earth-alkaline cryptates, *J Electroanal Chem*,117, 1, 53-64 1981

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 104T423
Proje Başlığı: Taç Eter ve Polieter Grupları ile Fonksiyonlandırılmış İletken Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçici Özelliklerinin İncelenmesi.
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Ahmet M. Önal, Prof. Dr. Engin U. Akkaya, Dr. Atilla Cihaner, Bahar Köksel, Seha Tirkeş
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi-Kimya Bölümü, 06351 Ankara-Türkiye
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Haziran 2005 – Haziran 2007
Öz (en çok 70 kelime) <p>Bu çalışmada taç eter ve polieter fonksiyonel grupları olan heterosiklik-aromatik monomerlerin ve polimerlerinin sentezi ve yapısal tanımlanması, elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, filmlerin iletkenliklerinin ve iyon seçiciliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.</p> <p>Söz konusu monomerler literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle tanımlanmıştır. Bu monomerlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve monomerlerden iletken polimer sentezlenmesi sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirilmiş ve katyonlarla etkileşimleri elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler: İletken polimer, taç eter, katyon seçiciliği, spektroeletrokimya, dönüşümlü voltametri, ESR, spektroeletrokimya
Projeden Yapılan Yayınlar: <ol style="list-style-type: none">1- "Electrosynthesis of Polyfuran in Acetonitrile-Boron Trifluoride-Ethyl Ether Mixture and Its Device Application", Seha Tirkeş, Ahmet M. Önal, Journal of Applied Polymer Science, 103; pp871-876, (2007)2- "Electrochemical Synthesis of Poly(3-bromo-4-metoxythiophene) and Its Device Application", Atilla Cihaner, Ahmet M. Önal, Journal of Electroanalytical Chemistry, 601; pp68-76 (2007)3- "Electrochemical synthesis of new conducting copolymers containing pseudo-polyether cages with pyrrole", Atilla Cihaner, Journal of Electroanalytical Chemistry, 605, pp8-14 (2007)4- "Electrochemical polymerization and characterization of polyether-substituted aniline derivatives", Seha Tirkeş, Atilla Cihaner, Ahmet M Önal Polymer International, 56, pp1040-1044, (2007)5- "Anodic polymerization of 2,5-di-(2-thienyl)-furan in ethanol", Merve İçli, Atilla Cihaner, Ahmet M. Önal, Electrochimica Acta, 52, 8039-8043, 2007.6- "Synthesis of N-Polyethereal Polypyrroles and Their Application for the Pre-concentration of Rare Earth Ions" Bahar Köksel, Murat Kaya, Atilla Cihaner, Mürvet Volkan, Ahmet M. Önal. Journal of Applied Polymer Science, baskıda.