

ARALIK 2023

Doktora Tezi- Kimya

AHMET ÖZER

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN POLİMER POLİ(*p*-FENİLENVİNİLEN)
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KİMYA
DOKTORA TEZİ

AHMET ÖZER
ARALIK 2023

**İLETKEN POLİMER POLİ(*p*-FENİLENVİNİLEN)
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Ahmet ÖZER

Aralık 2023



© 2023 [Gaziantep Üniversitesi]

**İLETKEN POLİMER POLİ(*p*-FENİLENVİNİLEN) TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

başlıklı bu çalışma, **Ahmet ÖZER** tarafından hazırlanmış ve yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü'nde** Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Çiğdem AYKAÇ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

Prof. Dr. Ayşegül İYİDOĞAN
Kimya Bölüm Başkanı

.....

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN
Danışman, Kimya
Gaziantep Üniversitesi

.....

Sınav Tarihi: 25 Aralık 2023

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN
Danışman, Kimya
Gaziantep Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Metin BEDİR
Fizik Mühendisliği
Gaziantep Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Kimya
Harran Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Kimya
Harran Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Hidayet MAZİ
Kimya
Gaziantep Üniversitesi

.....

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilmek suretiyle tezde yer aldığını beyan ederim.

Ahmet ÖZER

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE POLYMER POLY(*p*-PHENYLENEVINYLENE) DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR VARIOUS PROPERTIES

ÖZER, Ahmet

Ph.D. in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

December 2023

319 pages

A modified Gilch polymerization method, with optimized synthesis procedures were utilized to prepare poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) derivatives of differing symmetric and asymmetric alkoxy substituents. Structural characterizations of the compounds were carried out by FT-IR, NMR, LC-MS, UV-Vis, photoluminescence spectroscopy and elemental analyses. ^1H and ^{13}C NMR and FT-IR spectra confirmed the structures of these polymers. ^1H NMR spectra of the symmetric PPV polymers gave aliphatic protons in region δ 0.84-4.15 ppm and aromatic protons in region δ 7.15-7.19 ppm. The symmetric polymers had number-average molecular weights and weight-average molecular weights of 12,780-22,230 and 35,150-79,770. The SEM photographs of all the PPV polymers showed that these polymers formed solid, uniform and homogeneous films. The HCl-doped films of the symmetric and asymmetric PPV polymers gave electrical conductivities in ranges 0.1847-0.4585 Scm^{-1} and 0.1518-0.3502 Scm^{-1} , respectively. The emission energy values for the calculated band gaps were in the ranges of 2.16-2.12 eV and 2.17-2.13 eV for the symmetric and asymmetric polymers, respectively. The thermal behavior and heat changes of the all PPV polymers were monitored by TGA and DSC. The symmetric and asymmetric PPV polymers showed enthalpies 220.41-599.98 J/g and 245.97-515.24 J/g and entropies 0.567-1.754 J/g $^{\circ}\text{C}$ and 0.736-1.435 J/g $^{\circ}\text{C}$, respectively.

Keywords: Gilch polymerization; PPV derivatives; NMR; FTIR; LC-MS; GPC; SEM; TGA; DSC; UV-Vis; Conductivity; Optical properties; Photophysical

ÖZET

İLETKEN POLİMER POLİ(*p*-FENİLENVİNİLEN) TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZER, Ahmet

Doktora Tezi, Kimya

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Aralık 2023

319 Sayfa

Farklı simetrik ve asimetrik alkoksil grupları bağlı poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) türevlerini hazırlamak için optimize edilmiş sentez prosedürleriyle modifiye edilmiş bir Gilch polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Bileşiklerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, NMR, LC-MS, UV-Vis, fotoluminesans spektroskopisi ve element analizleri ile gerçekleştirildi. ^1H ve ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları bu polimerlerin yapılarını doğrulamıştır. Simetrik PPV polimerlerinin ^1H NMR spektrumları alifatik protonları δ 0.84-4.15 ppm bölgesinde ve aromatik protonları δ 7.15-7.19 ppm bölgesinde verdi. Simetrik polimerlerin sayıca-ortalama molekül ağırlıkları ve kütlece-ortalama molekül ağırlıkları 12,780-22,230 ve 35,150-79,770 değerlerine sahipti. Tüm PPV polimerlerinin SEM fotoğrafları, bu polimerlerin katı, düzgün ve homojen filmler oluşturduğunu göstermiştir. Simetrik ve asimetrik PPV polimerlerinin HCl-katkılı filmleri sırasıyla 0.1847-0.4585 Scm^{-1} ve 0.1518-0.3502 Scm^{-1} aralıklarında elektriksel iletkenlikler verdi. Hesaplanan band aralıkları için emisyon enerjisi değerleri simetrik ve asimetrik polimerler için sırasıyla 2,16-2,12 eV ve 2,17-2,13 eV aralığındaydı. Tüm PPV polimerlerinin termal davranışları ve ısı değişimleri TGA ve DSC ile izlenmiştir. Simetrik ve asimetrik PPV polimerleri sırasıyla 220,41-599,98 J/g ve 245,97-515,24 J/g entalpi değerleri ve 0,567-1,754 J/g°C ve 0,736-1,435 J/g°C entropi değerlerini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Gilch polimerizasyonu; PPV türevleri; NMR; FTIR; LC-MS; GPC; SEM; TGA; DSC; UV-Vis; İletkenlik; Optik özellikler; Fotofizik



‘Kıymetli Aileme’

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan, Gaziantep Üniversitesi öğretim üyesi danışman hocam, sayın Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarına, özellikle NMR spektrumlarının yorumlanmasında ve verilerinin hazırlanmasında, yapmış olduğu katkı ve yardımlar için değerli hocam sayın Prof. Dr. Gülay ZENGİN'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin değerlendirilmesi için yapmış olduğu katkı ve yardımlardan dolayı jüri üyelerim olan sayın Prof. Dr. Metin BEDİR, Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU, Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ ve Doç. Dr. Hidayet MAZİ'ya teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca laboratuvar ortamını paylaştığım ve desteklerini benden esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Naime ÖZDEMİR ERTEKİN, Perihan YILMAZ ERDOĞAN, Amine ÇİÇEK ve Merve FIRAT SARCİHAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada maddi destek sağlayan TÜBİTAK (Proje No: 104M367) ve Gaziantep Üniversitesi BAP Yönetim Birimine (Proje No: FEF.11.07) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak eğitim hayatım boyunca bana desteklerini esirgemeyen babam Hacı Halil ÖZER ve annem Ayşe ÖZER'e ve tez yazım sürecinde verdikleri manevi destekten dolayı kıymetli eşim Sibel UZUN ÖZER ve canım oğlum Mirzana ÖZER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ABSTRACT.....	v
ÖZET	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
TABLolar LİSTESİ	xx
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışma Kapsamında Genel Bilgiler	1
1.2 Çalışmanın Önemi ve Amacı.....	2
1.3 Tezin Bölümleri	4
BÖLÜM 2 GENEL LİTERATÜR BİLGİLERİ	5
2.1 İletken Polimerlerin Yapısal Tanımı ve Tarihsel Süreci	5
2.2 Polimerlerde İletkenlik Teorisi	8
2.2.1 Band Teorisi	9
2.2.2 İletkenlik ve Polimerlerde Doplama İşlemi.....	11
2.2.3 Polaron-Bipolaron Oluşumu.....	14
2.2.4 Atlama (Hopping) Olayı.....	15
2.3 İletken Polimer Sentezi	17
2.3.1 Kimyasal Polimerizasyon	17
2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon	18
2.4 PPV Polimerinin Genel Özellikleri	20
2.4.1 Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen) Polimerinin Mekaniksel Özellikleri	21
2.4.2 Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen) Polimerinin Optik Özellikleri.....	22
2.4.3 Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen) Polimerinin Termal Özellikleri	24
2.5 PPV Sentez Yöntemleri.....	24
2.5.1 Heck Kupplung.....	25
2.5.2 Suzuki Polikondenzasyonu	25
2.5.3 Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	26
2.5.4 Asiklik Dien Metatez polimerizasyonu (ADMET)	27
2.5.5 Wessling Yöntemi	28
2.5.6 Sülfenil/Sülfonil Yöntemi	28
2.5.7 Gilch Polimerleşmesi	29
2.6 PPV Polimerinin Uygulama Alanları	30
2.6.1 Organik Işık Yayan Diyot (OLED)	30
2.6.2 Organik Güneş Pili (OSC)	32
2.6.3 Sensörler	33
2.6.4 Nanofiberler	33
2.7 Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen) Polimerinin Türevleri için Monomer Sentezi	34
2.7.1 Williamson Eter Sentezi	34
2.7.2 Blanc reaksiyonu	34

2.7.3 Gilch Yöntemiyle PPV Sentezinde Monomer Değişimi	35
2.8 PPV polimerinin Çözünürlük özellikleri	35
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT	36
3.1 Materyal	36
3.2 Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar	36
3.3 Simetrik PPV Türevleri Hazırlamak İçin Yapılan Sentezler	36
3.3.1 1,4-Bis(Propoksi)Benzen'in Sentezi (BPrB, 2)	38
3.3.2 1,4-Bis(Bütoksi)Benzen'in Sentezi (BBB, 3)	39
3.3.3 1,4-Bis(Pentoksi)Benzen'in Sentezi (BPenB, 4)	40
3.3.4 1,4-Bis(Heptoksi)Benzen'in Sentezi (BHB, 5)	41
3.3.5 1,4-Bis(Oktoksi)Benzen'in Sentezi (BOB, 6)	42
3.3.6 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Propoksi)Benzen'in Sentezi (BBrPrB, 7)	43
3.3.7 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Bütoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBBB, 8)	44
3.3.8 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Pentoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBPenB, 9)	45
3.3.9 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Heptoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBHB, 10)	46
3.3.10 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Oktoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBOB, 11)	47
3.3.11 Poli[2,5-Bis(Propoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-Pr, 12)	48
3.3.12 Poli[2,5-Bis(Bütoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-B, 13)	49
3.3.13 Poli[2,5-Bis(Pentoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-Pen, 14)	50
3.3.14 Poli[2,5-Bis(Heptoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-H, 15)	51
3.3.15 Poli[2,5-Bis(Oktoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-O, 16)	52
3.4 Asimetrik PPV Türevleri Hazırlamak İçin Yapılan Sentezler	53
3.4.1 1-Propoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MPrB, 18)	54
3.4.2 1-Bütoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MBB, 19)	55
3.4.3 1-Pentoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MPenB, 20)	56
3.4.4 1-Heptoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MHB, 21)	57
3.4.5 1-Oktoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MOB, 22)	58
3.4.6 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Propoksi Benzen'in Sentezi (BBrMPrB, 23)	59
3.4.7 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Bütoksi Benzen'in Sentezi (BBrMBB, 24)	60
3.4.8 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Pentoksi Benzen'in Sentezi (BBrMPenB, 25)	61
3.4.9 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Heptoksi Benzen'in Sentezi (BBrMHB, 26)	62
3.4.10 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Oktoksi Benzen'in Sentezi (BBrMOB, 27)	63
3.4.11 Poli[2-Metoksi-5-Propoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-Pr, 28)	64
3.4.12 Poli[2-Metoksi-5-Bütoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi	

(PPV-As-B, 29)	65
3.4.13 Poli[2-Metoksi-5-Pentoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-Pen, 30)	66
3.4.14 Poli[2-Metoksi-5-Heptoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-H, 31)	67
3.4.15 Poli[2-Metoksi-5-Oktoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-O, 32)	68
3.5 Sentezlenen Maddelerin Erime Noktası Tayini	69
3.6 Elementel Analiz Ölçümü	69
3.7 UV-VIS Spektroskopisi Ölçümleri	69
3.8 Fotoluminesans Ölçümleri	69
3.9 FT-IR Analizi	70
3.10 NMR Analizi	70
3.11 LC-MS/MS Analizi	70
3.12 TGA Ölçümleri	70
3.13 DSC Ölçümleri	70
3.14 GPC Analizi	70
3.15 Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması	71
3.16 Polimer Filmlerin Oluşturulması ve Doplama İşlemi	71
3.17 Hazırlanan Filmlerin İletkenlik Değerlerinin Belirlenmesi	72
3.18 SEM Ölçümleri	72
BÖLÜM 4 SİMETRİK PPV TÜREVLERİ.....	73
4.1 Simetrik PPV türevlerinin Sentezleri ve Yapısal Çalışmaları	73
4.2 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin Kütle Spektrumları (LC-MS).....	77
4.3 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin NMR Analizi.....	80
4.4 Simetrik PPV Türevlerinin GPC Analizi.....	89
4.5 Simetrik Bileşiklerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi	90
4.6 Simetrik PPV Polimerlerinden Üretilen Filmlerin İletkenlik Ölçümleri.....	107
4.7 Simetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Morfolojik Çalışmaları	110
4.7.1 Simetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Yan-Kesit (Cross-section) İncelemeleri	122
4.8 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri	129
4.9 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin Fotoluminesans Spektrometresi (PL) Analizleri.....	136
4.10 Sentezlenen Simetrik Monomer ve Polimerlerin Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	144
4.11 Sentezlenen Simetrik Polimerlerinin Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Ölçümleri	147
BÖLÜM 5 ASİMETRİK PPV TÜREVLERİ.....	149
5.1 Asimetrik PPV Türevlerinin Sentezleri ve Yapısal Çalışmaları	149
5.2 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Kütle Spektrumları (LC-MS).....	152
5.3 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin NMR Analizi	156
5.4 Asimetrik PPV Türevlerinin GPC Analizi	165
5.5 Asimetrik Bileşiklerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	166
5.6 Asimetrik PPV Polimerlerinden Üretilen Filmlerin İletkenlik Ölçümleri.....	183
5.7 Asimetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Morfolojik Çalışmaları	186

5.7.1 Asimetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Yan-Kesit (Cross-section) İncelemeleri	198
5.8 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri	205
5.9 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Fotolüminesans Spektrometresi (PL) Analizleri.....	213
5.10 Sentezlenen Asimetrik Monomer ve Polimerlerin Termal Ggravimetric Analiz (TGA) Ölçümleri	221
5.11 Sentezlenen Asimetrik PPV Polimerlerin Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Analizleri	224
BÖLÜM 6 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	226
6.1 Simetrik Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonunda Elde Edilen Sonuçlar.....	226
6.2 Simetrik Polimerlerin Filmlerinin Özellikleri ve İletkenlik Sonuçları	227
6.3 Simetrik Bileşiklerin Optik Özellikleri ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar.....	227
6.4 Sentezlenen Simetrik Polimerlerin Termal davranışları ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar	228
6.5 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Sentezi ve Yapı Tayininde Elde Edilen Sonuçlar	228
6.6 Sentezlenen Asimetrik Polimerlerin Filmlerinin Özellikleri ve İletkenlik Sonuçları	229
6.7 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Optik Özellikleri ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar	230
6.8 Sentezlenen Asimetrik Polimerlerin Termal davranışları ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar	231
6.9 Gelecekte Yapılabilecek Çalışmalar için Öneriler	232
KAYNAKLAR	233
EKLER.....	244
Ek 1 Hidrokinonun (1) kütle spektrumu.....	244
Ek 2 1,4-Bis(propoksi)benzen'in (2) kütle spektrumu	245
Ek 3 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in (4) kütle spektrumu	246
Ek 4 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in (5) kütle spektrumu	247
Ek 5 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in (6) kütle spektrumu	248
Ek 6 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) kütle spektrumu	249
Ek 7 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in (9) kütle spektrumu.....	250
Ek 8 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (10) kütle spektrumu.....	251
Ek 9 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) kütle spektrumu.....	252
Ek 10 Hidrokinonun (1) ¹ H NMR spektrumu	253
Ek 11 Hidrokinonun (1) ¹³ C NMR spektrumu	254
Ek 12 1,4-Bis(propoksi)benzen'in (2) ¹ H NMR spektrumu.....	255
Ek 13 1,4-Bis(propoksi)benzen'in (2) ¹³ C NMR spektrumu.....	256
Ek 14 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in (3) ¹ H NMR spektrumu	257
Ek 15 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in (3) ¹³ C NMR spektrumu.....	258
Ek 16 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in (4) ¹ H NMR spektrumu	259
Ek 17 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in (4) ¹³ C NMR spektrumu	260
Ek 18 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in (5) ¹ H NMR spektrumu	261
Ek 19 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in (5) ¹³ C NMR spektrumu	262
Ek 20 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) ¹ H NMR spektrumu	263

Ek 21 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) ¹³ C NMR spektrumu	264
Ek 22 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in (8) ¹ H NMR spektrumu	265
Ek 23 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in (8) ¹³ C NMR spektrumu	266
Ek 24 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in (9) ¹ H NMR spektrumu	267
Ek 25 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in (9) ¹³ C NMR spektrumu	268
Ek 26 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (10) ¹ H NMR spektrumu	269
Ek 27 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (10) ¹³ C NMR spektrumu	270
Ek 28 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (12) ¹ H NMR spektrumu....	271
Ek 29 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (12) ¹³ C NMR spektrumu...	272
Ek 30 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (13) ¹ H NMR spektrumu.....	273
Ek 31 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (13) ¹³ C NMR spektrumu.....	274
Ek 32 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (14) ¹ H NMR spektrumu	275
Ek 33 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (14) ¹³ C NMR spektrumu ...	276
Ek 34 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (15) ¹ H NMR spektrumu	277
Ek 35 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (15) ¹³ C NMR spektrumu ...	278
Ek 36 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (12) GPC elüsyon grafiği ...	279
Ek 37 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (13) GPC elüsyon grafiği	279
Ek 38 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (15) GPC elüsyon grafiği ...	280
Ek 39 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) GPC elüsyon grafiği	280
Ek 40 4-Metoksifenol'ün (17) kütle spektrumu	281
Ek 41 1-Bütoksi-4-metoksi benzen'in (19) kütle spektrumu	282
Ek 42 1-Pentoksi-4-metoksi benzen'in (20) kütle spektrumu	283
Ek 43 1-Heptoksi-4-metoksi benzen'in (21) kütle spektrumu	284
Ek 44 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) kütle spektrumu	285
Ek 45 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in (24) kütle spektrumu	286
Ek 46 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in (25) kütle spektrumu	287
Ek 47 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in (26) kütle spektrumu	288
Ek 48 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) kütle spektrumu	289
Ek 49 4-Metoksifenol'ün (17) ¹ H NMR spektrumu.....	290
Ek 50 4-Metoksifenol'ün (17) ¹³ C NMR spektrumu.....	291
Ek 51 1-Propoksi-4-metoksibenzen'in (18) ¹ H NMR spektrumu	292
Ek 52 1-Propoksi-4-metoksibenzen'in (18) ¹³ C NMR spektrumu	293
Ek 53 1-Bütoksi-4-metoksibenzen'in (19) ¹ H NMR spektrumu.....	294
Ek 54 1-Bütoksi-4-metoksibenzen'in (19) ¹³ C NMR spektrumu.....	295
Ek 55 1-Pentoksi-4-metoksibenzen'in (20) ¹ H NMR spektrumu.....	296
Ek 56 1-Pentoksi-4-metoksibenzen'in (20) ¹³ C NMR spektrumu	297
Ek 57 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) ¹ H NMR spektrumu.....	298
Ek 58 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) ¹³ C NMR spektrumu	299

Ek 59 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (23) ¹ H NMR spektrumu	300
Ek 60 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (23) ¹³ C NMR spektrumu	301
Ek 61 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in (24) ¹ H NMR spektrumu	302
Ek 62 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in (24) ¹³ C NMR spektrumu	303
Ek 63 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in (25) ¹ H NMR spektrumu	304
Ek 64 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in (25) ¹³ C NMR spektrumu	305
Ek 65 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) ¹ H NMR spektrumu	306
Ek 66 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) ¹³ C NMR spektrumu	307
Ek 67 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (28) ¹ H NMR spektrumu	308
Ek 68 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (28) ¹³ C NMR spektrumu	309
Ek 69 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (29) ¹ H NMR spektrumu	310
Ek 70 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (29) ¹³ C NMR spektrumu	311
Ek 71 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (30) ¹ H NMR spektrumu	312
Ek 72 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (30) ¹³ C NMR spektrumu	313
Ek 73 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (32) ¹ H NMR spektrumu	314
Ek 74 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (32) ¹³ C NMR spektrum	315
Ek 75 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (28) GPC elüsyon grafiği	316
Ek 76 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (29) GPC elüsyon grafiği	316
Ek 77 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (31) GPC elüsyon grafiği	317
Ek 78 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (32) GPC elüsyon grafiği	317
ÖZGEÇMİŞ.....	318

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri	9
Şekil 2.2 Yapısında π bağı bulunan bileşiklerin moleküler orbital diyagramı	10
Şekil 2.3 Yalıtkan, iletken ve yarı iletken maddelerde band aralığı	10
Şekil 2.4 Poliasetilen polimerinin doplanmış hali	12
Şekil 2.5 Poliasetilen zinciri üzerinde polaron ve bipolaron oluşumu.....	15
Şekil 2.6 Polimer zincirleri arası yük atlaması (hopping) olayı.....	16
Şekil 2.7 Poliasetilen yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.8 Herhangi bir iletken polimerin kimyasal polimerleşme ile ilgili sentez şeması	18
Şekil 2.9 Polipirrolün elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezi.....	19
Şekil 2.10 PPV polimerinin kimyasal yapısı	20
Şekil 2.11 Bazı PPV türevlerinin kimyasal yapısı ve isimleri a) Poli[1,4-fenilen-1- propil vinilen] b) Poli[1,4-fenilen-1,2-difloro vinilen] c) Poli[2,5-bis(2'- etilheksil)-1,4- fenilenvinilen] d) Poli[2,3-di(2'-etilheksiloksi)-1,4- fenilenvinilen] e) Poli[1,4-fenilen-1,2-difenilvinilen]	21
Şekil 2.12 MEH-PPV polimerinin kimyasal yapısı	22
Şekil 2.13 Heck yöntemiyle PPV sentezi	25
Şekil 2.14 Suzuki polikondenzasyonu yöntemiyle PPV sentezi.....	26
Şekil 2.15 Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) yöntemiyle PPV sentezi.....	26
Şekil 2.16 Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) yönteminde öncül polimer ile PPV sentezi	27
Şekil 2.17 Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) yöntemiyle PPV sentezi.....	27
Şekil 2.18 Wesling yöntemiyle PPV sentezi	28
Şekil 2.19 Sülfenil/sülfonil yöntemiyle PPV sentezi	28
Şekil 2.20 Gilch polimerizasyonunun sentez şeması	29
Şekil 2.21 OLED şeması.....	31
Şekil 2.22 Organik güneş pili'nin şeması	32
Şekil 2.23 Williamson eter sentezinin mekanizması	34
Şekil 2.24 Blanc reaksiyonunun tepkimesi.....	34
Şekil 3.1 Simetrik PPV türevleri sentezinin genel şeması.....	37
Şekil 3.2 1,4-Bis(propoksi)benzen'in kimyasal yapısı	38
Şekil 3.3 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in kimyasal yapısı	39
Şekil 3.4 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in kimyasal yapısı.....	40
Şekil 3.5 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in kimyasal yapısı.....	41
Şekil 3.6 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in kimyasal yapısı	42
Şekil 3.7 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in kimyasal yapısı.....	43
Şekil 3.8 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in kimyasal yapısı.....	44
Şekil 3.9 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in kimyasal yapısı	45
Şekil 3.10 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in kimyasal yapısı	46
Şekil 3.11 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in kimyasal yapısı.....	47

Şekil 3.12 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	48
Şekil 3.13 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	49
Şekil 3.14 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	50
Şekil 3.15 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı.....	51
Şekil 3.16 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	52
Şekil 3.17 Asimetrik PPV türevleri sentezinin genel şeması.....	53
Şekil 3.18 1-Propoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı.....	54
Şekil 3.19 1-Bütoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı	55
Şekil 3.20 1-Pentoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı	56
Şekil 3.21 1-Heptoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı	57
Şekil 3.22 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı	58
Şekil 3.23 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in kimyasal yapısı.....	59
Şekil 3.24 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in kimyasal yapısı.....	60
Şekil 3.25 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in kimyasal yapısı.....	61
Şekil 3.26 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in kimyasal yapısı.....	62
Şekil 3.27 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in kimyasal yapısı.....	63
Şekil 3.28 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	64
Şekil 3.29 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	65
Şekil 3.30 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı.....	66
Şekil 3.31 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı.....	67
Şekil 3.32 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı	68
Şekil 3.33 Sentezlenen PPV türevlerinden bazılarının çözeltilerinin fotoğrafları	71
Şekil 3.34 Sentezlenen PPV türevlerinden bazılarının ince filmlerinin fotoğrafları	72
Şekil 4.1 Simetrik poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin sentez şeması	75
Şekil 4.2 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in (3) kütle spektrumu.....	78
Şekil 4.3 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in (8) kütle spektrumu	79
Şekil 4.4 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in (6) ¹ H NMR spektrumu	83
Şekil 4.5 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in (6) ¹³ C NMR spektrumu	84
Şekil 4.6 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil 4.7 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) ¹³ C NMR spektrumu	86
Şekil 4.8 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) ¹ H NMR spektrumu	87
Şekil 4.9 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) ¹³ C NMR spektrumu	88
Şekil 4.10 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (14) GPC elüsyon grafiği	90
Şekil 4.11 Hidrokinon (1) ve türevlerinin (2-6) FT-IR spektrumları	93
Şekil 4.12 Simetrik monomerlerin (7-16) FT-IR spektrumları.....	100
Şekil 4.13 Simetrik polimerlerin (7-16) FT-IR spektrumları	104
Şekil 4.14 Hidrokinon (1), 1,4-bis(oktoksi)benzen (6), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (11) ve poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	106
Şekil 4.15 Simetrik PPV polimerlerin (12-16) filmlerinin iletkenlikleri.....	109

Şekil 4.16 Simetrik PPV polimerleri (12-16) filmlerin öz dirençleri	109
Şekil 4.17 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	112
Şekil 4.18 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	113
Şekil 4.19 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	114
Şekil 4.20 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	115
Şekil 4.21 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	116
Şekil 4.22 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	117
Şekil 4.23 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (15) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	118
Şekil 4.24 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (15) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	119
Şekil 4.25 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	120
Şekil 4.26 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	121
Şekil 4.27 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları.....	124
Şekil 4.28 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları.....	125
Şekil 4.29 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları.....	126
Şekil 4.30 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (15) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları.....	127
Şekil 4.31 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları.....	128
Şekil 4.32 Hidrokinon (1) ve türevlerinin (2-6) UV-Vis spektrumları.....	129
Şekil 4.33 Sentezlenen simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (7-11) UV-Vis spektrumları.....	133
Şekil 4.34 Simetrik poli(2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen) (12-16) polimerlerin UV-Vis spektrumları	134
Şekil 4.35 Hidrokinon (1) ve sentezlenen simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (7-11) CHCl ₃ içindeki fotoluminesans spektrumları; örnekler 313 nm de uyarılmıştır.....	137
Şekil 4.36 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen simetrik monomerinin (11) CHCl ₃ (c = 1x10 ⁻⁵ M) çözücüsü içindeki farklı dalga boylarındaki uyarılmış emisyon spektrumları	140
Şekil 4.37 Simetrik poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (12-16) CHCl ₃ içindeki fotoluminesans spektrumları; örnekler 459 nm de uyarılmıştır.....	141
Şekil 4.38 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) simetrik polimerinin CHCl ₃ içinde (c = 1x10 ⁻⁵ M) farklı uyarılma dalga boylarındaki emisyon spektrumları	144
Şekil 4.39 Simetrik dialkoksi monomerleri (7-11) ve polimerlerinin (12-16) termogravimetrik eğrileri.....	145

Şekil 4.40 Simetrik dialkoksi PPV polimerlerinin DSC grafikleri; (a) poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12), (b) poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13), (c) poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14), (d) poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (15), (e) poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16)	148
Şekil 5.1 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin sentez şeması	151
Şekil 5.2 1-Propoksi-4-metoksi benzenin'in (18) kütle spektrumu	154
Şekil 5.3 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (23) kütle spektrumu	155
Şekil 5.4 1-Heptoksi-4-metoksibenzen'in (21) ¹ H NMR spektrumu.....	159
Şekil 5.5 1-Heptoksi-4-metoksibenzen'in (21) ¹³ C NMR spektrumu	160
Şekil 5.6 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksibenzen'in (26) ¹ H NMR spektrumu	161
Şekil 5.7 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksibenzen'in (26) ¹³ C NMR spektrumu	162
Şekil 5.8 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (31) ¹ H NMR spektrumu	163
Şekil 5.9 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (31) ¹³ C NMR spektrumu	164
Şekil 5.10 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (30) GPC elüsyon grafiği	166
Şekil 5.11 4-Metoksifenol (17) ve türevlerinin (18-22) FT-IR spektrumları	169
Şekil 5.12 Asimetrik monomerler (23-27) için FT-IR spektrumları	176
Şekil 5.13 Asimetrik polimerlerin (28-32) FT-IR spektrumları	180
Şekil 5.14 4-Metoksifenol (17), 1-oktoksi-4-metoksi benzen (22), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (27) ve poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'nin (32) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	182
Şekil 5.15 Asimetrik polimerleri (28-32) filmlerin iletkenlikleri	185
Şekil 5.16 Asimetrik polimerleri (28-32) filmlerin öz dirençleri	185
Şekil 5.17 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	188
Şekil 5.18 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	189
Şekil 5.19 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	190
Şekil 5.20 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	191
Şekil 5.21 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	192
Şekil 5.22 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	193
Şekil 5.23 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	194
Şekil 5.24 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	195
Şekil 5.25 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	196

Şekil 5.26 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları.....	197
Şekil 5.27 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	200
Şekil 5.28 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	201
Şekil 5.29 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	202
Şekil 5.30 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	203
Şekil 5.31 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	204
Şekil 5.32 4-Metoksifenol (17) ve türevlerinin (18-22) UV-Vis spektrumları.....	205
Şekil 5.33 Sentezlenen asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen (23-27) monomerlerinin UV-Vis spektrumları	208
Şekil 5.34 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimer serilerinin (28-32) UV-Vis spektrumları	211
Şekil 5.35 4-Metoksifenol (17) ve sentezlenen asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerinin (23-27) CHCl ₃ içindeki fotolüminesans spektrumları; örnekler 311 nm de uyarılmıştır.....	214
Şekil 5.36 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen asimetrik monomerinin (27) CHCl ₃ (c = 1x10 ⁻⁵ M) çözücüsü içindeki farklı dalga boylarındaki uyarılmış emisyon spektrumları	217
Şekil 5.37 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (28-32) CHCl ₃ içindeki fotolüminesans spektrumları; örnekler 457 nm de uyarılmıştır.....	218
Şekil 5.38 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) asimetrik polimerinin CHCl ₃ içinde (c = 1x10 ⁻⁵ M) farklı dalga boylarındaki uyarılma emisyon spektrumları	221
Şekil 5.39 Asimetrik monomerler (23-27) ve polimerlerin (28-32) termogravimetrik eğrileri.....	222
Şekil 5.40 Asimetrik PPV polimerlerinin DSC grafikleri; (a) poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28), (b) poli[2-metoksi-5-bütoksi-1 4-fenilenvinilen] (29), (c) poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30), (d) poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31), (e) poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32).....	225

TABLOLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 İletken polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları ve isimleri	7
Tablo 2.2 Doplanmış bazı iletken polimerler ve iletkenlik değerleri	14
Tablo 2.3 PPV türevlerinden bazılarının isimleri ve emisyon dalga boyları	23
Tablo 4.1 Sentezlenen bütün maddelerin bazı fiziksel özellikleri	76
Tablo 4.2 Simetrik PPV polimerlerin ölçülen GPC verileri	89
Tablo 4.3 Hidrokinon (1) için FT-IR verileri	94
Tablo 4.4 1,4-Bis(oktoksi)benzen (6) için FT-IR verileri	97
Tablo 4.5 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (11) için FT-IR verileri	101
Tablo 4.6 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) için FT-IR verileri	105
Tablo 4.7 Üretilen simetrik polimer filmlerinin ölçülen iletkenliklerinin ve film kalınlıklarının değerleri	108
Tablo 4.8 Hidrokinon (1) ve türevlerinin (2-6) UV-Vis verileri	131
Tablo 4.9 Simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomer serisinin (7-11) UV-Vis verileri	133
Tablo 4.10 Simetrik poli(2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen) (12-16) polimerlerinin UV-Vis verileri	136
Tablo 4.11 Hidrokinon (1) ve simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi) benzen monomerleri (7-11) için fotolüminesans değerleri	139
Tablo 4.12 Poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12-16) simetrik polimerlerinin fotolüminesans verileri	143
Tablo 4.13 Simetrik dialkoksi polimerlerin (12-16) hesaplanan DSC verileri	148
Tablo 5.1 Sentezlenen bütün bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri	152
Tablo 5.2 Asimetrik PPV türevlerinin ölçülen GPC verileri	165
Tablo 5.3 4-Metoksifenol (17) için FT-IR verileri	170
Tablo 5.4 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) için tüm FT-IR verileri	173
Tablo 5.5 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) FT-IR verileri	177
Tablo 5.6 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) için FT-IR verileri	181
Tablo 5.7 Hazırlanan asimetrik PPV polimerleri filmlerin ölçülen iletkenliklerinin ve film kalınlıklarının değerleri	184
Tablo 5.8 4-metoksifenol bileşiği (17) ve türevleri (18-22) için UV-Vis verileri	207
Tablo 5.9 Asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen (23-27) monomerlerinin UV-Vis verileri	210
Tablo 5.10 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] (28-32) polimerlerinin UV-Vis verileri	213
Tablo 5.11 4-Metoksifenol (17) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerleri (23-27) için fotolüminesans verileri	216
Tablo 5.12 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerler (28-32) için fotolüminesans verileri	220
Tablo 5.13 Asimetrik polimerlerin (28-32) hesaplanan DSC verileri	225

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

NaOH	: Sodyum hidroksit
KOH	: Potasyum hidroksit
HCl	: Hidrojen klorür
HBr	: Hidrojen bromür
OLED	: Organik ışık yayan diyot
OSC	: Organik güneş pili
PPV	: Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen)
THF	: Tetrahidrofur
DMSO	: Dimetil sülfoksit
(CH₂O)_n	: Paraformaldehit
CHCl₃	: Kloroform
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
ε	: Molar absorptivite katsayısı
λ_{max} Abs	: Maksimum absorpsiyon dalga boyu
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi
λ_{max} Ex	: Maksimum eksitasyon dalgaboyu
φ_f	: Kuantum verimi
τ_f	: Uyarılmış-hal ömrü
ν_{ss}	: Stoke kayması

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Çalışma Kapsamında Genel Bilgiler

Polimer, monomer olarak tanımlanan, çok sayıda küçük mol kütleli moleküllerin, polimerleşme tepkimesi sonucu kimyasal bağlarla oluşturdukları yüksek mol kütleli, uzun zincirli yapılar olarak tanımlanır. Polimerler, metallerle karşılaştırıldığında, karakteristik olarak metallerden daha hafif ve maliyet açısından daha ucuz olduğu, kolaylıkla şekillendirilebildikleri gibi özelliklere sahip oldukları, ama bunun yanında iletken özellik göstermedikleri düşünülüyordu. Metaller ise ağır, işlenmesi zor ve pahalı olmakla birlikte, yüksek iletkenlik değerlerine sahip maddeler olarak bilinmektedir. Günümüzde, polimerler ile metallerin sahip oldukları avantajlı özellikleri kullanılarak iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi ve endüstride kullanımı gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda polimerlerin uygulama alanları oldukça genişlemiş ve yeni sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerlerin 1970'lerin sonunda keşfedilmesi ve teknolojiye uygulama alanı bulabilme olasılığı, iletken polimerler ile ilgili araştırmaları yeni bir mecraya sürüklemiştir [1]. Bunun sonucunda araştırmacılar daha önceden inorganik yarıiletkenlerin kullanıldığı alanlarda, bunlara alternatif malzemeler elde etmek için organik bazlı yarı iletkenlerin sentezine yönelmişlerdir [2]. Poliasetilen, polifenilen sulfid, polipirol, polianilin, politiyofen, poli(para-fenilen), poli(*p*-fenilenvinilen) gibi polimerler sentezlenen organik yarıiletken malzemelerin en önemli temsilcileridir. Bu polimerik malzemeler hafif olmaları, ucuz ve kolay sentezlenebilmeleri gibi özelliklerinden dolayı yoğun ilgi görmüşlerdir. Bununla birlikte, bu malzemelerin iletkenlik ve valans bandlarının arasındaki enerji boşluğunun yüksek olması, çözünürlüklerinin az olması veya işlenmesindeki zorluklar gibi dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar hem polimerin ana zincirinde hem de sentez metodlarında yapılan modifikasyonlarla aşılmıştır. Oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan iletken polimerlerin özelliklerini geliştirebilmek amacıyla, son yıllarda birçok çalışma yapılmakta ve

yapılan bu çalışmalarda polimerlere ait yapısal, fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Günümüzde endüstride üretim amaçlı kullanılan iletken polimerlerin sayısı çok fazla olmamakla birlikte, teknolojiye yaşanan ilerlemelerle, bu alandaki araştırmaların daha da önem kazanacağı ve bu polimerlerin uygulama alanlarının genişleyeceği söylenebilir.

İletken polimerlerin en önemli temsilcilerinden bir tanesi poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) ve türevleridir. PPV'nin elektrolümisans özellik gösterdiği belirlendikten sonra Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED) ve Organik Güneş Pillerinin (OSC) tasarımında kullanılmaya başlanmıştır [2-6]. Bunun sonucunda bu polimer ile ilgili yapılan araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu araştırmaların temel amacı PPV ana zincirine esnek gruplar bağlanarak çözünebilir PPV türevleri sentezlemektir [7-10]. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen polimerlerin analizinde, polimerin ana zincirine bağlanan grubun yapısına göre farklı elektriksel ve optiksel özellikler gösterdiği de anlaşılmıştır [11-24]. Bu durumun ortaya çıkmasıyla, araştırmalar PPV türevlerinin mekaniksel, elektriksel ve optiksel özelliklerinin geliştirilmesi doğrultusunda ilerlemiştir. PPV türevlerinin sentezinde farklı yöntemler kullanılmakla beraber en çok kullanılanlardan biri Gilch polimerleşmesidir [25-27].

1.2 Çalışmanın Önemi ve Amacı

PPV polimeri ve türevleri üzerine son yıllarda oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda temel amaç bu polimerlerin çözünürlükleri ve bununla bağlantılı olarak uygulama alanlarında kullanılabilirliğini iyileştirmektir. Özellikle uzun zincirli yani yüksek mol kütleli polimerler sentezlenip, bunların elektronik cihazlarda daha iyi verimle kullanılması hedeflenmektedir. Bunun yanında termal olarak kararlı polimerlerin sentezlenmesi de önemli hedeflerdendir. PPV polimerinin en önemli uygulama alanlarından biri olan elektronik cihaz üretiminde etkin bir şekilde kullanılması için yüksek saflıkta ve yapısal olarak hatasız polimerler sentezlenmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle polimerlerin yapısında mümkün olduğu kadar az defektle sentezler gerçekleştirilmeye gayret edilmektedir. Bunun için yeni polimerleşme teknikleri kullanılmakta ya da var olan yöntemler üzerinde birtakım modifikasyonlar yapılmaktadır. Bu çalışmada PPV polimerinin farklı alkoksi gruplarıyla substitute edilmiş türevleri, modifiye edilmiş Gilch polimerleşmesi yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca monomer sentezi için Williamson eter sentezi ve

Blanc reaksiyonu kullanılmıştır. Bu çalışmada polimerleşme tepkimesi 0 °C de başlatılmış olup, 25 °C de 20 saat süreyle devam ettirilmiştir. Ayrıca katalizatör gibi ürünün safsızlık oranını etkileyen bileşikler kullanılmamıştır. Gilch polimerleşmesi bu açıdan birçok yöntemden daha avantajlıdır. Gilch yöntemine göre sentezlenen PPV türevleri sahip olduğu üstün özelliklerinin yanında, elde edilen polimerlerde bazı yapısal defektler bulunabilmektedir [28,29]. Bu defektler, polimerin kullanıldığı alanlarda verimliliğini olumsuz etkilemesi ve uzun ömürlü olmamasını sağlamaktadır. Bunun dışında polimerleşme tepkimesi esnasında jelleşme sorunun ortaya çıkması da elde edilen polimerin kalitesini düşürmektedir. Bu tez çalışmasında yapılan sentezlerde tepkime koşullarının değiştirilmesiyle elde edilen ürünün daha kaliteli olması hedeflenmiştir.

Sentezlenen bütün maddeler Ultraviyole Spektroskopisi (UV-Vis), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Fotolüminesans spektroskopisi (FL), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen maddelerin elemental analiz yöntemiyle karbon ve hidrojen oranları belirlenmiş olup, erime noktaları da tayin edilmiştir. Kütle spektroskopisi (LC-MS) yöntemiyle monomer sentezinin çıkış maddeleri ve monomerler karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen polimerlerden elde edilen ince filmler, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile tayin edilmiştir. Elde edilen polimerlerin termal kararlılıkları da Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemiyle incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri Dört-Nokta Probu elektriksel iletkenlik seti ile ölçülmüştür.

Bu tez kapsamında organik elektronik alanında kullanılabilecek daha iyi çözünürlük kapasitesi, film oluşturma, sentez kolaylığı ve maliyeti açısından avantajlı olması gibi birtakım özellikleri geliştirilmiş yeni PPV türevi iletken polimerlerin sentezlenmesi düşünülmüştür. Bu çalışmanın önemi literatüre yeni monomerler ve PPV türevi polimerler kazandırılarak, sentezlenen polimerlerin optik, termal ve elektriksel özelliklerinin kullanım amacı doğrultusunda incelenmesidir.

Bu çalışmanın temel amacı ise zincir uzunluğu ve saflık oranı yüksek, organik çözücülerde daha iyi bir çözünürlüğe sahip, sentez sonunda verim açısından yüksek, daha uzun ömürlü yani termal açıdan kararlı polimerler sentezlemektir. Bunun için

PPV polimerinin ana zincirine bağı esnek alkoksi gruplarından yararlanarak, çözünebilir PPV türevi polimerlerin sentezi hedeflenmiştir. Hem simetrik hem de asimetrik PPV türevleri sentezlenerek, elde edilen polimerlerin ana zincirine bağı grupların, polimerin optik, morfolojik ve termal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre farklı simetrik ve asimetrik yan gruplara sahip polimerlerin elektriksel, spektroskopik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bu veriler ışığında, bu polimerlerin, diyotlar ve güneş pilleri gibi elektronik cihazlarda kullanım açısından çok önemli potansiyele sahip spektroskopik ve elektriksel özellikleri not edilmiştir.

1.3 Tezin Bölümleri

Bu tez giriş, teorik bilgiler, materyal ve deneysel çalışmalar, ayrı bölümlerde olmak üzere simetrik ve asimetrik PPV türevlerinin yapısal çalışmalarının aydınlatılması, değerlendirilmesi, yorumlanması, tartışılması ve sonuç ve öneriler bölümleri olmak üzere altı ana bölümden meydana gelmektedir.

Giriş bölümünde, çalışma ile ilgili genel bilgiler verildikten sonra, çalışmanın önemi ve amaçları hakkında açıklamalar verilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan teknik ve yöntemler ile ilgili ön bilgiler sunulmuştur.

Teorik bilgiler bölümünde, tezin ilgi alanına dair temel kavramlar hakkında bilgiler verilmiş ve literatür taramaları yapılmış olup, daha önceki yapılan çalışmalar ile ilgili konular hakkında açıklamalar yapılmıştır.

Materyal ve deneysel çalışmalar bölümünde, çalışmada kullanılan kimyasallar, kullanılan karakterizasyon teknikleri hakkında bilgiler verilmiş olup, deneysel çalışmaların yapılışı ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Dördüncü ve beşinci bölümlerde, sırasıyla simetrik ve asimetrik PPV türevlerinin karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik, kromatografik ve mikroskopik yöntemlerle elde edilen analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen veriler yorumlanıp, literatürdeki verilerle karşılaştırılıp, değerlendirmeleri ve tartışmaları yapılmıştır.

Altıncı bölüm olan sonuç ve öneriler bölümünde, çalışmanın genel bir değerlendirmesi yapılarak, elde edilen önemli sonuçlar özetlenmiştir. Ayrıca, gelecekte yapılacak çalışma konuları önerilmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 İletken Polimerlerin Yapısal Tanımı ve Tarihsel Süreci

Tarihsel olarak ilk sentezlenen polimerik malzemeler yalıtkan olma özellikleri doğrultusunda kullanılmışlardır. Özellikle kolay sentezlenebilmeleri, esnek yapıları ve geri dönüşüme uygun olmaları gibi özellikler polimerleri daha da cazip kılmıştır. Polimer kimyası bilimi ilerledikçe bu maddelerin bilinen özelliklerinin yanında farklı kullanım alanları için uygunluğu da araştırılmıştır. Bazı polimerlerin iletken özellik gösterdiği belirlendikten sonra polimer biliminde yeni bir sayfa açılmıştır [1]. İletken polimer kavramından, kendisine ait elektronlarla (elektronik) yeterli seviyede elektriksel iletkenlik gösteren polimerik malzemeler anlaşılmaktadır. Bu tür polimerlerin iletkenlik değerleri, metaller ve yalıtkan maddelerin iletkenlik verilerinin arasında bir değere sahip olduklarından yarı iletkenler olarak sınıflandırılmaktadır. Ancak metallerin ve yarı iletkenlerin doğal yapısında bulunmayan bazı malzeme özellikleri, iletken polimerlerde bulunduğu ve bu polimerlerin ana zinciri karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldiğinden iletken polimerler için yapay metal veya organometal kavramları da kullanılmaktadır. Bu tür polimerlerin iletkenliklerinde inorganik yarıiletkenlerde olduğu gibi katkılama (doping) yoluyla önemli oranda artış olduğu anlaşılmıştır. İletken polimerler konusundaki araştırmalar 1950'li yıllarda ivme kazanmıştır. Özellikle 1950-1960 yılları arasında iletkenlik değerleri oda sıcaklığında 10^{-5} S/cm olan yarı iletken polimerler sentezlenmiştir. 1970'lerin sonunda, günümüzdeki tanıma uygun iletken polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Shirakawa tarafından, 1970 li yıllarda poliasetilenin yarıiletken özellik gösterdiği keşfedildikten sonra polimerlere yönelik yeni bir uygulama alanı doğmuş oldu [1]. Poliasetilenin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması daha sonraki çalışmalar için referans olmuştur. Bir polimerin iletken özellik gösterebilmesi için temel şart, ana zinciri boyunca konjüge çift bağ sistemine sahip olmasıdır. Konjuge çift bağ sisteminde polimer zincirinde buluna

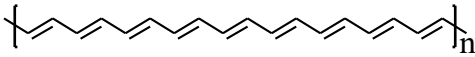
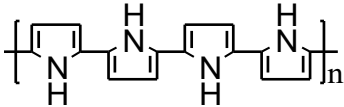
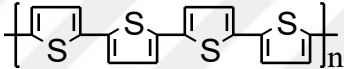
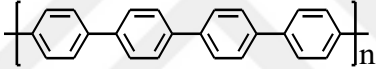
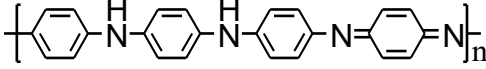
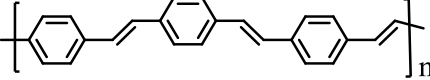
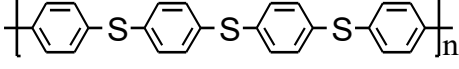
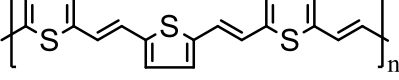
karbon atomları arasındaki bağlar tek ve çift olarak sıralanmaktadır. Bu sistemde lokalize olmuş “sigma” (σ) ve az lokalize olmuş “pi” (π) bağları bulunmaktadır. Bu bilgi ışığında uygun monomerler kullanılarak birçok iletken polimerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Düz zincirli bir polimer olan poliasetilenin, hava ile temas ettiğinde kararsız yapı göstermesi ve işlenebilme zorluğu gibi dezavantajları bulunmaktadır [1]. Yapısında aromatik halka bulunan iletken polimerlerin sentezi ile bu polimerlerin daha kararlı yapıya sahip olduğu görülmüştür. Dolayısıyla aromatik halkalı iletken polimerler, farklı uygulama alanları için daha çok dikkat çekmiş ve araştırılmıştır. Günümüzde, kimyasal ve elektrokimyasal metotlarla kolayca sentezlenebilen ve çevresel kararlılığı daha iyi olan, polipirol (PPy), politiyofen (PT), polianilin (PANI), polifuran, polifloren, poli(*p*-fenilen) ve poli(*p*-fenilenvinilen) gibi polimerlerin iletken özellik gösterdiği tespit edilmiş olup; bunların endüstriyel olarak üretimi toz, süspansiyon, film veya levha gibi farklı formlarda gerçekleştirilmektedir [30,31]. Bu tip yarı iletken polimerler poliasetilenen daha fazla iletkenliğe sahip değildir ancak çözünebilir ve daha kararlı bir yapıya sahip olmalarından dolayı teknolojiye uygulama alanları bulmuşlardır. İletken polimerlerle ilgili en son yapılan çalışmalarda bu polimerlerin, mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve termal kararlılıklarının sağlanması, iletkenlik değerlerinin optime edilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kullanım alanına göre iyileştirilebilmesi öngörülmektedir. Bunun için sentez yollarında yapılan modifikasyonlar ya da bu polimerlerin başka maddelerle kompozitleri elde edilerek bu polimerlerin özellikleri geliştirilmektedir [32].

İletken polimerlerin gelecekte olabilecek, bazı uygulama alanları süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör üretimidir. Ayrıca güneş ışığı altında kararan "akıllı pencereler" in üretiminde, elektrokromik özellik taşıyan bazı iletken polimerler kullanılmaktadır. Bunun dışında, sentezlenen polimerlerin saflık oranı arttıkça, bu tür polimerlerin elektronik devrelerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Bu elektronik devreler; çeşitli transistörler, FET'ler, fotodiyotlar ve LED'lerdir [33-35]. Maliyet açısından düşük ve üretimlerinin seri bir şekilde olabilmesi imkanından dolayı, özellikle polimerik LED'ler, endüstriyel anlamda oldukça cazip karakteristik özellikler taşımaktadırlar.

Tablo 2.1 de iletken polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları ve isimleri verilmiştir.

Tablo 2.1 İletken polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları ve isimleri

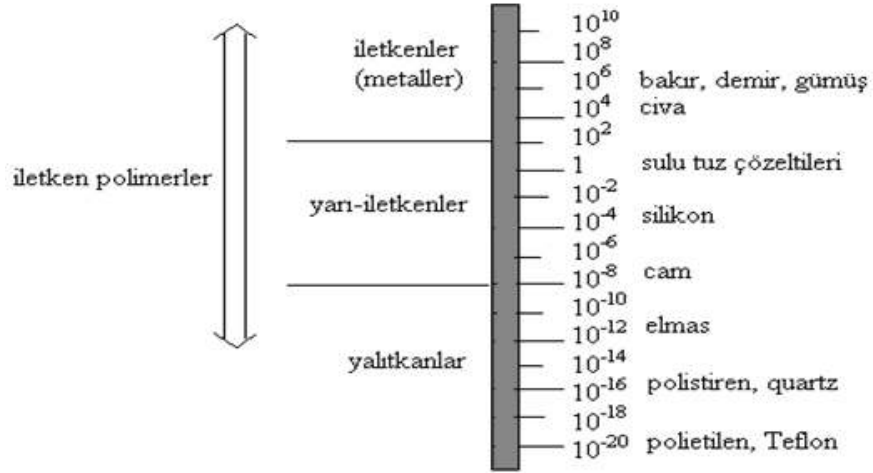
Polimerin Adı	Polimerin Kimyasal Yapısı
Poliasetilen (trans) (PA)	
Polipirol (PPyr)	
Politiyofen (PT)	
Poli(para fenilen) (PPP)	
Polianilin (PANI)	
Poli(para fenilenvinilen) (PPV)	
Polifenilen sulfid (PPS)	
Politienilenvinilen (PTV)	

Birçok ülkede bilim adamları, iletken polimerler konusunda, yoğun olarak hem deneysel, hem de teorik çalışmalarını sürdürmektedirler. Gelecekte bu tür polimerlerin, gündelik hayatımızın birçok alanında karşımıza çıkacağını şimdiden öngörebiliriz.

2.2 Polimerlerde İletkenlik Teorisi

Polimerlerin ana zincirlerinde genellikle karbon atomları bulunur. Yalıtkan özellik gösteren polimerler, ana zincirlerinde bulunan karbon atomlarının tekli bağ yapması sonucunda düzgün dört yüzlü (tetrahedral) geometride birleşmesiyle oluşmaktadırlar. Bu polimerlerde karbon atomları arasındaki tekli bağları uyarmak için oldukça yüksek enerji gerekmektedir. Bunun sebebi bu polimerlerin oldukça geniş bir band aralığına sahip olması ve dolayısıyla uyarılma için 7-10 eV arasında enerjiye ihtiyaç duymasındır. Bundan dolayı, yalıtkan olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yarı iletken polimerlerde ise, karbon atomuna ait üç değerlik elektronu 120°'lik açıyla düzlemsel üç σ bağı yaparken, dördüncü değerlik elektronu düzleme dik olarak yerleşmektedir. Ana zincirde bulunan karbon atomlarının düzleme dik yerleşen orbitallerin bitişik iki tanesi, örtüşerek π bağlarını oluşturmaktadır. Bu durumda π bağı, enerjisi azalıp, kararlı hale geçen polimer molekülleri üzerinde delokalizasyona neden olur [36]. Bunun sonucunda ise, değerlik ve iletkenlik bandları birbirine yakınlaşırken, aralarındaki enerji boşluğu azalmaktadır. Böylece band boşluğunun 1,5–3,0 eV olan değeri, inorganik yarı iletkenlerin değerlerine yaklaşmaktadır [37].

Maddeler iletkenlikleri açısından sınıflandırıldığında iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılırlar. İletken polimerler sahip oldukları iletkenlik değerleri bakımından yarıiletkenler grubuna dahil edilirler. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri Şekil 2.1 de verilmiştir. Şekilden de anlaşılabacağı gibi iletken polimerlerin iletkenliği 10^{-6} - 10^2 S/cm değerleri arasında değişmektedir. Band teorisi, iletken maddelerin elektriksel iletkenliğini açıklamada kullanılan yaklaşımlardandır. Bu yaklaşım polimerlerin iletkenliğini açıklamak için de kullanılabilir.

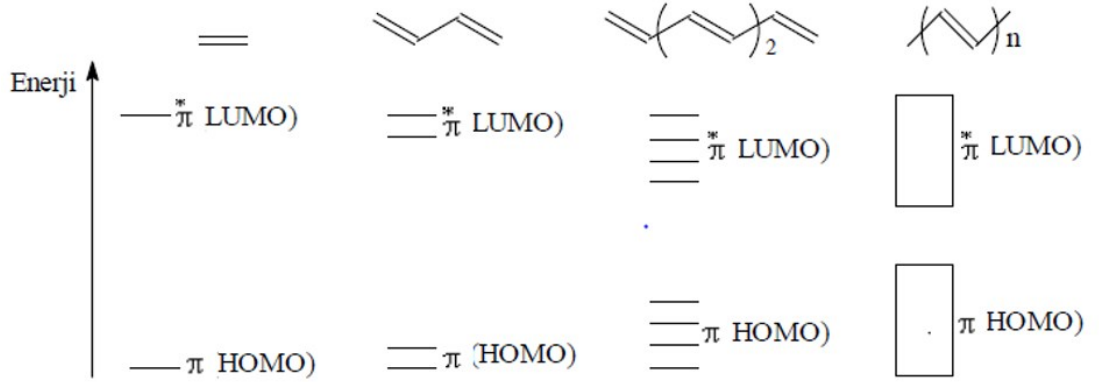


Şekil 2.1 Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri [30]

2.2.1 Band Teorisi

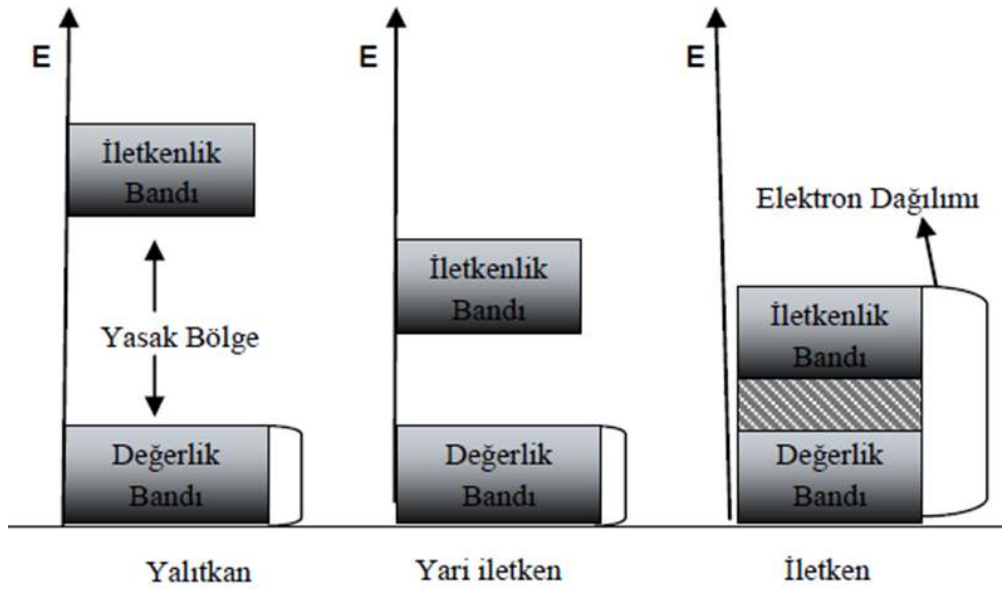
Band teorisi, katıların elektronik yapısını en iyi açıklayan teorilerden bir tanesidir [38]. Yarı iletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasını açıklamak için de band teorisinden yararlanılabilir [33]. Band teorisine göre iki hidrojen atomunun bir araya gelmesiyle, iki atomlu hidrojen molekülü (H_2) oluşmaktadır, bunun sonucunda da iki tane molekül yörüngesi meydana gelmektedir. Böylece oluşan molekül yörüngelerinden birinin enerji seviyesi 1s yörüngesinin enerji seviyesinden yüksek, diğeri ise düşüktür. Oluşan yeni molekülün iki elektronun bulunduğu düşük enerjili molekül yörüngesine, bağ enerji düzeyi ve elektron bulunmayan yüksek enerjili molekül yörüngesine, antibağ enerji düzeyi adı verilir. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, dışarıdan verilen enerjiyle, daha yüksek enerjili antibağ enerji seviyesine ulaşabilirler. Benzer durum polimer için de düşünülebilir. Örneğin bir polimerin sp^2 hibritleşmesi yapmış olan bir karbon atomundan yola çıkacak olursak, iki tane karbon atomunun biraraya gelmesiyle (örneğin etilen molekülü), karbonun sahip olduğu p_z atom orbitali bağ ve antibağ olmak üzere iki tane molekül orbitaline ayrışır. Düşük enerjiye sahip bağ orbitali π -bağının iki elektronunu da içerir. Diğer yandan yüksek enerjili antibağ orbitali boş kalır. Bunun sonucunda en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) oluşmaktadır. Daha fazla etilen molekülünün biraraya gelmesiyle molekül büyüklüğü artar ve bu orbitallerin genişlemesine neden olmaktadır. Bir noktadan sonra orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır, böylelikle valans (değerlik) bandı ve iletkenlik

bandı oluşmaktadır [7]. Yapısında π bağı bulunan bileşiklerin moleküler orbital diyagramı Şekil 2.2 de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Yapısında π bağı bulunan bileşiklerin moleküler orbital diyagramı

Band aralığı, iletkenlik ve değerlik bandı arasındaki boşluk olarak tanımlanır. Bu boşluğun aşılması için alınması gereken enerji ise band eşik enerjisi olarak tanımlanır. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken ve iletken şeklinde sınıflandırılması band eşik enerjisi değerlerine göre belirlenmektedir [32]. Yalıtkan, iletken ve yarı iletken maddelerin band aralığı Şekil 2.3 te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Yalıtkan, iletken ve yarı iletken maddelerde band aralığı

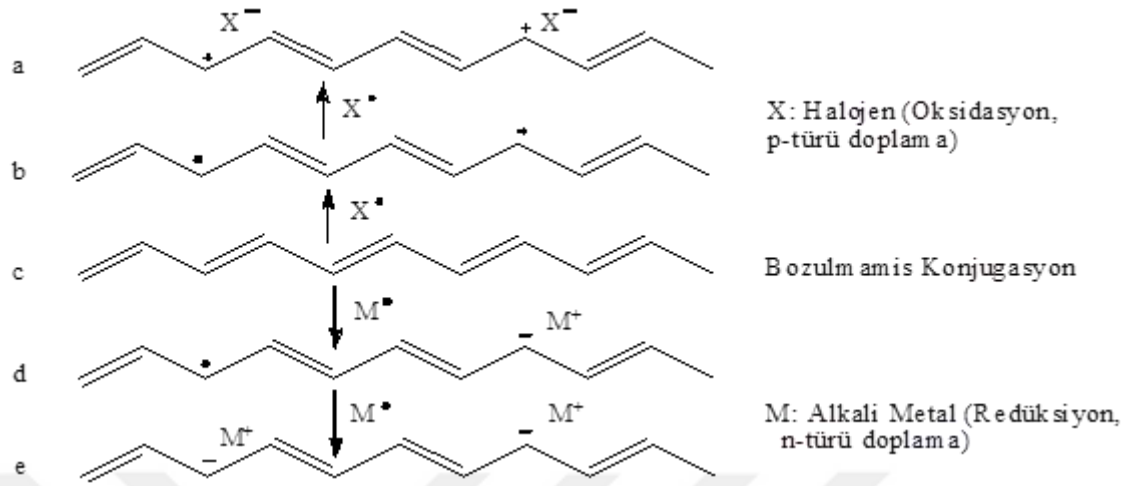
İletken maddelerde serbest elektronların valans bandından ve iletkenlik bandına geçişi oldukça kolaydır. Çünkü band aralığı oldukça küçüktür. Yarıiletken

malzemelerde valans bandında bulunan elektronlar ısı veya ışık enerjisiyle uyarılarak band aralığını aşp iletkenlik bandına geçerler. Yalıtkanlarda band aralığı bu geçişe izin vermeyecek kadar büyük olduğundan elektriksel iletkenlik göstermezler. Geleneksel polimerler geniş band aralığına sahip olduklarından yalıtkanlardır. Ama iletken polimerler ana zincirlerindeki konjuge π -bağı sisteminden dolayı daha küçük band aralığına sahip olduklarından yarıiletken sınıfına dahil edilirler. Bu tür polimerlerin band aralığını, yani iletkenlik değerine etki eden bazı faktörler vardır. Bunlar doplama oranı, dopant türü, sentez metodu gibi faktörlerdir [39].

2.2.2 İletkenlik ve Polimerlerde Doplama İşlemi

Band teorisi bir polimerin iletkenliğini açıklamakta yeterli değildir. Bunun için bu tür polimerlerde, inorganik yarıiletkenlerde de kullanılan bir yöntem olan doplama işlemi uygulanır. İletken polimerlerin genel özelliğinin ana zinciri boyunca konjuge çift bağ sistemine sahip olması gerektiği daha önce anlatılmıştı. Ancak konjuge çift bağ sistemi, polimerik bir malzemeyi iletken yapmak için yeterli olmayabilir. Konjuge π bağı sistemine sahip olan bir polimerin iletkenliğini yükseltmek için bu polimerin uygun bir kimyasal ile indirgenme veya yükseltgenme tepkimesi vermelidir. Bu işlem sonunda polimer indirgenir ya da yükseltgenir. Uygulanan bu yöntemle “doplama” (doping) adı verilir [40]. Bu işlemde kullanılan kimyasal maddeler ise “dopant” olarak tanımlanmaktadır. Dopantların genel özelliği güçlü indirgen veya yükseltgen maddeler olmalarıdır. Bunlar etkin bir şekilde pozitif ya da negatif iyon oluşturabilecek inorganik tuzlar, nötral moleküller, organik ve polimerik maddelerdir [41]. Dopantların görevi polimerin yükseltgenmesi veya indirgenmesini sağlamaktır. Bunun sonucunda polimer zinciri üzerinde, iletkenliğin asıl kaynağı olan yük taşıyıcılarının sayısı artırılır. Polimerin yükseltgenmesi, değerlik bandından bir elektronun uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Böylece polimer zincirinde bir pozitif yük oluşturulur. İndirgenme işlemi ise polimerin iletkenlik bandına elektron verilmesi sonucu polimer zincirinde negatif yük oluşmasıyla gerçekleştirilir [42]. Polimerlerin indirgenmesi ve yükseltgenmesi, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmaktadır. Polimerik malzeme yükseltgenme işlemine tabi tutulduğunda p-türü doping, indirgenme işlemine tabi tutulduğunda ise n-türü doping olarak isimlendirilmektedir [41]. Polimerin doplanması sırasında kullanılan dopantın

miktarı ve türü, polimerin iletkenlik değerlerini etkiler. Şekil 2.4 de poliasetilen polimerinin doplanmış hali verilmiştir.



Şekil 2.4 Poliasetilen polimerinin doplanmış hali

Doplama işlemine tabi tutulmamış konjuge polimerlerin, band aralığı 1 eV'dan daha büyük değerlere sahiptir. Bunların oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri 10^{-8} S/cm den daha küçüktür. Bu nedenle yarıiletkenler sınıfına dahil edilirler. Ancak, doplama işlemiyle iletkenlikleri büyük oranlarda artmaktadır. Poliasetilenden elde edilen filmlerin halojen (Cl, Br, I) buharı ile yükseltgendikten sonra, iletkenliklerinin 10^9 kat daha arttığı tespit edilmiştir [1]. Bundan dolayı doping işlemi, konjuge π bağına sahip bir polimerin iletkenliğini anlamlı bir şekilde arttırmak için mutlaka uygulanması gereken bir tepkimedir.

Doplama işlemi için üç yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; elektrokimyasal doplama, gaz fazı doplaması ve nitrosil ya da Lewis asitleri bileşikleri yardımıyla yapılan çözelti doping işlemidir.

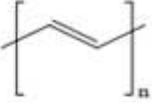
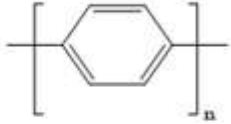
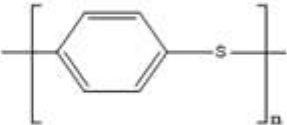
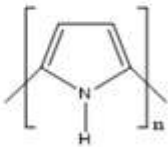
Elektrokimyasal doplama yönteminde, elektrik akımı yardımıyla polimer yükseltgenir veya indirgenir ve karşıt iyon elektrik alanı ile elektrolit çözeltisinden ortama geçirilmektedir. Elektron çekici kimyasallar yoluyla doplama için yani polimerin yükseltgenmesini sağlamak için uygulanan voltaj pozitif potansiyelde olmalıdır. Yükseltgenmiş polimer zincirinde daha fazla pozitif yük oluşturmak amacıyla verilen voltajın yetmediği durumlarda elektrokimyasal doplama yöntemi

verimli olmamaktadır. Bu işlem özellikle oldukça fazla sayıda doping iyonu içeren maddeler için uygulanabilme potansiyeline sahiptir.

Polimerlerde doplama işlemini için kullanılan bir diğer yöntem Lewis asitleriyle dopingdir. Örneğin, bir lewis asidi olan FeCl_3 kullanılabilir. Bu doplama yönteminde, polimer zincirindeki pozitif yükler için FeCl_4^- iyonları karşıt iyon olarak kullanılmaktadır. Tepkimenin dengesi FeCl_3 ile sağlanmaktadır. Bunun için hidrat ya da anhidrat ferroklorit kimyasalları işlev görebilir.

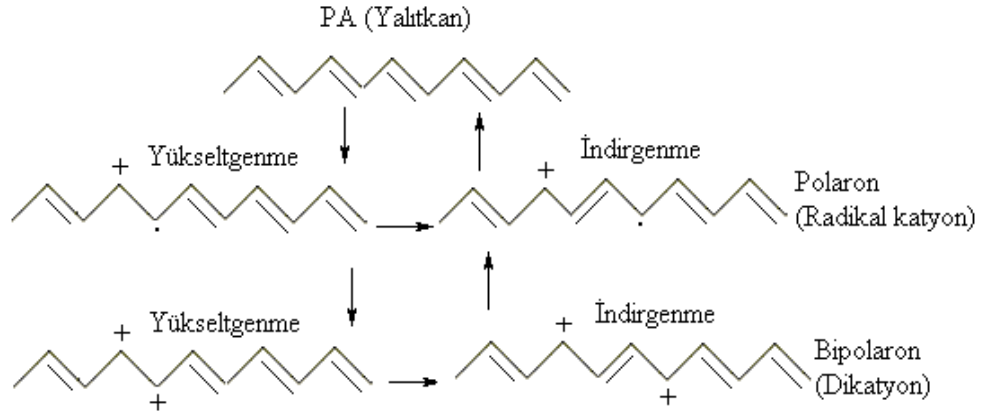
Gaz-fazı doplamasında, polimerler gaz fazındaki dopantlarla etkileşime girerler. Bu durum, oluşan yüklerin iletilmesinde kullanılan bir adımdır. Bu yöntemde, I_2 için, I_3^- ve I_5^- iyonları dop etme işleminde kullanılmaktadır. Doping işlemine tabi tutulan polimerin iletkenliği, kullanılan gaz basıncına ve tepkime süresine göre değişmektedir. Gaz-fazı doplama işleminde, BF_3 , AsF_5 ve SbF_5 gibi farklı bileşiklerde dopant olarak kullanılmış ve iyi sonuçlar ortaya çıktığı görülmüştür. Nitrosil bileşikler kullanılmasıyla da doplama yapılabilir. Bu doplama işlemi, polimerdeki bir elektronun NO^+ katyonu tarafından çekilmesiyle yapılır. Burada negatif karşıt elektron olarak molekülün anyonik kısmı davranır ve gaz NO çözültiden uzaklaşır [43]. Bazı doplanmış iletken polimerler ve iletkenlik verileri Tablo 2.2 de gösterilmiştir. Tablo 2.2 deki değerlerden de anlaşılacağı gibi doplama işlemi sonucunda polimerin iletkenliği önemli derecede artar. Yarı iletken özellik gösteren polimerler, doplama işlemi sonucunda metallere benzer şekilde bir iletkenlik göstermektedirler. Polimerin ana zincirinde bulunan yüklerin, zincir boyunca delokalize olması iletkenlik artışının en önemli sebebidir. Polimer zinciri yükseltgendikten sonra pozitif yüklenir ve bu durum zincir boyunca yük taşımının (elektron hareketi) iletkenliği arttıracak şekilde olmasını sağlamaktadır. Doplama işleminden sonra polimer zincirinde oluşan negatif yüklü iyonlar, polimer zincirleri arasında yük taşınmasını sağlamaktadırlar. Kullanılan dopantlar doplama işlemi esnasında polimer molekülleri ile yer değiştirmez, ama elektronların enerji kabuklarından geçişlerine olanak sağlarlar [41].

Tablo 2.2 Doplanmış bazı iletken polimerler ve iletkenlik değeri

Polimer	Yapısı	Doping Metodu	İletkenliği (S/cm)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal	500-1.5x10 ⁵
Polifenilen		Kimyasal	500
Poli(fenilen sülfür)		Kimyasal	1
Polipirrol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100

2.2.3 Polaron-Bipolaron Oluşumu

Konjuge polimerlerin ana zincirinde bulunan çift bağ, yükseltgenme veya indirgenme sonucunda parçalanır. Bu parçalanma sonucunda polimer zincirinde negatif ya da pozitif yüke sahip radikal oluşmaktadır. Oluşan bu radikal katyon ve anyona polaron adı verilir. Bunlar polimer zinciri üzerinde delokalize olup, hareketli ve kararlı haldedirler [38]. Doplamada kullanılan dopantlar, polimer zinciri üzerine yerleşerek pozitif veya negatif yükü nötralize ederler. Bipolaron oluşumu, iki polaronun birleşmesi ya da yapıdan ikinci elektronun uzaklaştırılması olasılığına göre gerçekleşmektedir [44]. Birinci olasılıkta, iki polaronun yapısında bulunan iki radikal birleşerek bipolaron oluşturabilirler. İkinci olasılıkta ise, ikinci elektronun uzaklaştırılmasıyla bipolaron olarak gösterilen dikatyon oluşur. Şekil 2.5 te poliasetilen zinciri üzerinde oluşan polaron ve bipolaron gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Poliasetilen zinciri üzerinde polaron ve bipolaron oluşumu

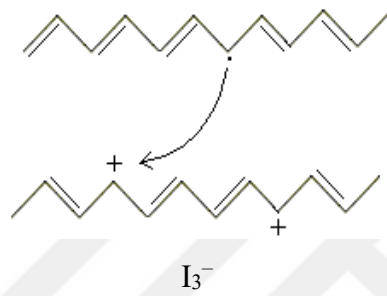
Poliasetilenin n-türü doplama işleminde polimer zincirine verilen elektronun band boşluğunda bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşmesiyle, polaron denilen radikal-anyon oluşmaktadır. Polaronun bulunduğu band boşluğundaki bölgede, π -bağının elektronlarının yanında, dışarıdan verilmiş olan elektron da bulunmaktadır. Diğer bir elektronun verilmesi sonucunda oluşan dianyonik yapı bipolaron olarak adlandırılmaktadır. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermezken, polaronlar çiftleşmemiş elektronlar içermektedirler. Sonuç olarak band boşluğunda bulunan elektronlar, iletkenlik bandına rahatlıkla geçebilmektedirler. Böylece polimerler, serbest elektronlara ihtiyaç duymadan iletken özellik gösterir.

Bir polimerin yüksek iletkenlik gösterebilmesi için polimer zinciri üzerinde bulunan yüklerin oldukça hareketli olması gerekir. Polaron ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareketliliği, karşı iyonların hareket kabiliyetine bağlıdır. Karşı iyonlar doplama ile polimer zincirine eklendiğinden, doplama derecesi yüksek olmalıdır. Böylece yeterli miktarda karşı iyon bulunacağından, pozitif veya negatif yüklerin zincir boyunca akışkanlığı sağlanır [32]. Polimerin yükseltgenme veya indirgenme seviyesi arttıkça polimerin iletkenliği de artar [45].

2.2.4 Atlama (Hopping) Olayı

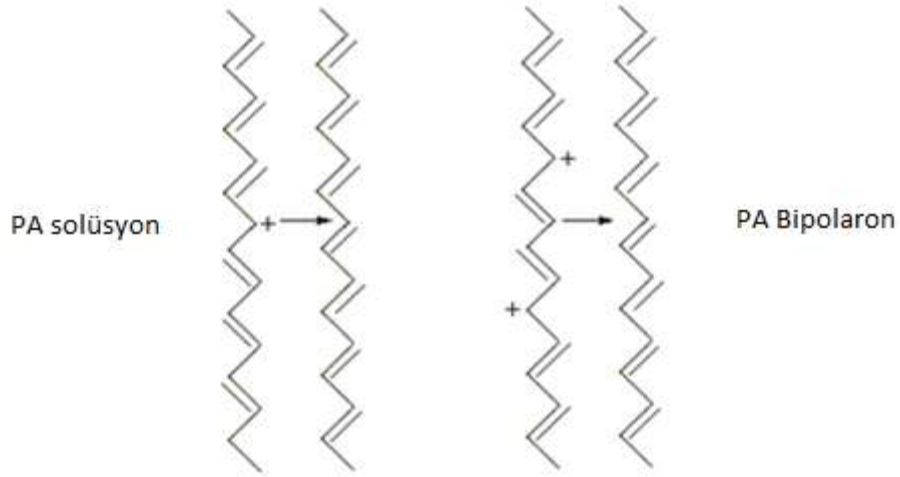
Doplama işlemi ile konjuge π -bağı sistemine sahip bir polimer zincirinin iletkenliği açıklanabilmektedir. Bir polimerin bütün olarak elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için polimerin zincirleri arasında yük aktarımının gerçekleşmesi gerekmektedir. Doplama sonucunda polimer zincirinde oluşan pozitif veya negatif yüklerin zincirler arasında nasıl aktarıldığı atlama olayı ile açıklanmaktadır.

Atlama (hopping); polimer zincirleri arasında yük aktarımını ve moleküller arasında yük taşıyıcıların transferinin gerçekleşmesiyle açıklanabilir [46]. Bir polimerde zincirler arası etkileşim gerçekleştiğinde, zincirlerden birinde bulunan yüklü soliton, kendisine en yakın zincirde bulunan nötral solitonla etkileşime girmektedir. Böylece solitonun elektronu, etkileşime girdiği zincirde bulunan kusurlu yere atlamaktadır [32]. Hopping kuralına göre yük taşıyıcılarının polimer zincirinde hareket etmesi, moleküller arasında, zincirler arasında ve bloklar arasında olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşir. Bu polimer zincirleri arası yük atlaması (hopping) olayı Şekil 2.6 da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Polimer zincirleri arası yük atlaması (hopping) olayı

Şekil 2.6 da görüldüğü gibi pozitif yüklü soliton, karşı iyonu (I_3^-) tarafından çevrelenmiş olarak bulunmaktadır. Diğer yandan nötral solitonlar ise rahatlıkla hareket edebilme kabiliyetine sahiptir. PA ana zincirindeki var olan düzensizlik, zincirler arasında yük transferini kolaylaştırır. Etkin taşıyıcı transferinin, zincirler arası geçişte önemli rol oynamaktadır. PA örneği üzerinde düşünülecek olunursa, sonlu bir zincir olduğu varsayılırsa, yüklü bir solitonun diğer zincire atlaması söz konusu olamaz. Solitonun diğer zincire atlamasıyla, bağ uzunluğunun yeniden düzenlenmesi gerekmektedir. Bunun için gerekli enerji oldukça yüksek olduğundan, soliton teorisi sonlu zincirlerde hopping olayını açıklamak için uygun olmamaktadır. Ama bipolaronların sonlu zincir üzerinden başka bir zincire atlayabilecekleri yapılan incelemelerde tespit edilmiştir [45]. Şekil 2.7 de poliasetilen zincirleri arasındaki yük aktarımı ve bunun sonucunda zincirde oluşan bipolaron görülmektedir.



Şekil 2.7 Poliasetilen yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi

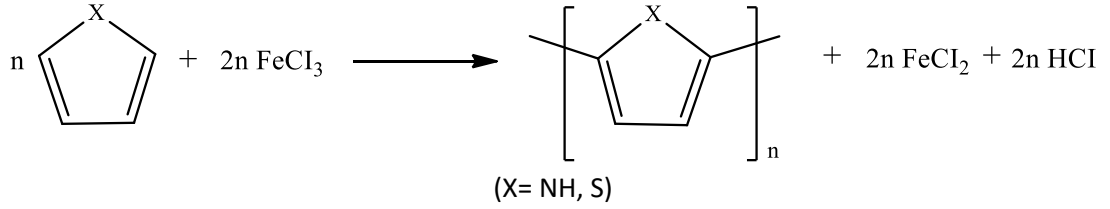
2.3 İletken Polimer Sentezi

İletken polimerlerin eldesinde, genel olarak altı yöntemden yararlanılmaktadır. Bunlar; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, piroliz, fotokimyasal yöntemi, gaz fazı yöntemi ve katalizörlerin kullanıldığı polimerizasyon yöntemleridir. Bu polimerleşme yöntemlerinden en çok tercih edilenleri elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme metodlarıdır. Bu iki yöntemde öne çıkan farklılıklar elde edilen ürünün fiziksel görüntüsüdür. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimerlerden daha ince filmler elde edilirken, kimyasal yöntemle üretilen polimerler daha çok toz halinde ya da film kalınlığı yüksek olan ürünler elde edilmektedir.

2.3.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon yönteminde, çözeltisi hazırlanan monomerin, indirgen ya da yükseltgen bir madde ile katalizör varlığında tepkimeye girmesiyle polimerleşme gerçekleştirilir. Bu yöntemde oluşan ürünlerdeki safsızlıklar, yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve sentezin biraz daha karmaşık olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminde endüstriyel ölçekte ve düşük maliyetli sentez yapmak mümkündür. Ayrıca konjuge çift bağ sistemine sahip bütün polimerlerin bu yöntemle sentezlenebilmesi gibi bir avantajı da

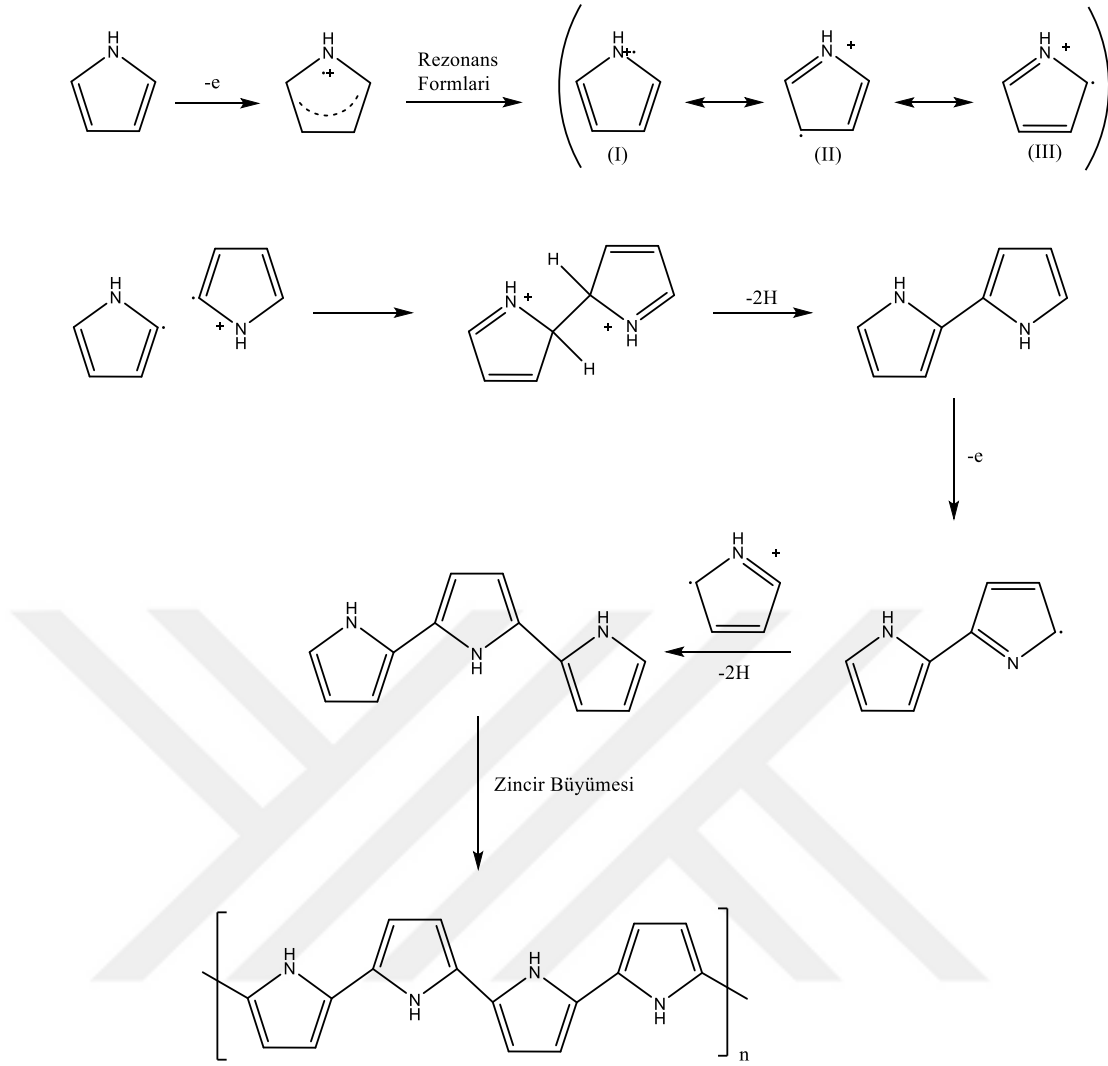
vardır. Kimyasal yöntemde kullanılan dopantın ve katalizörün elde edilen polimerin iletkenliğini etkilediği anlaşılmıştır [47]. Şekil 2.8 de kimyasal polimerleşme yönteminin şeması verilmiştir.



Şekil 2.8 Herhangi bir iletken polimerin kimyasal polimerleşme ile ilgili sentez şeması

2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimer sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, çözücü ya da destek elektrolitle birlikte polimerleşme hücresine yerleştirilen monomerden, elektrik akımı yardımıyla, çözelti ortamında veya elektrot yüzeyinde polimer elde edilir. Polimerleşmenin gerçekleştirildiği hücre, çoğunlukla çalışma, karşı ve referans elektrodundan meydana gelen bir ortamdır. Elektrokimyasal polimerleşme, destek elektrolit çözeltisindeki monomerin yükseltgenmesiyle başlatılır [48]. Şekil 2.9 da polipirrol polimerinin elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezi gösterilmiştir.

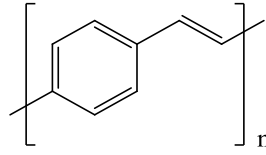


Şekil 2.9 Polipirrolün elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezi

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin dışında hücre içerisinde bulunan diğer bileşenlerin yükseltgenme veya indirgenme tepkimesi vermemesidir. Dış potansiyel uygulandıktan sonra oluşan radikal anyon veya radikal katyon, ortamda bulunan diğer monomerlerle tepkimeye girerek polimer zincirinin büyümesini sağlar. Elektrokimyasal polimerleşmede uygulanan potansiyel veya akıma bağlı olarak, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamakları kontrol edilebilmektedir. Bunun dışında sentezin kolay olması, elde edilen polimerin daha saf olması, sentez ile eş zamanlı doping işleminin de yapılması ve ince polimer filmlerinin elde edilmesi gibi önemli avantajları vardır. Bu yöntemin dezavantajı ise sentezlenen polimer filmin elektrot üzerinden uzaklaştırma güçlüğüdür.

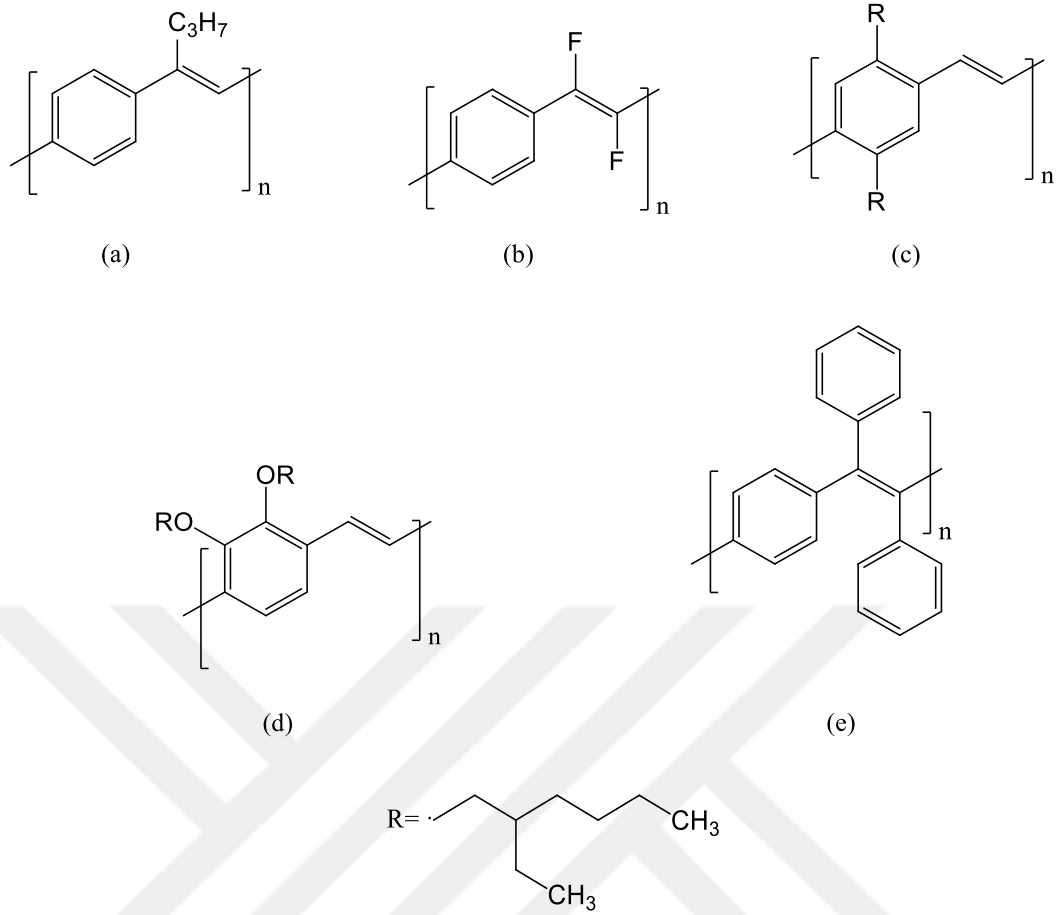
2.4 PPV Polimerinin Genel Özellikleri

1968 de Wessling tarafından sentezlenen poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) nin molekül formülü $(C_8H_6)_n$ dir [49]. Ana zincirinde herhangi bir yan grup bulunmayan PPV polimeri sarı-katı bir formda olup, yapısındaki aromatik halkadan dolayı herhangi bir organik çözücünde çözünmez ve bunun sonucunda bunlardan belli uygulama alanlarında kullanılmasını sağlayacak ince filmler elde etmek mümkün olmamaktadır. Şekil 2.10 da PPV polimerinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.10 PPV polimerinin kimyasal yapısı

1990 yılında PPV de elektrolüminesans özellik keşfedildikten sonra bu polimer ile ilgili araştırmalar yoğunluk kazanmıştır [2]. Bu araştırmaların temel amacı polimere çözünürlük ve işlenebilme özellikleri kazandırmaktı. Bu problem polimerin ana zincirine alkoksi ve alkil grupları gibi esnek yapılar eklenince giderilmiştir. Günümüzde PPV deki aromatik halkaya veya vinilik gruba farklı elektron çekici ya da elektron verici gruplar eklenerek geniş bir spektrumda PPV türevleri elde edilmiştir [50-58]. Poli(*p*-fenilenvinilen) türevlerinden üretilen ince filmlerin kalitesinin iyi olması, fotolüminesans (PL) ve elektrolüminesans (EL) kuantum verimlerinin yüksekliği, polimerin ana zincirine bağlı grupların tasarımlarının değiştirilmesiyle renk özelliğinin ayarlanabilmesine olanak sağlaması gibi avantajlarından dolayı iletken polimerler sınıfının en önemli üyelerinden biridir. Bundan dolayı, çözünürlüğü yüksek, ince filmlere işlenebilme ve termal kararlılık özelliklerine sahip iletken PPV polimeri türevlerinin sentezlenmesi ile ilgili projeler son yıllarda önem kazanmakta ve bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Şekil 2.11 de bazı PPV türevlerinin kimyasal yapıları ve isimleri verilmiştir.



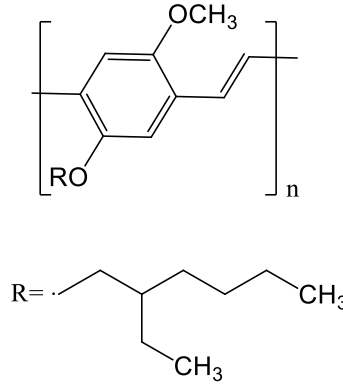
Şekil 2.11 Bazı PPV türevlerinin kimyasal yapısı ve isimleri a) Poli[1,4-fenilen-1-propil vinilen] b) Poli[1,4-fenilen-1,2-difloro vinilen] c) Poli[2,5-bis(2'-etilheksil)-1,4-fenilenvinilen] d) Poli[2,3-di(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenvinilen] e) Poli[1,4-fenilen-1,2-difenilvinilen]

2.4.1 Poli(*p*-fenilenvinilen) Polimerinin Mekaniksel Özellikleri

Yapı itibarıyla sert-katı bir polimer olan PPV, çözünürlük özelliği olmayan bir makromoleküldür. Bu özelliğinden dolayı PPV polimerinden ince film elde edilmesi mümkün değildir. Bu da PPV'nin endüstriyel anlamda farklı uygulama alanlarında kullanılmasını zorlaştırır. Bu sorunlar, monomerin yapısında gerçekleştirilen modifikasyonlarla aşılmıştır. Bunun için monomerde bulunan aromatik halkaya, alkil ya da alkoksi gibi uzun ve esnek yapıyı yan grupların eklenmiştir. Bunun sonucunda bu iletken polimerden, daha iyi bir çözünürlüğe sahip olmakla birlikte, işlenebilir ve kararlılığı yüksek olan PPV türevleri sentezlenmiştir.

Bu PPV türevleri içerisinde en çok bilineni ve üzerinde yoğun bir şekilde araştırmalar yapılanı, poli[2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenvinilen] (MEH-

PPV) polimeridir [8]. Şekil 2.12 de verilen MEH-PPV polimerinin kimyasal yapısı, iki tane alkoksi yan grup içermekte olup, birçok organik çözücünde çözünebilmekte ve çeşitli uygulama alanlarına sahiptir.

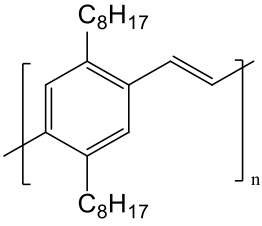
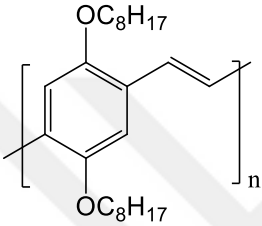
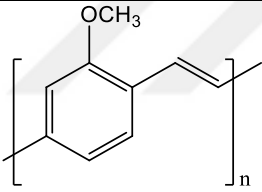
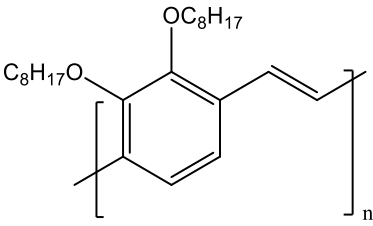


Şekil 2.12 MEH-PPV polimerinin kimyasal yapısı

2.4.2 Poli(*p*-fenilenvinilen) Polimerinin Optik Özellikleri

Poli(*p*-fenilenvinilen) polimerinin, 1990 yılında elektrolüminesans özelliğe sahip olduğu keşfedilmesiyle organik elektronik alanında cazip bir araştırma konusu olmuştur [2]. Bu özelliğinden dolayı, PPV polimeri ve türevleri, ileri teknoloji ürünlerin tasarımında kullanılabilme potansiyeli taşımaktadır. Bunun dışında, bu potansiyeli, bu polimerlerden elde edilen filmlerin kalitesinin iyi olması ve moleküler açıdan tasarımlarının kolayca yapılmasıyla, farklı renklerde emisyonla sahip türevlerinin sentezindeki başarılarla borçludur. Bu polimerler, bundan dolayı özellikle ileri teknoloji ürünlerin geliştirilmesinde gelecek vaat etmektedir. Örneğin esnek LED'ler gibi elektronik aletlerin tasarımında, iyi mekanik özellik ve üstün termal dayanıklılık göstermeleri sayesinde, kullanımları yaygınlaşmaktadır. Poli(*p*-fenilenvinilen) polimerinin önemli avantajlarının yanında, dezavantaj olarak çözünürlüğünün olmamasıdır. Bu problem, polimer zincirindeki benzen halkasına, çözünürlüğü sağlayacak grupların eklenmesiyle giderilmiştir. Özellikle alkoksi ve alkil gibi çözünürlüğü yüksek esnek gruplar içeren monomerlerden sentezlenen polimerlerin işlenebilirliği kolaylaşmıştır [15,16]. Böylece PPV türevleri denilen malzeme türü de ortaya çıkmıştır. Polimerin ana zincirindeki benzen halkasına eklenen grupların polimerin çözünürlüğünü arttırmasının yanında, optik ve elektronik davranışlarında da değişikliğe neden olduğu görülmüştür [7]. Bazı PPV polimeri türevlerinin isimleri ve emisyon dalga boyları Tablo 2.3 de gösterilmiştir.

Tablo 2.3 PPV türevlerinden bazılarının isimleri ve emisyon dalga boyları

PPV polimeri türevleri	λ_{max} (nm)
	513
Poli[2,5-bis(2'-etilheksil)-1,4-fenilenvinilen]	
	583
Poli[2,5-di(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenvinilen]	
	550
Poli[1-metoksi-1,4-fenilenvinilen]	
	505
Poli[2,3-di(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenvinilen]	

Parlak sarı renkli olan PPV, Floresans spektroskopisi analizinde maksimum emisyon dalgaboyunu 551 nm olarak vermektedir [2]. Polimerdeki benzen halkasına alkoksi grupları bağlı olduğunda, polimerin emisyon dalga boyunun 583 nm ye yükseldiği

görülmüştür [11]. Alkil grupları bağlı olduğunda ise polimerin emisyon dalga boyunun 513 nm ye kaydığı görülmektedir [9]. Yapılan analizlerde, meydana gelen değişikliklerin sadece polimerin emisyon dalga boyunda olmadığını, aynı şekilde polimere ait HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasında da görüldüğü anlaşılmaktadır. Yani band aralığının enerjisi de değişmektedir. Sonuç olarak polimerin elektronik özellikleri de yan grupların bağlanmasından etkilenmektedir. Poli(*p*-fenilenvinilen) polimerinin molekül tasarımı bu değişikliklerin mümkün olması, bu polimerin türevlerinin araştırılmasını ve özelliklerinin geliştirilmesini önemli kılmaktadır.

2.4.3 Poli(*p*-fenilenvinilen) Polimerinin Termal Özellikleri

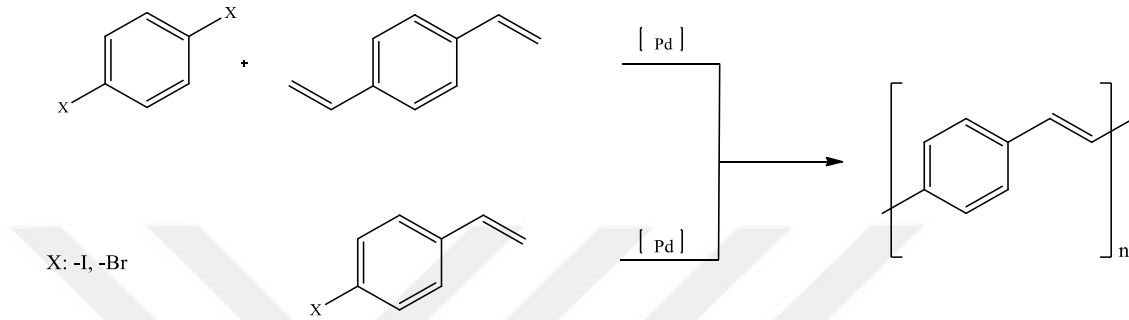
PPV ve türevleri ana zincirlerinde bulunan aromatik halkalardan dolayı yüksek bir termal kararlılığa sahiptir. Örneğin poliasetilenin bozunma sıcaklığı 200 °C iken, PPV 500 °C’de bozunmaya başlamaktadır [59]. Bununla birlikte substitüye edilmemiş PPV nin termal kararlılığı alkoksi ya da alkil grupları ile substitüye edilmiş PPV türevlerinden daha yüksektir. Daha öncede belirtildiği gibi PPV nin çözünürlük sorununu ortadan kaldırmak için ana zincire alkoksi ya da alkil grupları gibi esnek yapılar bağlanmaktadır. Bu bağlanan gruplar aynı zamanda polimerin daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmasına neden olmaktadır. Bağlanan grubun içerdiği karbon sayısı arttıkça polimerin camsı geçiş sıcaklığı da azalır.

2.5 PPV Sentez Yöntemleri

PPV basamaklı ve zincir polimerleşmesi yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. Basamaklı polimerleşme yöntemlerinden en önemlileri şunlardır; Heck kupplung, Suzuki polikondenzasyonu, Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) dur [60-68]. Bu basamaklı polimerleşme reaksiyonlarında metal katalizörler kullanılmaktadır. Polimerde katalizör artıklarının ve polimerleşme derecesinin düşük olması bu yöntemlerin en büyük dezavantajıdır [69]. Zincir polimerleşmesi yöntemlerine ise Wessling yöntemi, sülfenil/sulfonil yöntemi ve Gilch yöntemleri örnek verilebilir [25, 70-72]. Bu yöntemlerde monomerde bulunan yan gruplardan dolayı direk çözünebilir PPV türevleri sentezlenebilir.

2.5.1 Heck Kupplung

Bu yöntemde PPV polimeri, divinilbenzen ile aromatik dihalojenürlerin reaksiyonu sonucunda oluşur [60-62], ya da bir p-halojen stiren monomer olarak kullanılabilir. Heck Kupplung yönteminde palladyum (Pd) katalizörü ve baz varlığında, polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Şekil 2.13 te Heck yöntemiyle PPV sentezi verilmiştir.

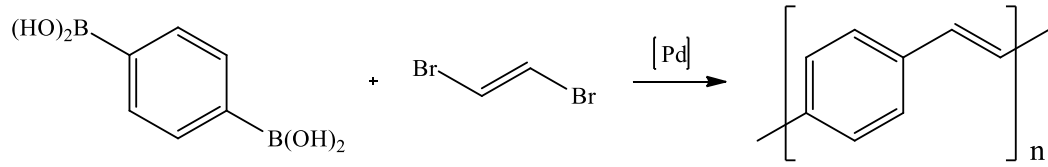


Şekil 2.13 Heck yöntemiyle PPV sentezi

Heck Kupplung yönteminde monomerdeki aromatik halkaya yan grupların bağlı olması herhangi bir sorun teşkil etmez. Bundan dolayı çözünabilir PPV türevleri bu yöntemle sentezlenebilir. Polimerleşme sonucunda elde edilen polimerler, genellikle trans izomeri olmakla birlikte, çok az miktarda da yan ürünlerden oluşmaktadır [73]. Bu yöntemde özellikle PPV kopolimerlerinin sentezi daha kolay gerçekleştirilmesiyle birlikte, sentez sırasında karşılaşılan bazı zorluklara rağmen PPV homo polimerlerinin sentezlenmesi de mümkündür [74].

2.5.2 Suzuki Polikondenzasyonu

PPV Suzuki polikondenzasyon yöntemiyle ilk defa 1997 yılında sentezlendi [63]. Bu reaksiyonda 1,4-fenildiboronik asit ve E-1,2-dibromethen, palladyum katalizörü varlığında tepkimeye girerek PPV sentezi gerçekleştirilir. Bu yöntemde de polimer ana zincirine yan gruplar bağlanarak çözünürlük arttırılabilir. Şekil 2.14 de Suzuki polikondenzasyonu yöntemiyle PPV sentezi gösterilmiştir.

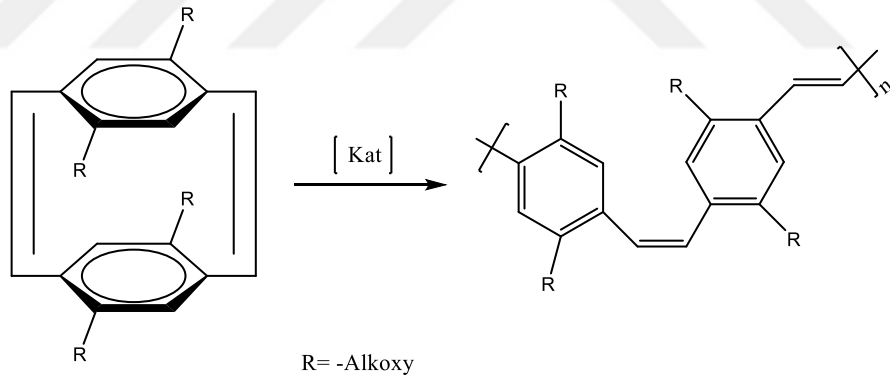


Şekil 2.14 Suzuki polikondenzasyonu yöntemiyle PPV sentezi

Suzuki polikondenzasyonu yönteminin dezavantajı elde edilen üründe katalizör artıklarının bulunmasıdır. Bununla birlikte polimerizasyon derecesinin göreceli olarak iyi olması bu yöntemi uygulanabilir kılmaktadır.

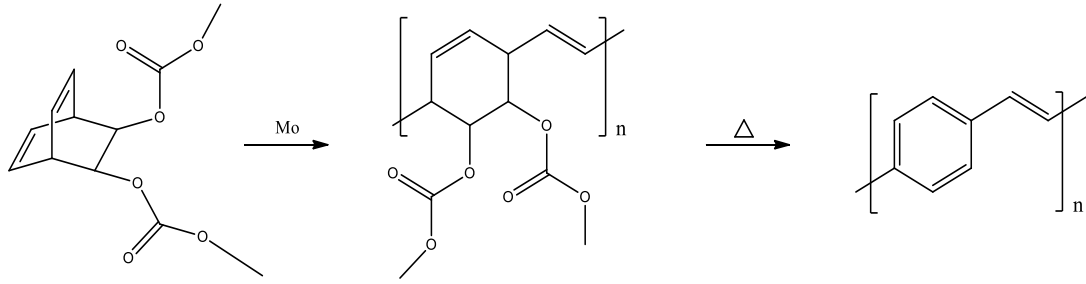
2.5.3 Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

PPV sentezi, Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu (ROMP) yöntemiyle farklı iki yolla gerçekleştirilebilir. Bunlardan birinde katalizör yardımıyla çıkış maddesi olarak bir [2.2]parasiklofan 1,9-dien türevi kullanılarak, direk PPV sentezi gerçekleştirilir [66]. Elde edilen ürün ardışık E ve Z izomeri gösterir. Şekil 2.15 de Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu (ROMP) yöntemiyle PPV sentezi verilmiştir.



Şekil 2.15 Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) yöntemiyle PPV sentezi

İkinci yolda ise doymamış bir bisiklik bileşik, örneğin Bisiklo[2.2.2]okta-4,7-dien-1,2-diol kullanılarak molibden katalizörü eşliğinde öncül bir polimer elde edilir. Bu polimer sıcaklık ya da bir yükseltgen kimyasal aracılığıyla istenen son ürün PPV'e dönüştürülür [67]. Bu yöntemde elde edilen polimer E izomeri gösterir. Şekil 2.16 da Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu (ROMP) yönteminde öncül polimer ile PPV sentezi görülmektedir.

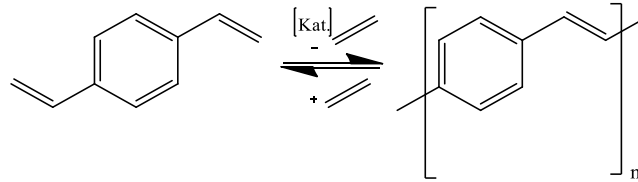


Şekil 2.16 Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) yönteminde öncül polimer ile PPV sentezi

Kullanılan yöntemden bağımsız olarak Halka Açılması Metatez Polimerizasyonunda düşük polidispersiteye sahip polimerler sentezlenebilir [66,67]. Elde edilen polimerlerin polimerleşme derecesinin yüksek olmasıyla beraber, üründe katalizör artıklarının bulunması önemli bir dezavantajdır.

2.5.4 Asiklik Dien Metatez polimerizasyonu (ADMET)

Asiklik Dien Metatez polimerizasyonu, polikondenzasyon reaksiyonu olup kimyasal denge prensibine göre gerçekleşmektedir. Bütün kimyasal denge reaksiyonlarında olduğu gibi burda da ürünün yüksek verimde olması, yani polimerleşme derecesi yüksek polimer eldesi için reaksiyonun ürünler yönünde ilerlemesi sağlanmalıdır. Bunun için 1,4-divinilbenzol monomeri, katalizör eşliğinde reaksiyona girerek PPV polimeri sentezlenir. Burda etilen molekülü monomerden koparılacak sentez gerçekleştirilir. Şekil 2.17 de Asiklik Dien Metatez polimerizasyonu (ADMET) yöntemiyle PPV sentezi gösterilmiştir [75].

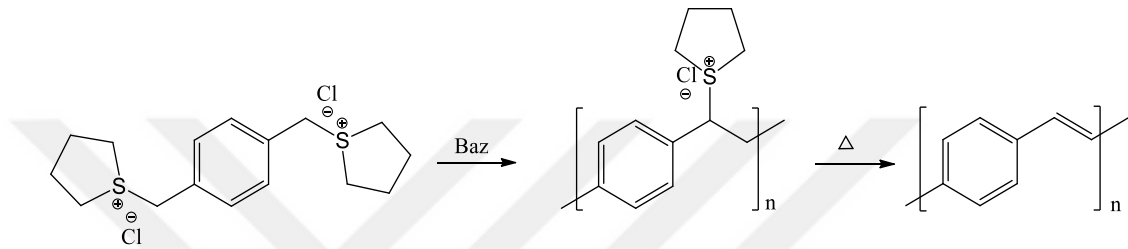


Şekil 2.17 Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) yöntemiyle PPV sentezi

Bu yöntemde de en büyük sorun oluşan üründe katalizör artıklarının bulunmasıdır. Bu dezavantajlı durum bu yöntemle elde edilen polimerlerin işlenmesinde sorun teşkil etmektedir.

2.5.5 Wessling Yöntemi

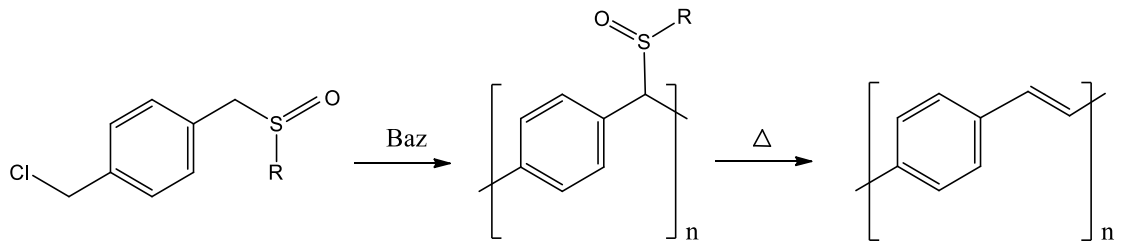
PPV ilk olarak 1964 yılında Wessling tarafından sentezlenmiştir [49]. Bu yöntemde çıkış maddesi olarak benzildimetilsülfonyum klorür kullanılarak bir baz yardımıyla (NaOH) PPV sentezi gerçekleştirilir. Burada önce bir polielektrolit olan öncül polimer sentezlenir. Daha sonra bu öncül polimer 250 °C de vakum altında ısıtılarak hedeflenen ürün olan PPV sentezi gerçekleştirilir [70]. Bu yöntemin dezavantajı polimerde kükürt ve halojen artıklarının kalmasıdır [76]. Şekil 2.18 de Wessling yöntemiyle PPV sentezi verilmiştir.



Şekil 2.18 Wessling yöntemiyle PPV sentezi

2.5.6 Sülfonil/Sülfonil Yöntemi

Bu yöntemde aromatik halkasına sülfonil ya da sülfonil grubu içeren asimetrik monomerler kullanılır. Bu gruplar aromatik halkada para pozisyonunda bulunur. Diğer tarafta ise baz ilavesi ile kopartılacak grup olarak metilhalojen grubu bulunur. Burada da baz ilavesi ile metilhalojenür grubu koparılacak öncül polimer elde edilir [72]. Bu öncül polimer daha sonra termik yöntemle PPV'e dönüştürülür. Şekil 2.19 da Sülfonil/sülfonil yöntemiyle PPV sentezi verilmiştir.

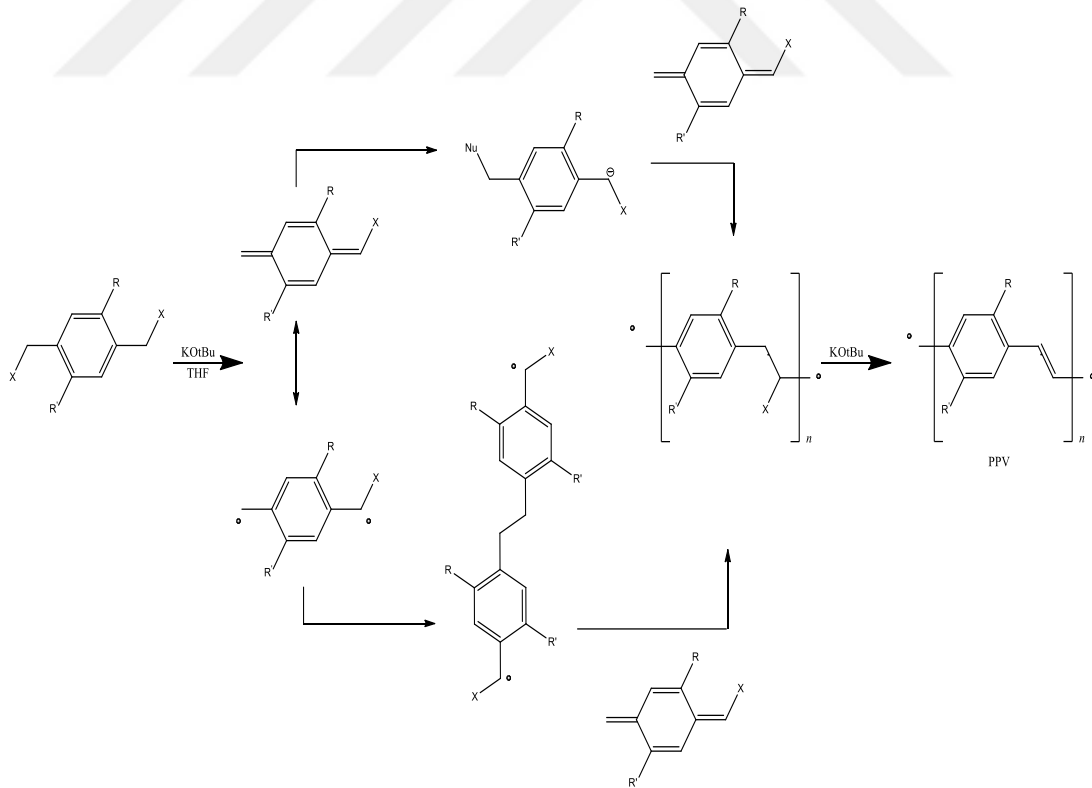


Şekil 2.19 Sülfonil/sülfonil yöntemiyle PPV sentezi

Bu yöntemin avantajı elde edilen polimerin saflaştırma işleminin daha kolay olmasıdır. Bunun yanında öncül polimerden termik yolla sülfenil veya sülfonil grubunun tam olarak uzaklaştırılamaması gibi dezavantajları da vardır [77,78].

2.5.7 Gilch Polimerleşmesi

Çözünebilir PPV türevi eldesinde çok sık kullanılan yöntemlerden biri Gilch polimerleşmesidir [25]. Bu yöntemin önemli avantajı farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde polimerleşme tepkimelerinin mümkün olmasıdır. Bu polimerleşme tepkimesi, monomerin yapısında bulunan 1,4-bisbrom/kloro-metil benzenlerinin eliminasyonu ile gerçekleşir. Sentezlenen PPV türevlerinin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için organik çözücülerde çözünebilir olması gerekmektedir. Bu nedenle Alkoksi-, alkil-, aril- ve silil- gruplarını yapısında bulunduran monomerler kullanılarak PPV türevlerinin çözünebilir olması sağlanır. Gilch polimerleşmesi yöntemiyle elde edilen PPV türevleri çoğunlukla endüstride Organik Güneş Pillerinin ve OLED lerin üretiminde önemli rol oynamaktadır [71]. Şekil 2.20 de Gilch polimerleşmesinin tepkimesi görülmektedir.



Şekil 2.20 Gilch polimerizasyonunun sentez şeması

Gilch polimerleşmesi üç adımda gerçekleşir. İlk basamakta diğer yöntemlerdeki gibi HX'in monomer ayrılması adımdır. İkinci adımda polimer zincirinin büyüme aşamasıdır. Bu basamakta polimerleşmenin serbest radikalik ya da anyonik polimerleşme mekanizması üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. zincirin büyümesi aşamasının, hem serbest radikalik hem de anyonik polimerleşme mekanizmasına göre aynı anda gerçekleştiği söylenebilir. Sonlanma basamağında ise oluşan polimerden HX'in uzaklaştırılması ile polimerleşme tepkimesi sonlanır.

Gilch polimerleşmesinde katalizör kullanılmadığından saflık oranı yüksek polimerler elde edilmektedir. Bunun sonucu olarak bu polimerlerden kaliteli ince filmler oluşturulmaktadır. Ayrıca sentez aşamasındaki maliyetler de uygun olmaktadır. Gilch polimerleşmesinin bir diğer avantajı da tepkime parametrelerinin değiştirilmesiyle polimerin molekül ağırlığının kontrol edilebilmesidir.

2.6 PPV Polimerinin Uygulama Alanları

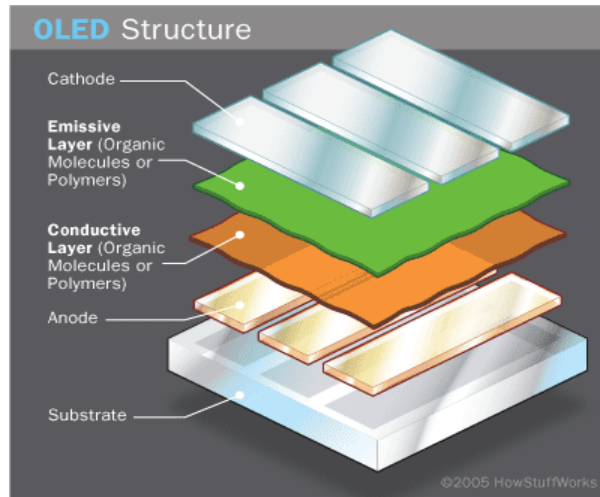
PPV ve türevleri üstün mekaniksel, elektriksel, optiksel ve termal özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanım alanları bulmaktadır. Bu polimerler, özellikle farklı dalga boylarında emisyon özelliklerine sahip olduklarından organik ışık yayan diyotların üretiminde önemli bir polimerik malzemedir. Bunun dışında organik güneş pillerinde, sensörlerde, transistörlerde, nanofiberlerde uygulama alanları bulmaktadır.

2.6.1 Organik Işık Yayan Diyot (OLED)

Tang ve VanSlyke tarafından 1987 yılında, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) (Alq₃) kullanılarak ilk Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED) üretilmiştir [79]. Kısa bir süre sonra 1989 yılında Friend tarafından, poli(*p*-fenilenvinilen) polimerinde elektrolüminesans keşfedildikten sonra OLED'lerde polimerik malzemelerin kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır [2]. PPV polimerinin ana zincirine bağlanan substitüentlerin etkisiyle bu polimerin çözünürlüğü artırılmış ve ince filmlerin elde edilmesi sağlanmıştır. Braun ve Heeger, 1991 yılında poli[2-metoksi-5-(2'-etilhekziloksi)-1,4-fenilenvinilen] (MEH-PPV) kullanarak, ITO/MEH-PPV/Ca şeklinde tasarlanan, %1'lik bir kuantum verimiyle çalışan kırmızı-turuncu ışık yayan OLED üretmişlerdir [3].

Küçük organik moleküller kullanılarak yapılan OLED'lerin üretiminde, vakumda buhar biriktirme yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerde moleküller

buharlaştırıldıktan sonra yoğunlaştırma yoluyla elektrot yüzeyinde ince film elde edilir. İnce film eldesinde buharlaştırma işleminden dolayı yüksek sıcaklık gereksinimi ve vakuma ihtiyaç duyulması gibi nedenlerden dolayı küçük moleküllerden üretilen OLED cihazları ekonomik olarak avantajlı değildir. Bu aşamada maliyet açısından daha uygun olan polimerler, küçük moleküllere alternatif olmaktadır. Polimerler daha basit ve ekonomik olarak ucuz yöntemlerle ince filmlere dönüştürülebilirler. Bu yöntemlerden en bilineni dönerek buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntemde uygun bir çözücüde çözeltisi hazırlanan polimer, damlatma yoluyla dönen bir yüzeye aktarılır ve dönme hızının etkisiyle zaten düşük kaynama sıcaklığına sahip çözücü buharlaşır, bunun sonucunda polimer dönen yüzeyin üzerinde film olarak kalır. Bu yöntemle film oluşturma, vakumda buhar biriktirme yöntemine göre hem daha basit hem de daha az maliyetlidir. Polimerlerin büyük ekranlı televizyonlar ya da dev ışıklı panolarda kullanılmaya başlanmasıyla, bu ürünler daha ekonomik olarak piyasaya sunulmaktadır. Ucuz üretim dışında, polimerik malzemelerin işlenmesindeki avantajlar sebebiyle, çok büyük yüzeyli cihazlarda kolayca üretilebilmektedir. Bükülebilir cihazların üretiminde de, polimerik malzemelerin esneklik özelliği önemli işlev görmektedir. Çok fonksiyonlu polimerler, birden fazla aktif grup içerebilirler, bu özelliklerinden dolayı, katman olarak daha sade cihazlar üretilebilir. Şekil 2.21 de OLED şeması verilmiştir.



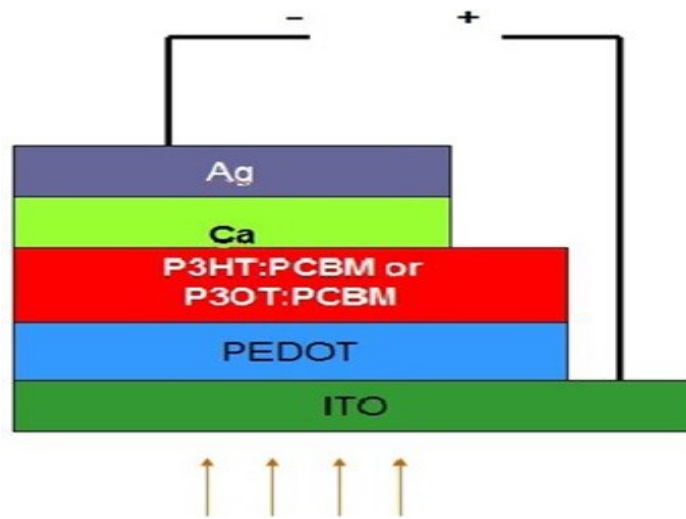
Şekil 2.21 OLED şeması

Şekil 2.21 de gösterildiği gibi OLED ekranlar, ince bir tabakadan oluşmaktadır. OLED'lere voltaj uygulandığında, katot tabakasında bulunan negatif yüklenmiş

elektronlar organik polimer tabakalar içinde harekete geçerek pozitif yüklü anot tabakasına ulaşırlar. Pozitif yüklü elektron delikler iletken maddeyi içeren tabakaya doğru sıralanırlar. Bu pozitif yüklü delikler elektronlarla rekombinasyona girmek için organik tabakaya atlarlar ve elektrolüminesans ışık yayımını sağlarlar. Organik tabakayı oluşturan polimerin özelliği, yayılan ışığın rengini belirler. Düşük enerji tüketimi, görüş açısının genişliği, oldukça ince olması, daha net ve parlak olmasından dolayı OLED ekranlar tercih edilmektedir.

2.6.2 Organik Güneş Pili (OSC)

Organik güneş pilleri, yarı iletken organik maddelerden üretilen ve yüzeylerine gelen güneş ışınlarını soğurup elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Daha önceleri inorganik maddelerin kullanıldığı güneş pilleri yaygın olarak üretilmekteydi. Daha ucuz üretilme olanağından dolayı, son yıllarda organik güneş hücreleri tercih edilmektedir. Konjuge yapıları polimerlerin iletkenlik özellik gösterbildiği keşfedildikten sonra, bu polimerler organik güneş pili üretiminde önemli uygulama alanı bulmuşlardır. İletken özellik gösteren, yüksek mol kütleli polimerler, ihtiyaç duyulan özellikler doğrultusunda kolay bir şekilde dizayn edilebilmeleri, uygun maliyetleri ve çözünür olmaları sayesinde farklı yüzeylere uygulanabilme kapasiteleri gibi avantajları da olması sebebiyle verimi yüksek güneş pillerinin üretiminde tercih edilen malzemelerdir. Şekil 2.22 de Organik Güneş Pili'nin şeması verilmiştir.



Şekil 2.22 Organik güneş pili'nin şeması

Bu alanda en çok kullanılan polimerik malzemeler, PPV polimeri türevlerinden olan poli[2-metoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen] (MDMO-PPV) ve poli[2-metoksi-5-(2'-etilhekziloksi)-1,4-fenilenvinilen] (MEH-PPV) dir. Organik güneş pilinde kullanılan organik polimer tabaka, güneş ışığını soğurmasıyla elektron ve hol (boşluk) çiftleri oluşturmaktadır. Yüklerin ayrışmasıyla elektronlar katota, boşluklar ise anota hareket etmektedirler. Bunu sonucunda akım ve voltaj üretilmektedir.

2.6.3 Sensörler

Günümüzde insan yaşamının kalitesinin artırılması ve bununla birlikte doğanın korunması birinci öncelik olduğundan, basınç, nem ve sıcaklık değişimlerinin takibinde yeni teknolojilerden yararlanarak kaliteli sensörlerin üretimi ve kullanımı gerekmektedir. Bundan dolayı bu alanda, modern teknolojinin ürünü olan iletken polimerlerin sensör olarak kullanılması fikri cazip gelmektedir. Örneğin pH değişikliğinin sensörler tarafından tespiti, medikal, biyolojik ve bazı çevresel faaliyetler için oldukça önemlidir. Bunun için, PPV tabanlı, pH değişimine hassas olan bir fotokondüktör araştırması tasarlanmıştır. Bu çalışmada, ince bir PPV filmi kullanılarak, pH değişimi fotoakım değişiminden yararlanılarak tespit edilmektedir [80]. Diğer bir PPV türevi ise gazlara karşı duyarlı bir sensör olarak kullanılmaktadır. PPV türevi kullanılarak tasarlanan gaz sensörü cihazı, NO₂ gazına karşı CO, NO ve SO₂ gibi gazlara göre duyarlılık göstermektedir. Elektrik akımında gerçekleşen değişimin, ortamda bulunan NO₂ derişimi ile doğru orantılı olduğu farkedilmiştir [81]. Fenilen oksit grubu içeren, PPV tabanlı blok kopolimerleri kullanılarak üretilen sensörlerin, dietil eter, etanol ve toluen gibi organik bileşiklerin buharlarını tespit edebilmektedir [82].

2.6.4 Nanofiberler

PPV polimerinden elde edilen nanolifler, elektro-spinning metoduyla öncül PPV'nin alkol ile hazırlanan çözeltisinden üretilirler. Polimerin hazırlanan alkollü çözeltisinin, elektrikle yüklenmiş iğne yardımıyla akışı gerçekleşir ve bunun sonucunda çözelti damlacıklarının gerilmesi sağlanmaktadır. Öncül PPV malzemesine tahminen 10 kV'luk akım uygulanmasıyla 180 °C'de 2 saat tavlama işlemi uygulandıktan sonra, PPV polimerinin nanofiberleri oluşur. Oluşturulan nanofiberlerin morfolojik yapısının, SEM ve floresans mikroskopisi metodları ile karakterizasyonu yapılabilir

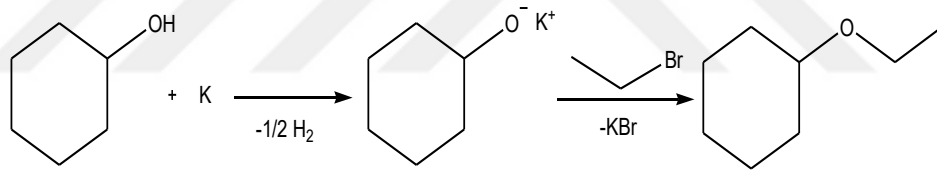
[83]. PPV polimerinden üretilen nanofiberler yüksek yüzey gerilimine ve yüksek floresans şiddetine sahip malzemelerdir. Bu nanolifler farklı band aralıklarında yer almakta ve elektronik cihazlarda uygulama imkanı bulmaktadırlar.

2.7 Poli(*p*-fenilenvinilen) Polimerinin Türevleri için Monomer Sentezi

Bu tez çalışmasında kullanılan monomerler Williamson eter sentezi ve Blanc reaksiyonu ile iki adımda sentezlenmiştir.

2.7.1 Williamson Eter Sentezi

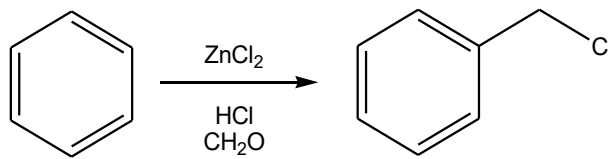
Williamson eter sentezi simetrik ve asimetrik eterlerin laboratuvarında elde edilmesinde en çok kullanılan yöntemdir [84]. Bu yöntemde eter sentezi iki adımda yürümektedir. İlk adımda herhangi bir alkol, uygun bir çözücü kullanılarak, bir alkali metal (Na, K) ile alkoksitler sentezlenir. Sonraki basamakta ise elde edilen alkoksit ile bir alkilhalojenürün (R-Br, R-Cl gibi) S_N^2 yer değiştirme reaksiyonu sonucunda hedeflenen eter elde edilir. Şekil 2.23 de Williamson eter sentezinin mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.23 Williamson eter sentezinin mekanizması

2.7.2 Blanc reaksiyonu

Blanc reaksiyonu aromatik halkaların klorometillendirmesinde kullanılan klasik bir reaksiyondur [85]. Bu reaksiyon sonucunda elektrofilik aromatik substitüsyon tepkimesi ile aromatik halkaya klormetil (-CH₂Cl) grubu bağlanır. Şekil 2.24 Blanc reaksiyonunun tepkimesi verilmiştir.



Şekil 2.24 Blanc reaksiyonunun tepkimesi

2.7.3 Gilch Yöntemiyle PPV Sentezinde Monomer Derişimi

Gilch yöntemine göre PPV sentezinde en önemli sorunlardan bir tanesi, polimerleşme reaksiyonu sırasında jelleşmenin meydana gelmesidir. Bu sorun elde edilen polimerin karakterizasyonunda ve bunun sonucunda uygulama alanlarında kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu sorun, reaksiyon sırasında karışımın verimli bir şekilde karıştırılmasıyla giderilebilir. Bunun yanında monomer derişiminin uygun şekilde ayarlanmasıyla da bu sorun giderilebilir. Bu çalışmada da monomer derişimi 0,01-0,015 M aralığında olacak şekilde hesaplanmıştır. Daha yüksek derişimlerde jelleşme sorununun ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

2.8 PPV polimerinin Çözünürlük özellikleri

PPV polimeri, ana zincirinde bulunan aromatik halkadan dolayı organik çözücülerde çözünebilir bir polimer değildir. Bu problem PPV sentezinde kullanılacak olan monomerlerde bulunan aromatik halkaya aynı uzunlukta iki alkoksi veya alkil grubu (simetrik) ya da farklı uzunlukta iki alkoksi veya alkil grubunun (asimetrik) bağlanmasıyla giderilmiştir. Aynı alkoksi veya alkil grupları kullanıldığında sentez aşamasında oluşacak olan yan ürünlerin oluşma olasılığının daha düşük olduğu, yapılan spektroskopik analizlerde tespit edilmiştir. Yani polimerde safsızlık oranının azaldığı, bunun da polimerin analizinde kolaylık sağladığı görülmüştür. Alkoksi ve alkil gruplarının polimerin çözünürlüğünü arttırmasının yanı sıra, elektron verici gruplar olduğundan emisyon dalga boyunu portakal kırmızısı-yeşil rengine kaydırmaktadır. Elektron çekici olan siyano, flor gibi gruplar monomerdeki aromatik halkaya bağlandığında polimerin THF, kloroform gibi konvensiyonel organik çözücülerde çözünmediği görülmektedir. Bu sorunda elektron çekici grupların aromatik halkaya değil de, vinilik çift bağa bağlanmasıyla giderilmiştir. Böylece polimerin emisyon dalga boyunda maviye kayması da sağlanmıştır. Sonuç olarak polimer zincirine bağlanacak grupların yapısı ve hangi pozisyonda bağlandığı hem polimerin çözünürlüğünü hem de yaydığı ışığın dalga boyunu değiştirmektedir. Polimerin çözünür olmasıyla, bu polimerlerden ince film elde etmek de mümkün olmuştur. Bu da bu polimerlerin hedeflenen uygulama alanlarında kullanımını kolaylaştırmaktadır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Hidrokinon, 4-metoksifenol, 1-brompropan, 1-brombütan, 1-brompentan, 1-bromheptan, 1-bromoktan, hidrobromik asit (%30), paraformaldehit, glasiyel asetik asit, potasyum hidroksit, potasyum-*tert*-butanolat, metanol, etanol, n-hekzan, tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform ve etil asetat Aldrich ve Merck firmalarından satın alınmıştır.

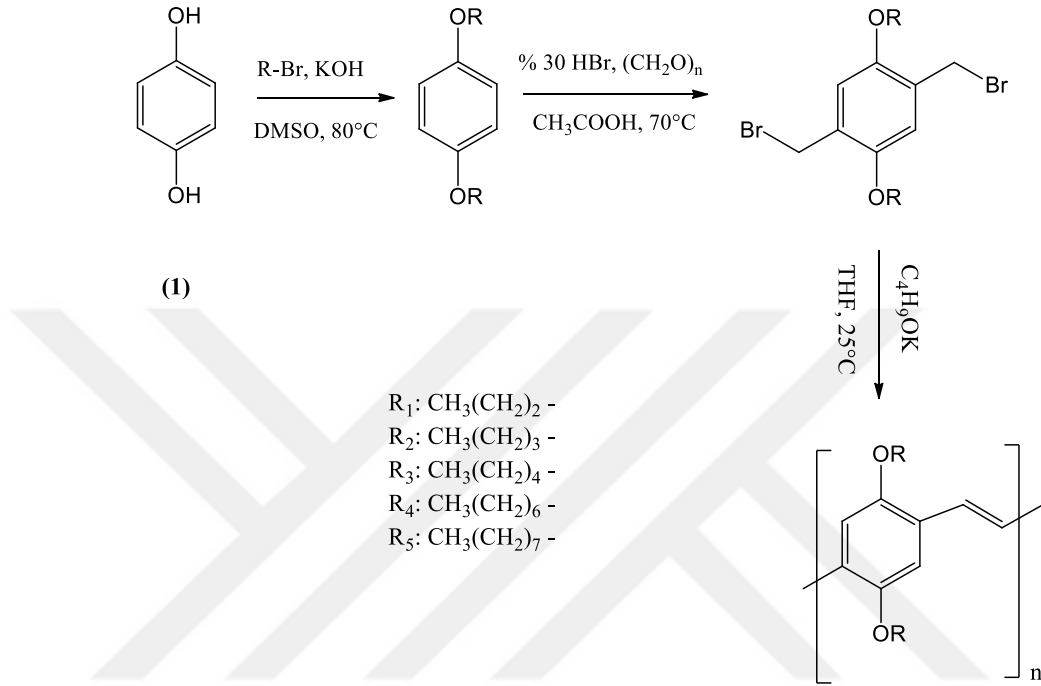
3.2 Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada,
Stuart Melting Point SMP30 cihazı,
ThermoScientific Flash 2000 CHNS Organik Elementel Analyzer cihazı,
PG Instruments Ltd T80⁺ UV/VIS spektrofotometre cihazı,
PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı,
PerkinElmer LS55 Model Luminesens Spektrometre cihazı,
STA7300 HITACHI cihazı,
Refraktifindeks (RI) ve UV dedektöre sahip Agilent 1200 GPC cihazı,
JEOL/EO Marka JSM-6390 Model Taramalı Elektron Mikroskop,
BrukerAvance 400 MHz spektrometre cihazı,
Signatone Pro4 Dört-Nokta Probu Elektriksel İletkenlik Seti,
AB SCIEX 3200 Qtrap LC/MSMS cihazı ve
Metler Toledo Stare System DSC1 cihazı kullanılmıştır.

3.3 Simetrik PPV Türevleri Hazırlamak İçin Yapılan Sentezler

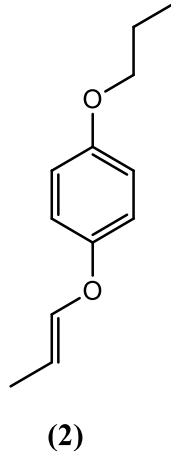
Simetrik PPV türevlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak hidrokinon kullanılarak Williamson eter sentezi ile monomerlerin sentezi için kullanılacak olan eter bileşikleri sentezlenmiştir. İlk basamakta elde edilen ara ürünler kullanılarak da,

Blanc reaksiyonu yöntemiyle hedeflenen monomerler sentezlenmiştir. Son basamakta ise elde edilen monomerlerden modifiye edilmiş Gilch polimerleşmesiyle PPV türevleri elde edilmiştir. Şekil 3.1 de bu basamakların genel reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.1 Simetrik PPV türevleri sentezinin genel şeması

3.3.1 1,4-Bis(Propoksi)Benzen'in Sentezi (BPrB, 2)

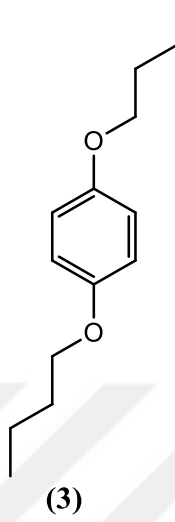


Şekil 3.2 1,4-Bis(propoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan 250 mL'lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna hidrokinon (12 g, 108,9 mmol) tartılıp konuldu ve üzerine dimetil sülfoksit (DMSO) (150 mL) eklenip çözüldü. Bu çözeltinin üzerine potasyum hidroksit (KOH) (55,03 g, 980,1 mmol) tartılıp eklendi ve bir miktar daha DMSO ilave edildi. Reaksiyon balonundaki bu karışıma 1-bromopropan (39,71 mL, 435,6 mmol) eklendi. Bu karışım 80 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda, 19 saat boyunca karıştırılarak ısıtıldı. TLC ile reaksiyon takip edildi. Reaksiyon karışımı ısıtma ve karıştırma işlemlerinden sonra soğumaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra üzerine saf su (150 mL) eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Daha sonra etil asetat (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik ekstrat sırasıyla saf su (2x150 mL) ve brine çözeltisi (150 mL) ile yıkandı. Bütün bu işlemlerden sonra etil asetat organik ekstrattan rotari evaporatör ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan ham madde soğuk metanol ile kristallendirildi. Elde edilen maddenin beyaz renkli, kristalik yapıda olduğu görüldü. Verim %71; en 43-45 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 292 nm; FTIR (ATR): 3082, 3045, 2957 (C-H, aromatik halka), 2938, 2917, 2871, 2852 (C-H, alifatik, alkan), 1508, 1466 (C=C, C-C, aromatik halka), 1458, 1417 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1208, 1033 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.01-1.05 (t, *J*=6.6 Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.62-1.95 (m, 2(-CH₂-), 4H), 3.85-3.88 (t, *J*=6.0 Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 6.83 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.5 (2(CH₃-), 2C), 22.7 (2(-CH₂-), 2C), 70.2 (2(-CH₂-O-), 2C), 115.5 (4(=CH-), aromatik, 4C), 153.3 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) *m/z* 195

([M+1]⁺, 100), 45 (50), 57 (22), 65 (36), 111 (81), 163 (18), 195 (100); Anal. Hesap C₁₂H₁₈O₂: C, 74.19, H, 9.34. Bulunan: C, 74.09, H, 9.31.

3.3.2 1,4-Bis(Bütoksi)Benzen'in Sentezi (BBB, 3)

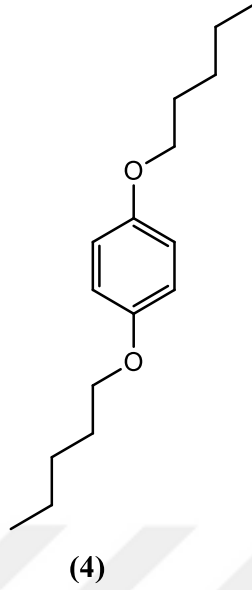


Şekil 3.3 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için hidrokinon (11 g, 90,90 mmol) ve 1-brombütan (43,11 mL, 399,6 mmol) kullanılıp, yukardaki aynı yöntem (3.3.1) uygulanarak beyaz renkli, kristalik yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %72; en 39-42 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 292 nm; FTIR (ATR): 3080, 3046, 2955 (C-H, aromatik halka), 2938, 2917, 2873, 2851 (C-H, alifatik, alkan), 1509, 1466 (C=C, C-C, aromatik halka), 1456, 1418 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1209, 1033 (C-O-C, asimetric ve simetric); ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.97-1.00 (t, J=7.0 Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.49-1.79 (m, 4(-CH₂-), 8H), 3.90-3.93 (t, J=6.0 Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 6.83 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9 (2(CH₃-), 2C), 19.3 (2(-CH₂-), 2C), 31.5 (2(-CH₂-), 2C), 68.3 (2(-CH₂-O-), 2C), 115.4 (4(=CH-), aromatik, 4C), 153.2 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 223 ([M+1]⁺, 100), 57 (21), 65 (48), 111 (100), 149 (28), 167 (21), 223 (28); Anal. Hesap C₁₄H₂₂O₂: C, 75.63, H, 9.97. Bulunan: C, 75.61, H, 9.95.

3.3.3 1,4-Bis(Pentoksi)Benzen'in Sentezi (BPenB, 4)

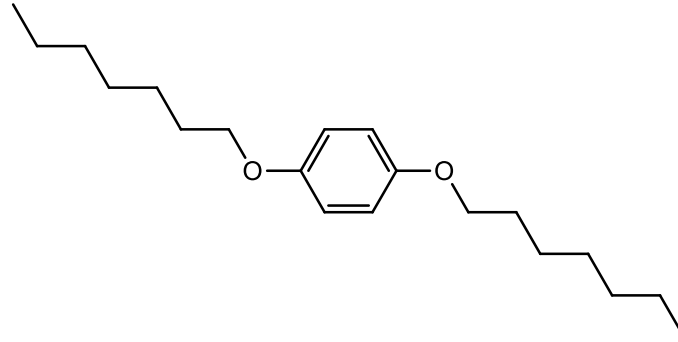


Şekil 3.4 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için hidrokinon (10 g, 90,81 mmol) ve 1-brompentan (44,97 mL, 363,27 mmol) kullanılıp, yukardaki aynı yöntem (3.3.1) uygulanarak beyaz renkli, kristalik yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %79,5; en 37-39 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 292; nm; FTIR (ATR): 3082, 3046, 2956 (C-H, aromatik halka), 2935, 2918, 2870, 2850 (C-H, alifatik, alkan), 1507, 1468 (C=C, C-C, aromatik halka), 1458, 1419 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1392, 1380 (-CH₃, alifatik, alkan), 1206, 1035 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.93-0.96 (t, $J=6.6$ Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.40-1.81 (m, 6(-CH₂-), 12H), 3.89-3.93 (t, $J=6.6$ Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 6.84 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1 (2(CH₃-), 2C), 22.5 (2(-CH₂-), 2C), 28.3 (2(-CH₂-), 2C), 29.1 (2(-CH₂-), 2C), 68.6 (2(-CH₂-O-), 2C), 115.4 (4(=CH-), aromatik, 4C), 153.2 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 251 ([M+1]⁺, 100), 43 (22), 65 (25), 99 (56), 111 (100), 181 (24), 251 (37); Anal. Hesap C₁₆H₂₆O₂: C, 76.75, H, 10.47. Bulunan: C, 76.75, H, 10.45.

3.3.4 1,4-Bis(Heptoksi)Benzen'in Sentezi (BHB, 5)



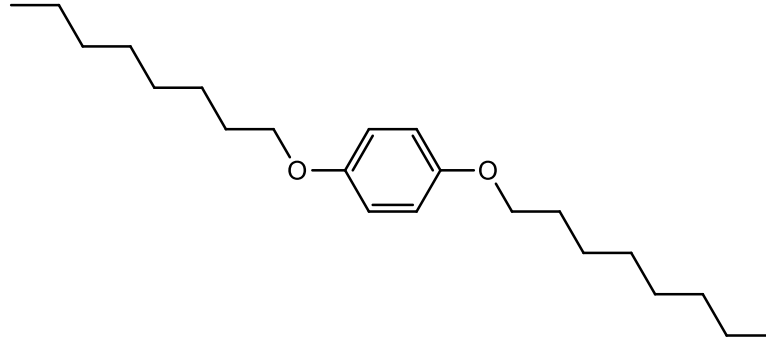
(5)

Şekil 3.5 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için hidrokinon (8 g, 72,65 mmol) ve 1-bromheptan (45,70 mL, 290,61 mmol) kullanılıp, yukardaki aynı yöntem (3.3.1) uygulanarak beyaz renkli, kristalik yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %83; en 53-56 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 294 nm; FTIR (ATR): 3081, 3044, 2954 (C-H, aromatik halka), 2938, 2916, 2872, 2850 (C-H, alifatik, alkan), 1509, 1468 (C=C, C-C, aromatik halka), 1455, 1416 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1380 (-CH₃, alifatik, alkan), 1207, 1033 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.89-0.93 (t, J =6.4 Hz, 2(CH₃-), 6H) 1.33-1.79 (m, 10(-CH₂-), 20H), 3.89-3.92 (t, J =6.4 Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 6.83 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (2(CH₃-), 2C), 22.6 (2(-CH₂-), 2C), 26.1 (2(-CH₂-), 2C), 29.1 (2(-CH₂-), 2C), 29.4 (2(-CH₂-), 2C), 31.8 (2(-CH₂-), 2C), 68.7 (2(-CH₂-O-), 2C), 115.4 (4(=CH-), aromatik, 4C), 153.2 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 307 ([M+1]⁺, 100), 57 (33), 65 (10), 93 (6), 111 (100), 209 (8), 307 (16); Anal. Hesap C₂₀H₃₄O₂: C, 78.38, H, 11.18. Bulunan: C, 77.63, H, 11.15.

3.3.5 1,4-Bis(Oktoksi)Benzen'in Sentezi (BOB, 6)



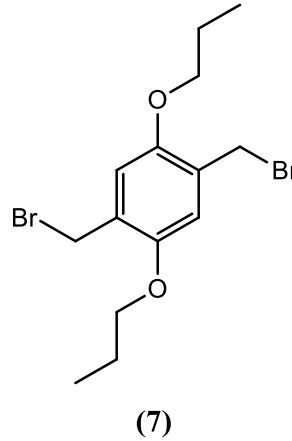
(6)

Şekil 3.6 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için hidrokinon (7,5 g, 68,11 mmol) ve 1-bromoktan (47,40 mL, 272,45 mmol) kullanılıp, yukardaki aynı yöntem (3.3.1) uygulanarak beyaz renkli, kristalik yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %80,6; en 49-51 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 294 nm; FTIR (ATR): 3080, 3045, 2955 (C-H, aromatik halka), 2937, 2917, 2871, 2851 (C-H, alifatik, alkan), 1508, 1467 (C=C, C-C, aromatik halka), 1456, 1417 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1393, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1208, 1034 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88-0.91 (t, $J=6.4$ Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.29-1.78 (m, 12(-CH₂-), 24H), 3.89-3.92 (t, $J=6.4$ Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 6.83 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (2(CH₃-), 2C), 22.7 (2(-CH₂-), 2C), 26.1 (2(-CH₂-), 2C), 29.3 (4(-CH₂-), 4C), 29.4 (2(-CH₂-), 2C), 31.8 (2(-CH₂-), 2C), 68.7 (2(-CH₂-O-), 2C), 115.4 (4(=CH-), aromatik, 4C), 153.2 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 335 ([M+1]⁺, 100), 57 (45), 65 (29), 71 (19), 111 (100), 223 (16), 335 (27); Anal. Hesap C₂₂H₃₈O₂: C, 78.99, H, 11.45. Bulunan: C, 78.78, H, 11.30.

3.3.6 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Propoksi)Benzen'in Sentezi (BBrPrB, 7)

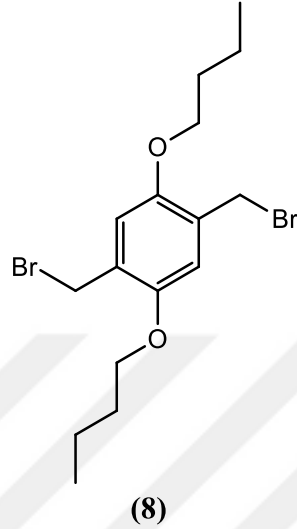


Şekil 3.7 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Magnetik karıştırıcı üzerine konulan 500 mL'lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 1,4-bis(propoksi)benzen (10 g, 50,47 mmol) ve paraformaldehit (7,5791 g, 252,4 mmol) konulup üzerine asetik asit (100 mL) eklendi. Hazırlanan bu karışıma asetik asit içine konulmuş olan % 30'luk hidrobromik asit (25,1379 mL, 126,2 mmol) yavaşça damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım 70 °C ye ısıtıldı. Reaksiyon 70 °C de 4 saat boyunca devam ettirildi. TLC ile reaksiyon takip edildi. Karışımın renginin açık sarıya döndüğü görüldü. Reaksiyon karışımı yağ banyosundan çıkarılarak soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma kloroform eklenerek seyreltildi. Daha sonra karışım saf su (2x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik kısım sodyum bikarbonat (50 mL) ile ekstrakte edildi ve organik kısımdan rotari evaporator ile kloroform uzaklaştırıldı. Geriye kalan beyaz renkli katı maddenin saflaştırılması için n-hekzanda kristallendirme yapıldı. Verim % 45; en 93-96 °C; UV-Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$: 324 nm; FTIR (ATR): 3075, 3035, 2956 (C-H, aromatik halka), 2937, 2918, 2867, 2852 (C-H, alifatik, alkan), 1508, 1468 (C=C, C-C, aromatik halka), 1456, 1412 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1209, 1034 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 687 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.06-1.09 (t, $J=7.2$ Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.80-1.89 (m, 2(-CH₂-), 4H), 3.94-3.97 (t, $J=6$ Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 4.54 (s, 2(-CH₂-Br), 4H), 6.86 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.7 (2(CH₃-), 2C), 22.8 (2(-CH₂-), 2C), 28.8 (2(-CH₂-Br), 2C), 70.5 (2(-CH₂-O-), 2C), 114.7 (2(=CH-), aromatik, 2C), 127.6 (2(=C-), aromatik, 2C), 150.7 (2(=C-O-

), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 381 ($[M+1]^+$, 100), 72 (31), 99 (100), 137 (62), 167 (44), 251 (44), 381 (88); Anal. Hesap $C_{14}H_{20}O_2Br_2$: C, 44.24, H, 5.30. Bulunan: C, 45.43, H, 5.34.

3.3.7 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Bütoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBBB, 8)

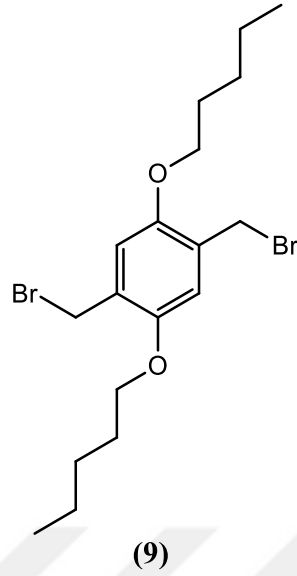


Şekil 3.8 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomer sentezi için 1,4-bis(bütoksi)benzen (10 g, 44,6 mmol) ve % 30'luk hidrobromikasit (22,23 mL, 111,6 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim % 52; en 103-105 °C; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max} : 324 nm; FTIR (ATR): 3076, 3034, 2955 (C-H, aromatik halka), 2938, 2917, 2866, 2851 (C-H, alifatik, alkan), 1507, 1468 (C=C, C-C, aromatik halka), 1455, 1412 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1395, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1207, 1034 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 688 (C-Br, alifatik, alkan); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0.97-1.00 (t, $J=6.8$ Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.52-1.79 (m, 4(-CH₂-), 8H), 4.00-3.97 (t, $J=5.8$ Hz 2(-CH₂-O-), 4H), 4.54 (s, 2(-CH₂-Br), 4H), 6.87 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13.9 (2(CH₃-), 2C), 19.3 (2(-CH₂-), 2C), 28.8 (2(-CH₂-Br), 2C), 31.4 (2(-CH₂-), 2C), 68.7 (2(-CH₂-O-), 2C), 114.7 (2(=CH-), aromatik, 2C), 127.5 (2(=C-), aromatik, 2C), 150.7 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 409 ($[M+1]^+$, 100), 57 (40), 72 (40), 99 (88), 107 (44), 135 (28), 409 (100); Anal. Hesap $C_{16}H_{24}O_2Br_2$: C, 47.08, H, 5.93. Bulunan: C, 49.04, H, 5.97.

3.3.8 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Pentoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBPenB, 9)

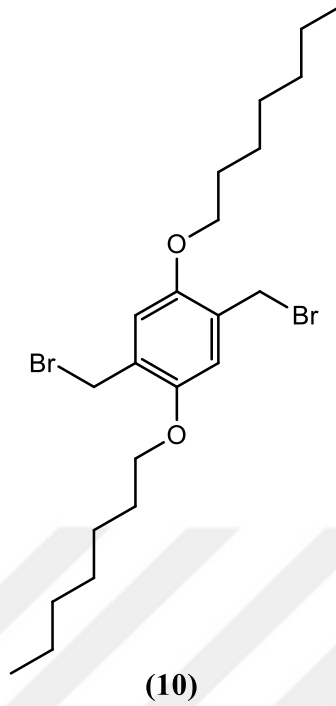


Şekil 3.9 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomer sentezi için 1,4-bis(pentoksi)benzen (12 g, 48 mmol) ve % 30'luk hidrobromikasit (23,9 mL, 120 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim % 61; en 82-85 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 326 nm; FTIR (ATR): 3074, 3033, 2955 (C-H, aromatik halka), 2936, 2918, 2868, 2850 (C-H, alifatik, alkan), 1509, 1466 (C=C, C-C, aromatik halka), 1457, 1410 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1393, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1209, 1032 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 689 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.93-0.96 (t, $J=7.0$ Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.38-1.84 (m, 6(-CH₂-), 12H), 3.97-4.00 (t, $J=6.4$ Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 4.53 (s, 2(-CH₂-Br), 4H), 6.86 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1 (2(CH₃-), 2C), 22.4 (2(-CH₂-), 2C), 28.3 (2(-CH₂-), 2C), 28.8 (2(-CH₂-Br), 2C), 29.0 (2(-CH₂-), 2C), 69.0 (2(-CH₂-O-), 2C), 114.7 (2(=CH-), aromatik, 2C), 127.5 (2(=C-), aromatik, 2C), 150.7 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 437 ([M+1]⁺, 100), 57 (41), 99 (100), 107 (58), 135 (50), 137 (41), 437 (75); Anal. Hesap C₁₈H₂₈O₂Br₂: C, 49.56, H, 6.47. Bulunan: C, 51.38, H, 6.52.

3.3.9 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Heptoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBHB, 10)



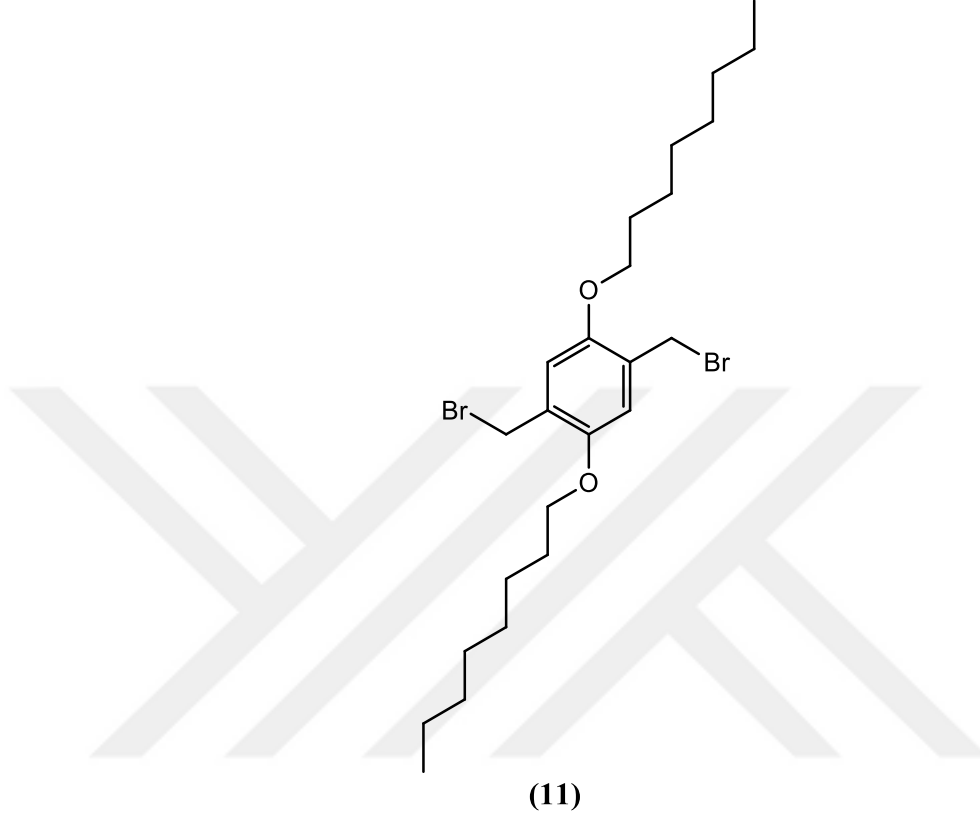
Şekil 3.10 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomer sentezi için 1,4-bis(heptoksi)benzen (12 g, 39,2 mmol) ve % 30'luk hidrobromikasit (19,52 mL, 97,97 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim % 65; en 83-86 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 328 nm; FTIR (ATR): 3076, 3033, 2957 (C-H, aromatik halka), 2938, 2916, 2868, 2852 (C-H, alifatik, alkan), 1509, 1468 (C=C, C-C, aromatik halka), 1455, 1412 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1393, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1207, 1033 (C-O-C, asimetric ve simetric), 687 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.87-0.90 (t, J =6.4 Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.32-1.85 (m, 10(-CH₂-), 20H), 3.97-3.99 (t, J =6.2 Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 4.53 (s, 2(-CH₂-Br), 4H), 6.85 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (2(CH₃-), 2C), 22.6 (2(-CH₂-), 2C), 28.7 (2(-CH₂-), 2C), 29.1 (2(-CH₂-Br), 2C), 29.4 (4(-CH₂-), 4C), 31.8 (2(-CH₂-), 2C), 69.1 (2(-CH₂-O-), 2C), 114.7 (2(=CH-), aromatik, 2C), 127.6 (2(=C-), aromatik, 2C), 150.7 (2(=C-O-), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 493 ([M+1]⁺, 100), 57 (100), 99 (90), 107 (60), 149 (60),

327 (50), 493 (50); Anal. Hesap $C_{22}H_{36}O_2Br_2$: C, 53.67, H, 7.37. Bulunan: C, 54.98, H, 7.39.

3.3.10 1,4-Bis(Brommetil)-2,5-Bis(Oktoksi)Benzen'in Sentezi (BBrBOB, 11)



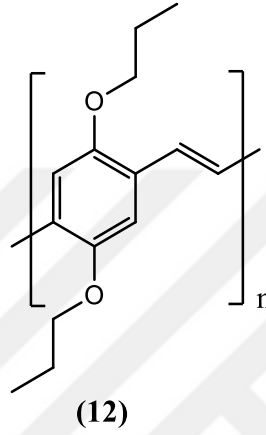
Şekil 3.11 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomer sentezi için 1,4-bis(oktoksi)benzen (12 g, 35,9 mmol) ve % 30'luk hidrobromikasit (17,89 mL, 89,8 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim % 71; en 76-78 °C; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max} : 328 nm; FTIR (ATR): 3075, 3034, 2956 (C-H, aromatik halka), 2937, 2917, 2867, 2851 (C-H, alifatik, alkan), 1508, 1467 (C=C, C-C, aromatik halka), 1456, 1411 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1382 (-CH₃, alifatik, alkan), 1208, 1034 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 688 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0.87-0.91 (t, $J=6.8$ Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.29-1.84 (m, 12(-CH₂-), 24H), 3.97-3.99 (t, $J=6.4$ Hz, 2(-CH₂-O-), 4H), 4.53 (s, 2(-CH₂-Br), 4H), 6.85 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ

(ppm): 14.1 (2(CH₃–), 2C), 22.7 (2(–CH₂–), 2C), 26.1 (2(–CH₂–), 2C), 28.8 (2(–CH₂–Br), 2C), 29.2 (4(–CH₂–), 4C), 29.3 (2(–CH₂–), 2C), 31.8 (2(–CH₂–), 2C), 69.0 (2(–CH₂–O–), 2C), 114.7 (2(=CH–), aromatik, 2C), 127.5 (2(=C–), aromatik, 2C), 150.7 (2(=C–O–), aromatik, 2C); MS (EI) m/z 520 ([M]⁺, 100), 41 (25), 45 (75), 267 (7), 474 (100), 519 (13), 520 (16); Anal. Hesap C₂₄H₄₀O₂Br₂: C, 55.39, H, 7.75. Bulunan: C, 57.82, H, 7.97.

3.3.11 Poli[2,5-Bis(Propoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-Pr, 12)

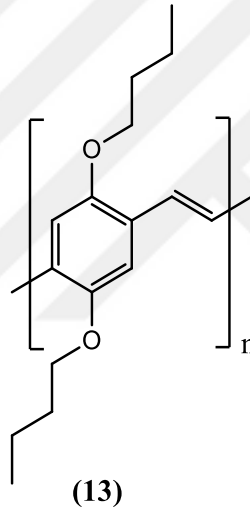


Şekil 3.12 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan üç boyunlu 500 mL'lik bir reaksiyon balonuna 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (1,25 g, 3,25 mmol) konuldu. Reaksiyon balonu üç defa azot gazı ile doldurulup boşaltıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna suyu uzaklaştırılmış tetrahidrofuran (230 mL) eklenip monomerin çözülmesi sağlandı ve çözelti 0 °C ye ayarlanmış buz banyosunda 30 dakika bekletildi. Potasyum-*tert*-butanolat (1,45 g, 13,00 mmol) çözeltisi, potasyum-*tert*-butanolat'ın THF (13 mL) içinde çözülmesiyle hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti bir şırıngayla, hızla karıştırılan monomer çözeltisine septum yardımıyla enjekte edilip polimerleşme tepkimesi başlatıldı. Tepkime başlatıldıktan hemen sonra çözelti portakal sarısı rengini aldı ve bir kaç dakika içinde çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Reaksiyon 20 saat süreyle oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon sonunda tepkime karışımı bir behere alındı ve yavaşça damlatılan metanol ile polimer çöktürüldü. Elde edilen polimer reaksiyon karışımından süzüldü ve bir gece boyunca vakum altında kurutuldu. Verim %37; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 472 nm; FTIR (ATR): 3088, 3056, 2952 (C-H, aromatik halka), 2920, 2864, 2849, 2737 (C-H, alifatik, alkan), 1506,

1466 (C=C, C-C, aromatik halka), 1455, 1421 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1386, 1353 (-CH₃, alifatik, alkan), 1203, 1034 (C-O-C, asimetric ve simetric), 962 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.11-1.14 (t, *J*=7.2 Hz, 2(CH₃-, 6H), 1.53-1.59 (m, 2(-CH₂-), 4H), 3.98-4.08 (m, 2(-CH₂-O-), 4H), 5.68 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.17 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.51 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.8 (2(CH₃-), 2C), 22.9 (2(-CH₂-), 2C), 71.2 (2(-CH₂-O-), 2C), 110.9 (2(=CH-), aromatik, 2C), 114.6 (2(-C=), aromatik, 2C), 123.4 ((=C-), terminal, vinilik, 1C), 127.6 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 151.1 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₁₄H₁₈O₂: C, 77.03, H, 8.31. Bulunan: C, 65.12, H, 6.99.

3.3.12 Poli[2,5-Bis(Bütoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-B, 13)



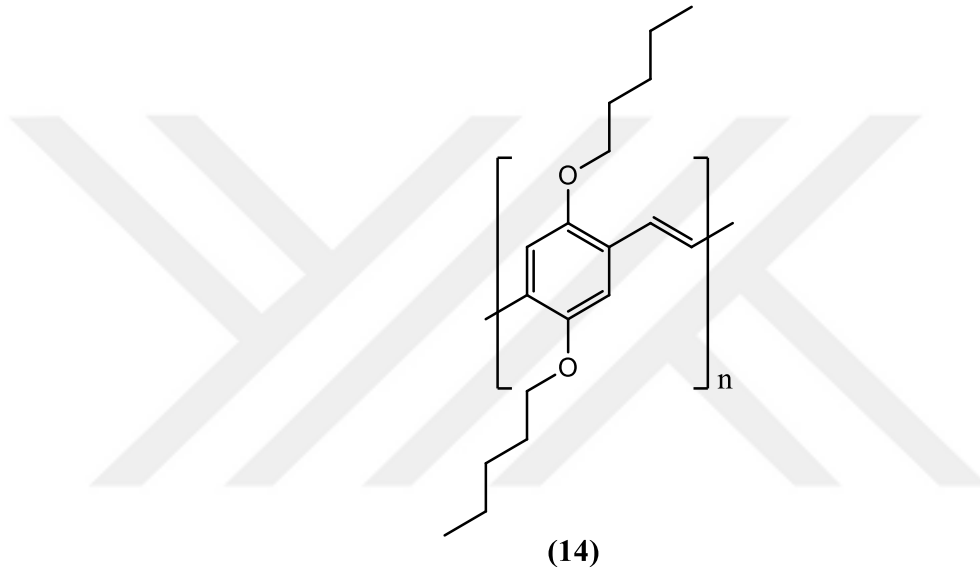
Şekil 3.13 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimer sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen (1,5 g, 3,65 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,64 g, 14,63 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %43; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 474 nm; FTIR (ATR): 3088, 3054, 2951 (C-H, aromatik halka), 2918, 2864, 2847, 2736 (C-H, alifatik, alkan), 1507, 1465 (C=C, C-C, aromatik halka), 1453, 1420 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1386, 1353 (-CH₃, alifatik, alkan), 1203, 1034 (C-O-C, asimetric ve simetric), 965 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88-0.92 (t, *J*=7.0 Hz, 2(CH₃-, 6H),

1.52-2.11 (m, 4(-CH₂-), 8H), 4.09-4.13 (m, 2(-CH₂-O-), 4H), 5.68 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.18 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.31 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.3 (2(CH₃-), 2C), 22.0 (2(-CH₂-), 2C), 28.9 (2(-CH₂-), 2C), 70.0 (2(-CH₂-O-), 2C), 110.9 (2(=CH-), aromatik, 2C), 114.6 (2(-C=), aromatik, 2C), 123.4 ((=C-), terminal, vinilik, 1C), 127.6 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 151.1 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₁₆H₂₂O₂: C, 78.01, H, 9.00. Bulunan: C, 76.49, H, 8.88.

3.3.13 Poli[2,5-Bis(Pentoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-Pen, 14)



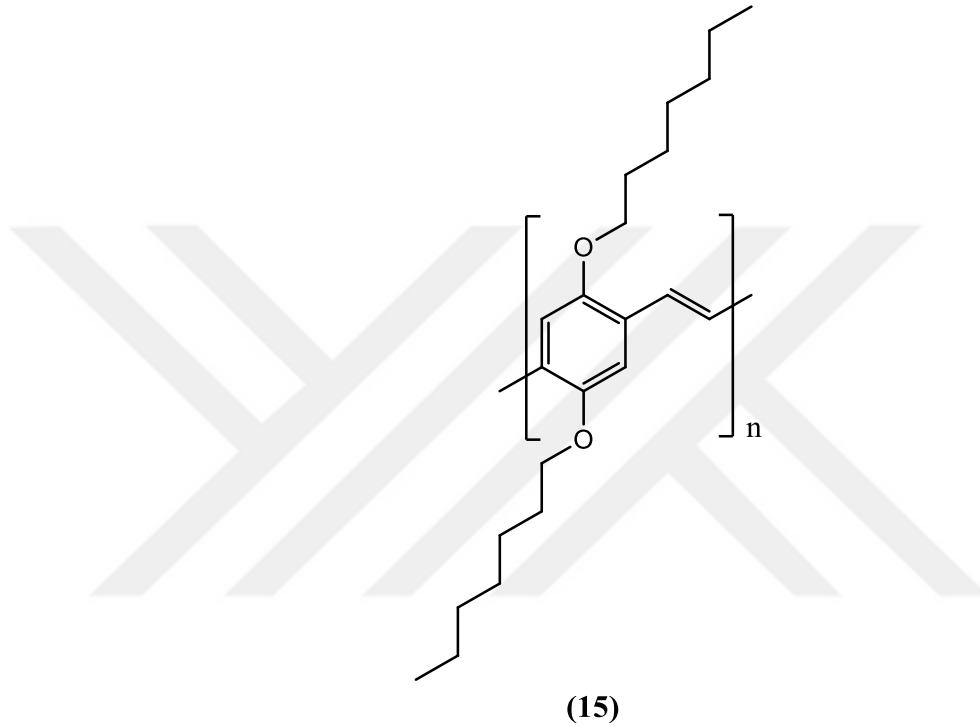
Şekil 3.14 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimer sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen (1,25 g, 2,87 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,29 g, 11,48 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %48; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 478 nm; FTIR (ATR): 3087, 3054, 2950 (C-H, aromatik halka), 2920, 2862, 2850, 2735 (C-H, alifatik, alkan), 1507, 1463 (C=C, C-C, aromatik halka), 1453, 1422 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1389, 1351 (-CH₃, alifatik, alkan), 1204, 1035 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 966 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.90-0.96 (m, 2(CH₃-), 6H), 1.41-1.93 (m, 6(-CH₂-), 12H), 4.01-4.13 (m, 2(-CH₂-O-), 4H), 5.66 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.18 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.50 (s, (-CH=C-), internal, vinilik,

^1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1 (2(CH_3 -), 2C), 22.5 (2($-\text{CH}_2$ -), 2C), 28.5 (2($-\text{CH}_2$ -), 2C), 29.2 (2($-\text{CH}_2$ -), 2C), 69.5 (2($-\text{CH}_2$ -O-), 2C), 110.5 (2($=\text{CH}$ -), aromatik, 2C), 113.6 (2($=\text{C}$ -), aromatik, 2C), 121.1 ($(=\text{C}-)$, terminal, vinilik, 1C), 127.1 ($(=\text{C}=)$, internal, vinilik, 1C), 150.9 (2($=\text{C}$ -O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C, 78.79, H, 9.55. Bulunan: C, 76.24, H, 9.26.

3.3.14 Poli[2,5-Bis(Heptoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-H, 15)



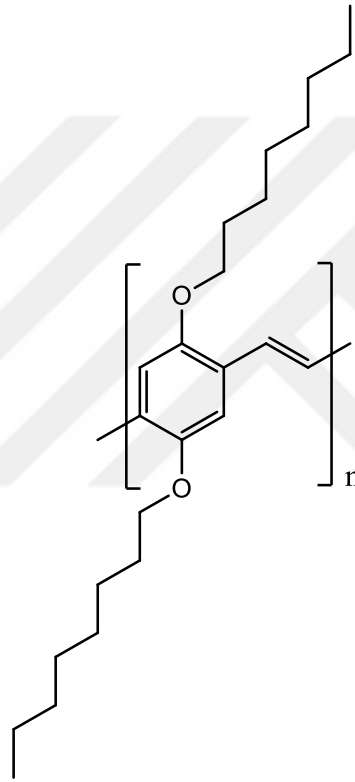
Şekil 3.15 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimer sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen (1,25 g, 2,54 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,14 g, 10,16 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %58; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 482 nm; FTIR (ATR): 3089, 3056, 2952 (C-H, aromatik halka), 2918, 2863, 2848, 2737 (C-H, alifatik, alkan), 1505, 1466 (C=C, C-C, aromatik halka), 1455, 1421 ($-\text{CH}_2$ -, alifatik, alkan), 1388, 1352 ($-\text{CH}_3$, alifatik, alkan), 1203, 1034 (C-O-C, asimetric ve simetric), 965 (trans- $\text{HC}=\text{CH}$ -, alifatik, alken); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.87-0.94 (m, 2(CH_3 -), 6H), 1.32-1.92 (m, 10($-\text{CH}_2$ -), 20H), 4.04-4.15 (m, 2($-\text{CH}_2$ -O-), 4H), 5.68 (s, ($-\text{C}=\text{CH}$ -),

terminal, vinilik, 1H), 7.19 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.52 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.4 (2(CH₃-), 2C), 22.4 (2(-CH₂-), 2C), 27.3 (2(-CH₂-), 2C), 30.3 (2(-CH₂-)₂, 4C), 32.1 (2(-CH₂-), 2C), 69.6 (2(-CH₂-O-), 2C), 110.3 (2(=CH-), aromatik, 2C), 113.4 (2(-C=), aromatik, 2C), 121.0 ((=C-), terminal, vinilik, 1C), 127.1 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 150.4 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₂₂H₃₄O₂: C, 79.95, H, 10.37. Bulunan: C, 78.50, H, 10.16.

3.3.15 Poli[2,5-Bis(Oktoksi)-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-S-O, 16)



(16)

Şekil 3.16 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

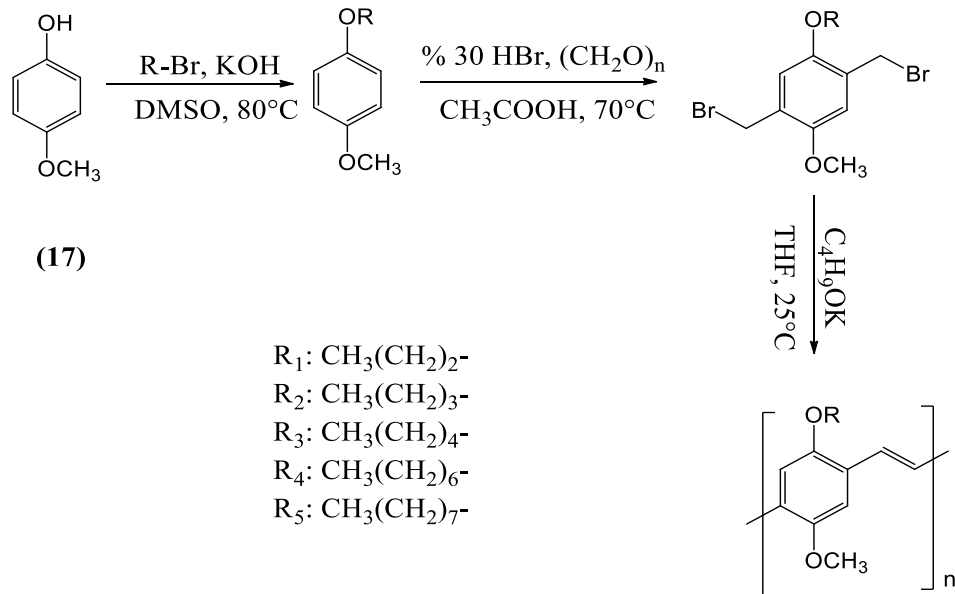
Bu polimer sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (1,5 g, 2,87 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,29 g, 11,48 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.3.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %69; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 488 nm; FTIR (ATR): 3088, 3055, 2951 (C-H, aromatik halka), 2919, 2864, 2849, 2736 (C-H, alifatik, alkan), 1506, 1465 (C=C, C-

C, aromatik halka), 1454, 1420 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1387, 1353 (-CH₃, alifatik, alkan), 1202, 1033 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 964 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 0.84-0.87 (t, *J*=6.4 Hz, 2(CH₃-), 6H), 1.26-1.79 (m, 12(-CH₂-), 24H), 3.99-4.08 (m, 2(-CH₂-O-), 4H), 5.65 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 6.98 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.49 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.5 (2(CH₃-), 2C), 22.3 (2(-CH₂-), 2C), 27.4 (2(-CH₂-), 2C), 30.3 (2(-CH₂-)₃, 6C), 32.2 (2(-CH₂-), 2C), 70.5 (2(-CH₂-O-), 2C), 110.2 (2(=CH-), aromatik, 2C), 113.3 (2(-C=), aromatik, 2C), 121.0 ((=C-), terminal, vinilik, 1C), 127.0 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 150.1 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₂₄H₃₈O₂: C, 80.39, H, 10.68. Bulunan: C, 78.78, H, 10.53.

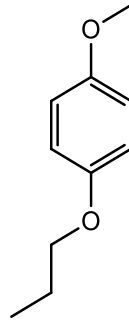
3.4 Asimetrik PPV Türevleri Hazırlamak İçin Yapılan Sentezler

Asimetrik PPV türevlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak 4-metoksi fenol kullanılarak Williamson eter sentezi ile monomerlerin sentezi için gerekli olan eter bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen ara ürünler kullanılarak, Blanc reaksiyonu yöntemiyle polimer sentezi için hedeflenen monomerler sentezlenmiştir. Son adımda ise elde edilen monomerlerden modifiye edilmiş Gilch polimerleşmesiyle asimetrik PPV türevleri elde edilmiştir. Şekil 3.17 de bu basamakların genel reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.17 Asimetrik PPV türevleri sentezinin genel şeması

3.4.1 1-Propoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MPrB, 18)



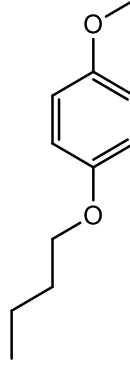
(18)

Şekil 3.18 1-Propoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı

Magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan 500 mL lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 4-metoksifenol (12 g, 96 mmol) tartılıp konuldu ve üzerine DMSO (150 mL) eklenip çözüldü. Bu çözeltinin üzerine KOH (48,81 g, 864 mmol) tartılıp eklendi ve bu karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon balonundaki bu karışıma 1-brompropan (35,23 mL, 384 mmol) eklendi. Bu karışım yağ banyosunda bir gece boyunca 80 °C sıcaklıkta, azot atmosferi altında karıştırılarak ısıtıldı. TLC ile reaksiyon takip edildi. Reaksiyon karışımı ısıtma ve karıştırma işlemlerinden sonra soğumaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra üzerine saf su (150 mL) eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Daha sonra etil asetat (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik ektrat sırasıyla saf su ve brine çözeltisi ile yıkandı. Bütün bu işlemlerden sonra etil asetat organik ekstrattan rotari evaporatör ile uzaklaştırıldı. Geriye ham madde olarak sarı renkli sıvı madde kaldı. Verim %72; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 292 nm; FTIR (ATR): 3087, 3042, 3010, 2953 (C-H, aromatik halka), 2933, 2922, 2872, 2853 (C-H, alifatik, alkan), 1640, 1509, 1464 (C=C, C-C, aromatik halka), 1439, 1414 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1225, 1033 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.04-1.08 (t, $J=7.0$ Hz, (CH₃-), 3H), 1.78-1.81 (m, (-CH₂-), 2H), 3.74 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.84-3.87 (t, $J=6.2$ Hz, (-CH₂-O-), 2H), 6.85 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.5 ((CH₃-), 1C), 22.8 ((-CH₂-), 1C), 55.4 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 69.9 ((-CH₂-O-), 1C), 114.5 (2(=CH-), aromatik, 2C), 115.3 (2(=CH-), aromatik, 2C), 153.4 ((=C-O-CH₂-), aromatik, 1C), 153.8 ((=C-O-CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 167 ([M+1]⁺, 100), 59 (41), 81 (24), 109

(35), 125 (35), 151 (41), 167 (100); Anal. Hesap $C_{10}H_{14}O_2$: C, 72.26, H, 8.49. Bulunan: C, 59.77, H, 6.75.

3.4.2 1-Bütoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MBB, 19)



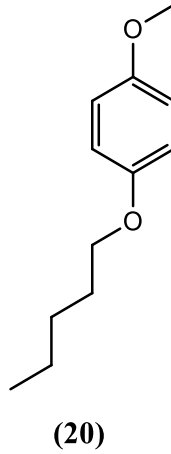
(19)

Şekil 3.19 1-Bütoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için 4-metoksifenol (12 g, 96 mmol) ve 1-brombütan (41,71 mL, 384 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.1) uygulanarak sarı renkli sıvı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %68; UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max} : 292 nm; FTIR (ATR): 3088, 3041, 3009, 2954 (C-H, aromatik halka), 2934, 2921, 2872, 2853 (C-H, alifatik, alkan), 1642, 1508, 1465 (C=C, C-C, aromatik halka), 1441, 1412 ($-CH_2-$, alifatik, alkan), 1393, 1384 ($-CH_3$, alifatik, alkan), 1225, 1034 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.00-1.04 (t, $J=7.2$ Hz, (CH_3-), 3H), 1.45-1.77 (m, 2($-CH_2-$), 4H), 3.74 (s, (CH_3-O-), metoksi, 3H), 3.88-3.91 (t, $J=6.2$ Hz, ($-CH_2-O-$), 2H), 6.85 (s, 4($=CH-$), aromatik, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13.9 ((CH_3-), 1C), 19.3 (($-CH_2-$), 1C), 31.6 (($-CH_2-$), 1C), 55.3 ((CH_3-O-), metoksi, 1C), 68.1 (($-CH_2-O-$), 1C), 114.5 (2($=CH-$), aromatik, 2C), 115.3 (2($=CH-$), aromatik, 2C), 153.4 (($=C-O-CH_2-$), aromatik, 1C), 153.8 (($=C-O-CH_3$), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 181 ($[M+1]^+$, 100), 73 (19), 77 (29), 107 (100), 137 (16), 166 (16), 181 (87); Anal. Hesap $C_{11}H_{16}O_2$: C, 73.30, H, 8.95. Bulunan: C, 70.14, H, 8.30.

3.4.3 1-Pentoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MPenB, 20)

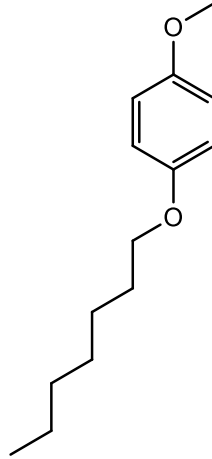


Şekil 3.20 1-Pentoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için 4-metoksifenol (10 g, 80,55 mmol) ve 1-brompentan (40 mL, 322,21 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.1) uygulanarak sarı renkli sıvı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %65; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 292 nm; FTIR (ATR): 3086, 3041, 3008, 2952 (C-H, aromatik halka), 2934, 2919, 2870, 2856 (C-H, alifatik, alkan), 1642, 1509, 1463 (C=C, C-C, aromatik halka), 1439, 1413 ($-\text{CH}_2-$, alifatik, alkan), 1392, 1383 ($-\text{CH}_3$, alifatik, alkan), 1226, 1031 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.91-0.94 (t, $J=7.2$ Hz, (CH_3-), 3H), 1.34-1.83 (m, 3($-\text{CH}_2-$), 6H), 3.74 (s, ($\text{CH}_3-\text{O}-$), metoksi, 3H), 3.87-3.90 (t, $J=6$ Hz, ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2H), 6.82 (s, 4($=\text{CH}-$), aromatik, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.9 ((CH_3-), 1C), 22.5 ($-\text{CH}_2-$), 1C), 28.3 ($-\text{CH}_2-$), 1C), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 1C), 55.4 (($\text{CH}_3-\text{O}-$), metoksi, 1C), 68.5 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1C), 114.5 (2($=\text{CH}-$), aromatik, 2C), 115.3 (2($=\text{CH}-$), aromatik, 2C), 153.4 (($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$), aromatik, 1C), 153.7 (($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 195 ($[\text{M}+1]^+$, 100), 45 (48), 57 (100), 110 (33), 125 (61), 163 (33), 195 (15); Anal. Hesap $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 74.10, H, 9.34. Bulunan: C, 62.79, H, 7.74.

3.4.4 1-Heptoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MHB, 21)



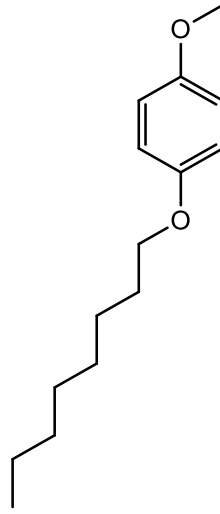
(21)

Şekil 3.21 1-Heptoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için 4-metoksifenol (10 g, 80,55 mmol) ve 1-bromheptan (50,67 mL, 322,21 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.1) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %70; en 34-35 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 294 nm; FTIR (ATR): 3089, 3043, 3010, 2954 (C-H, aromatik halka), 2932, 2921, 2873, 2854 (C-H, alifatik, alkan), 1641, 1509, 1463 (C=C, C-C, aromatik halka), 1441, 1415 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1393, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1227, 1034 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.91-0.94 (t, $J=7.2$, (CH₃-), 3H), 1.34-1.78 (m, 5(-CH₂-), 10H), 3.78 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.91-3.94 (t, $J=5.8$, (-CH₂-O-), 2H), 6.86 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 ((CH₃-), 1C), 22.6 ((-CH₂-), 1C), 26.1 ((-CH₂-), 1C), 29.1 ((-CH₂-), 1C), 29.4 ((-CH₂-), 1C), 31.8 ((-CH₂-), 1C), 55.7 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 68.7 ((-CH₂-O-), 1C), 114.6 (2(=CH-), aromatik, 2C), 115.5 (2(=CH-), aromatik, 2C), 153.4 ((=C-O-CH₂-), aromatik, 1C), 153.7 ((=C-O-CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 223 ([M+1]⁺, 100), 57 (62), 65 (37), 125 (68), 149 (100), 177 (25), 223 (56); Anal. Hesap C₁₄H₂₂O₂: C, 75.63, H, 9.97. Bulunan: C, 80.57, H, 10.20.

3.4.5 1-Oktoksi-4-Metoksi Benzen'in Sentezi (MOB, 22)



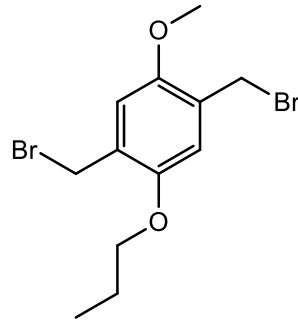
(22)

Şekil 3.22 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu bileşiğin sentezi için 4-metoksifenol (10 g, 80,55 mmol) ve 1-bromoktan (56,06 mL, 322,21 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.1) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %75; en 29-31 °C; UV-Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$: 294 nm; FTIR (ATR): 3088, 3042, 3009, 2953 (C-H, aromatik halka), 2933, 2920, 2872, 2855 (C-H, alifatik, alkan), 1640, 1508, 1464 (C=C, C-C, aromatik halka), 1440, 1414 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1382 (-CH₃, alifatik, alkan), 1228, 1033 (C-O-C, asimetrik ve simetrik); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.93-0.96 (t, J =7.4, (CH₃-), 3H), 1.21-1.87 (m, 6(-CH₂-), 12H), 3.76 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.89-3.92 (t, J =6.0, (-CH₂-O-), 2H), 6.85 (s, 4(=CH-), aromatik, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 ((CH₃-), 1C), 22.8 ((-CH₂-), 1C), 26.2 ((-CH₂-), 1C), 26.4 ((-CH₂-), 1C), 29.4 ((-CH₂-), 1C), 29.5 ((-CH₂-), 1C), 31.9 ((-CH₂-), 1C), 55.4 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 68.5 ((-CH₂-O-), 1C), 114.5 (2(=CH-), aromatik, 2C), 115.3 (2(=CH-), aromatik, 2C), 153.4 ((=C-O-CH₂-), aromatik, 1C), 153.8 ((=C-O-CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 237 ([M+1]⁺, 100), 57 (53), 79 (27), 107 (100), 149 (20), 181 (27), 237 (60); Anal. Hesap C₁₅H₂₄O₂: C, 76.23, H, 10.24. Bulunan: C, 78.44, H, 10.74.

3.4.6 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Propoksi Benzen'in Sentezi (BBrMPrB, 23)



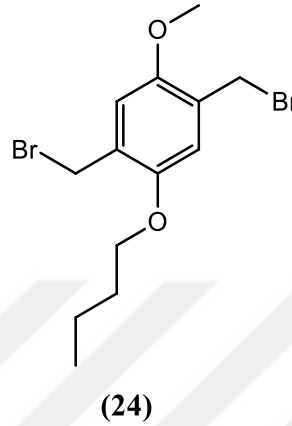
(23)

Şekil 3.23 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in kimyasal yapısı

Magnetik karıştırıcı üzerine konulan 500 mL lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 1-propoksi-4-metoksi benzen (10 g, 60,2 mmol) ve paraformaldehit (9,0375 g, 301 mmol) konulup üzerine asetik asit (100 mL) eklendi. Hazırlanan bu karışıma asetik asit içine konulmuş olan %30'luk hidrobromik asit (35,97 mL, 180,6 mmol) yavaşça damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım 70 °C ye ısıtıldı. Bu işlem 4 saat boyunca devam ettirildi. Reaksiyon karışımı yağ banyosundan çıkarılarak soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma kloroform eklenerek seyreltildi. Daha sonra karışım saf su (2x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik kısım sodyum bikarbonat ile ekstrakte edildi ve organik kısımdan rotari evaporator ile kloroform uzaklaştırıldı. Geriye kalan maddenin saflaştırılması için n-hekzanda kristallendirme yapıldı. Kristallendirme işlemi sonucunda beyaz renkli katı bir madde elde edildi. Verim %74; en 99-101 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max} : 322 nm; FTIR (ATR): 3094, 3013, 3050, 2955 (C-H, aromatik halka), 2936, 2925, 2872, 2852 (C-H, alifatik, alkan), 1510, 1462 (C=C, C-C, aromatik halka), 1449, 1432, 1408 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1382 (-CH₃, alifatik, alkan), 1205, 1023 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 676 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.00-1.04 (t, $J=7.4$ Hz, (CH₃-), 3H), 1.78-1.84 (m, (-CH₂-), 2H), 3.80 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.92-3.95 (t, $J=6.0$ Hz, (-CH₂-O-), 2H), 4.49 (s, 2(-CH₂-Br), 4H), 6.81 (s, (=CH-), aromatik, 1H), 6.86 (s, (=CH-), aromatik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.7 ((CH₃-), 1C), 22.7 ((-CH₂-), 1C), 28.7 (2(-CH₂-Br), 2C), 56.3 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 70.6 ((-CH₂-O-), 1C), 113.8 ((=CH-), aromatik, 1C), 114.8

((=CH-), aromatik, 1C), 127.4 ((=C-), aromatik, 1C), 127.6 ((=C-), aromatik, 1C), 150.8 ((=C-O-CH₂-), aromatik, 1C), 151.2 ((=C-O-CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 353 ([M+1]⁺, 100), 72 (60), 91 (50), 99 (35), 151 (30), 295 (30), 353 (100); Anal. Hesap C₁₂H₁₆O₂Br₂: C, 40.94, H, 4.58. Bulunan: C, 42.72, H, 4.65.

3.4.7 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Bütoksi Benzen'in Sentezi (BBrMBB, 24)



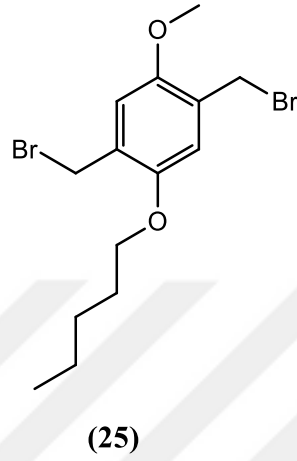
Şekil 3.24 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomerin sentezi için 1-bütoksi-4-metoksi benzen (10 g, 55,6 mmol) ve %30'luk hidrobromik asit (33,2 mL, 166,7 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %78; en 97-100 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 322 nm; FTIR (ATR): 3094, 3014, 3050, 2956 (C-H, aromatik halka), 2937, 2924, 2873, 2852 (C-H, alifatik, alkan), 1512, 1462 (C=C, C-C, aromatik halka), 1448, 1433, 1408 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1383 (-CH₃, alifatik, alkan), 1204, 1024 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 677 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.96-0.99 (t, J=7.2 Hz, (CH₃-), 3H), 1.50-1.83 (m, 2(-CH₂-), 4H), 3.87 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.97-3.99 (t, J=6.0 Hz, (-CH₂-O-), 2H), 4.53 (s, (-CH₂-Br), 2H), 4.54 (s, (-CH₂-Br), 2H), 6.85 (s, (=CH-), aromatik, 1H), 6.88 (s, (=CH-), aromatik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9 ((CH₃-), 1C), 19.3 ((-CH₂-), 1C), 28.6 ((-CH₂-Br), 1C), 28.7 ((-CH₂-Br), 1C), 31.4 ((-CH₂-), 1C), 56.3 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 68.8 ((-CH₂-O-), 1C), 113.8 ((=CH-), aromatik, 1C), 114.8 ((=CH-), aromatik, 1C), 127.4 ((=C-), aromatik, 1C), 127.6 ((=C-), aromatik, 1C), 150.8 ((=C-O-CH₂-),

aromatik, 1C), 151.1 ((=C–O–CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 367 ([M+1]⁺, 100), 57 (75), 72 (66), 99 (83), 149 (50), 237 (75), 367 (100); Anal. Hesap C₁₃H₁₈O₂Br₂: C, 42.65, H, 4.96. Bulunan: C, 44.97, H, 5.

3.4.8 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Pentoksi Benzen'in Sentezi (BBrMPenB, 25)



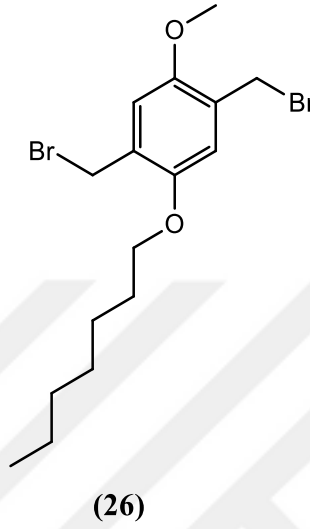
Şekil 3.25 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomerin sentezi için 1-pentoksi-4-metoksi benzen (10 g, 50,4 mmol) ve %30'luk hidrobromik asit (30,17 mL, 151,4 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %75; en 101-103 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 322 nm; FTIR (ATR): 3092, 3012, 3047, 2957 (C–H, aromatik halka), 2937, 2925, 2874, 2850 (C–H, alifatik, alkan), 1509, 1460 (C=C, C–C, aromatik halka), 1445, 1430, 1406 (–CH₂–, alifatik, alkan), 1395, 1381 (–CH₃, alifatik, alkan), 1204, 1022 (C–O–C, asimetric ve simetric), 675 (C–Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.94-0.96 (t, J=5.8 Hz, (CH₃–), 3H), 1.39-1.84 (m, 6H, 3(–CH₂–), 6H), 3.86 (s, (CH₃–O–), metoksi, 3H), 3.97-4.00 (t, J=5.8 Hz, (–CH₂–O–), 2H), 4.53 (s, (–CH₂–Br), 2H), 4.54 (s, (–CH₂–Br), 2H), 6.87 (s, 2(=CH–), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 ((CH₃–), 1C), 22.4 ((–CH₂–), 1C), 28.3 ((–CH₂–), 1C), 28.6 ((–CH₂–Br), 1C), 28.7 ((–CH₂–Br), 1C), 29.0 ((–CH₂–), 1C), 56.2 ((CH₃–O–), metoksi, 1C), 69.0 ((–CH₂–O–), 1C), 113.7 ((=CH–), aromatik, 1C), 114.8 ((=CH–), aromatik, 1C), 127.4 ((=C–), aromatik, 1C), 127.6 ((=C–), aromatik, 1C), 150.8 ((=C–O–CH₂–),

aromatik, 1C), 151.1 ((=C–O–CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 381 ([M+1]⁺, 100), 57 (56), 77 (56), 99 (94), 151 (75), 251 (75), 381 (100); Anal. Hesap C₁₄H₂₀O₂Br₂: C, 44.24, H, 5.30. Bulunan: C, 45.28, H, 5.26.

3.4.9 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Heptoksi Benzen'in Sentezi (BBrMHB, 26)



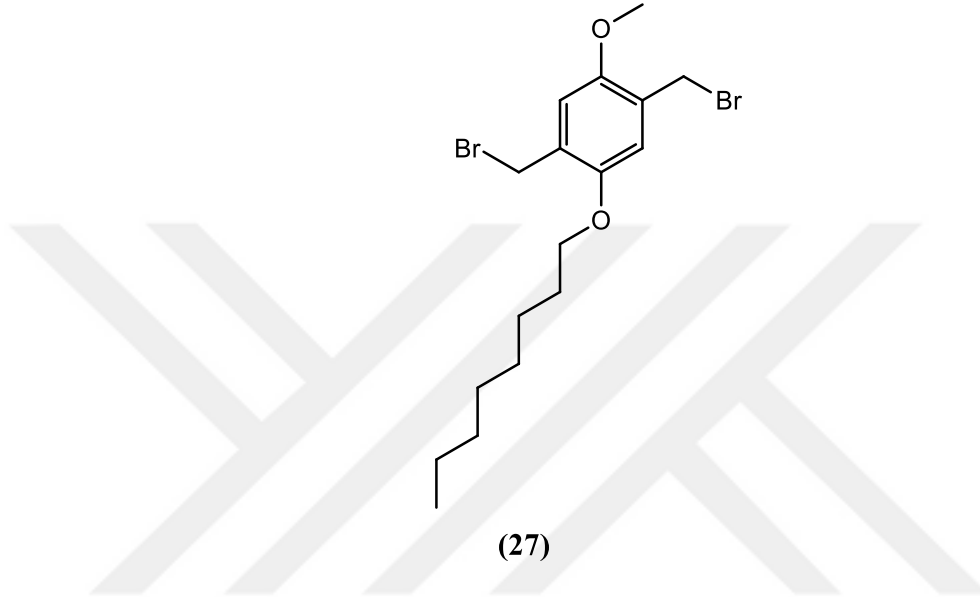
Şekil 3.26 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomerin sentezi için 1-heptoksi-4-metoksi benzen (8 g, 36 mmol) ve %30'luk hidrobromik asit (21,5139 mL, 108 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %72; en 84-85 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 324 nm; FTIR (ATR): 3094, 3014, 3048, 2954 (C-H, aromatik halka), 2937, 2922, 2873, 2852 (C-H, alifatik, alkan), 1511, 1462 (C=C, C-C, aromatik halka), 1448, 1433, 1408 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1394, 1381 (-CH₃, alifatik, alkan), 1204, 1024 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 673 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.89-0.92 (t, J=6.8 Hz, (CH₃-), 3H), 1.32-1.85 (m, 5(-CH₂-), 10H), 3.86 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.97-4.01 (t, J=6.2 Hz, (-CH₂-O-), 2H), 4.52 (s, (-CH₂-Br), 2H), 4.54 (s, (-CH₂-Br), 2H), 6.86 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 ((CH₃-), 1C), 22.6 ((-CH₂-), 1C), 26.1 ((-CH₂-), 1C), 28.6 ((-CH₂-Br), 1C), 28.7 ((-CH₂-Br), 1C), 29.0 ((-CH₂-), 1C), 29.3 ((-CH₂-), 1C), 31.8 ((-CH₂-), 1C), 56.3 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 68.1 ((-CH₂-O-), 1C), 113.8 ((=CH-), aromatik, 1C),

114.8 ((=CH-), aromatik, 1C), 127.4 ((=C-), aromatik, 1C), 127.6 ((=C-), aromatik, 1C), 150.9 ((=C-O-CH₂-), aromatik, 1C), 151.1 ((=C-O-CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 409 ([M+1]⁺, 100), 57 (49), 91 (40), 99 (84), 121 (44), 151 (37), 409 (100); Anal. Hesap C₁₆H₂₄O₂Br₂: C, 47.08, H, 5.93. Bulunan: C, 52.95, H, 6.19.

3.4.10 1,4-Bis(Brommetil)-2-Metoksi-5-Oktoksi Benzen'in Sentezi (BBrMOB, 27)



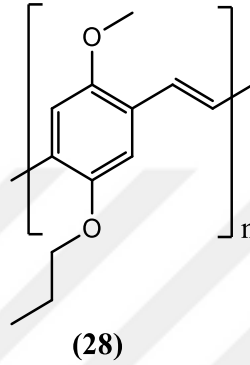
Şekil 3.27 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in kimyasal yapısı

Bu monomerin sentezi için 1-oktoksi-4-metoksi benzen (9 g, 38,1 mmol) ve %30'luk hidrobromik asit (22,77 ml, 114,3 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.6) uygulanarak beyaz renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %78; en 77-80 °C; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 324 nm; FTIR (ATR): 3093, 3013, 3049, 2955 (C-H, aromatik halka), 2936, 2923, 2872, 2851 (C-H, alifatik, alkan), 1510, 1461 (C=C, C-C, aromatik halka), 1447, 1432, 1407 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1393, 1382 (-CH₃, alifatik, alkan), 1203, 1023 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 672 (C-Br, alifatik, alkan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.87-0.91 (t, J=7.0, (CH₃-), 3H), 1.15-1.89 (m, 6(-CH₂-), 12H), 3.86 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 3.97-3.99 (t, J=5.4 Hz, (-CH₂-O-), 2H), 4.53 (s, (-CH₂-Br), 2H), 4.74 (s, (-CH₂-Br), 2H), 6.87 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 ((CH₃-), 1C), 22.7 ((-CH₂-), 1C), 26.1 ((-CH₂-), 1C), 28.6 (2(-CH₂-Br), 2C), 29.2

(2(-CH₂-), 2C), 29.3 ((-CH₂-), 1C), 31.8 ((-CH₂-), 1C), 56.3 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 69.1 ((-CH₂-O-), 1C), 113.8 ((=CH-), aromatik, 1C), 114.8 ((=CH-), aromatik, 1C), 127.4 ((=C-), aromatik, 1C), 127.6 ((=C-), aromatik, 1C), 150.9 ((=C-O-CH₂-), aromatik, 1C), 151.2 ((=C-O-CH₃), aromatik, 1C); MS (EI) m/z 423 ([M+1]⁺, 100), 57 (37), 91 (55), 99 (100), 121 (40), 151 (63), 423 (40); Anal. Hesap C₁₇H₂₆O₂Br₂: C, 48.36, H, 6.21. Bulunan: C, 52.97, H, 6.68.

3.4.11 Poli[2-Metoksi-5-Propoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-Pr, 28)

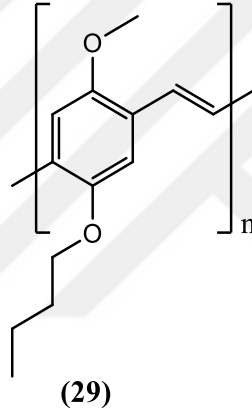


Şekil 3.28 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Manyetik karıştırıcı üzerindeki üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen (1,25 g, 3,55 mmol) konuldu. Reaksiyon balonu üç defa azot gazı ile doldurulup boşaltıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna suyu uzaklaştırılmış tetrahidrofuran (355 mL) eklenip monomerin çözülmesi sağlandı ve çözelti 0 °C ye ayarlanmış buz banyosunda 30 dakika bekletildi. Potasyum-*tert*-butanolat (1,59 g, 14,20 mmol) çözeltisi, potasyum-*tert*-butanolat'ın THF içinde çözülmesiyle hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti bir şırıngayla, hızla karıştırılan monomer çözeltisine septum yardımıyla enjekte edilip polimerleşme tepkimesi başlatıldı. Tepkime başlatıldıktan hemen sonra çözelti portakal sarısı rengini aldı ve bir kaç dakika içinde çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Reaksiyona 20 saat süreyle oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon sonunda tepkime karışımı bir behere alındı ve yavaşça damlatılan metanol ile polimer çöktürüldü. Elde edilen polimer reaksiyon karışımından süzüldü ve bir gece boyunca vakum altında kurutuldu. Verim %40; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 470 nm; FTIR (ATR): 3085, 3052, 2950 (C-H, aromatik halka), 2926, 2854, 2847, 2823 (C-H, alifatik, alkan), 1503, 1466 (C=C, C-C, aromatik halka), 1455, 1414 (-CH₂-, alifatik, alkan),

1389, 1348 (-CH₃, alifatik, alkan), 1203, 1036 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 969 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.90-1.03 (m, (CH₃-), 3H), 1.79-1.91 (m, (-CH₂-), 2H), 3.92 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 4.03-4.09 (m, (-CH₂-O-), 2H), 6.61 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.20 (s, 2(=CH-) aromatik, 2H), 7.50 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.2 ((CH₃-), 1C), 23.4 ((-CH₂-), 1C), 56.2 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 69.7 ((-CH₂-O-), 1C), 109.1 (2(=CH-), aromatik, 2C), 110.9 (2(-C=), aromatik, 2C), 123.4 (=C-, terminal, vinilik, 1C), 127.5 (-C=, internal, vinilik, 1C), 151.6 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₁₂H₁₄O₂: C, 75.76, H, 7.42. Bulunan: C, 74.59, H, 7.14.

3.4.12 Poli[2-Metoksi-5-Bütoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-B, 29)



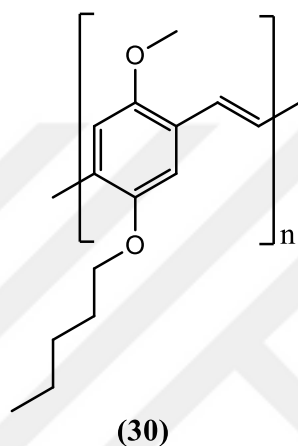
Şekil 3.29 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimerin sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen (1,25 g, 3,39 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,52 g, 13,56 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %37; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 472 nm; FTIR (ATR): 3085, 3053, 2949 (C-H, aromatik halka), 2924, 2853, 2846, 2825 (C-H, alifatik, alkan), 1502, 1465 (C=C, C-C, aromatik halka), 1453, 1413 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1387, 1348 (-CH₃, alifatik, alkan), 1204, 1035 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 968 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.99-1.03 (t, J=7.0 Hz, (CH₃-), 3H), 1.53-1.88 (m, 2(-CH₂-), 4H), 3.94 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 4.02-4.09 (m, (-CH₂-O-), 2H), 6.61 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.20 (s, 2(=CH-),

aromatik, 2H), 7.50 (s,(-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.2 ((CH₃-), 1C), 22.9 (-CH₂-), 1C), 32.7 ((-CH₂-), 1C), 56.2 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 69.4 ((-CH₂-O-), 1C), 109.1 (2(=CH-), aromatik, 2C), 110.8 (2(-C=), aromatik, 2C), 123.1 ((=C-), terminal, vinilik, 1C), 127.4 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 151.5 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 76.44, H, 7.9. Bulunan: C, 74.28, H, 7.59.

3.4.13 Poli[2-Metoksi-5-Pentoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-Pen, 30)



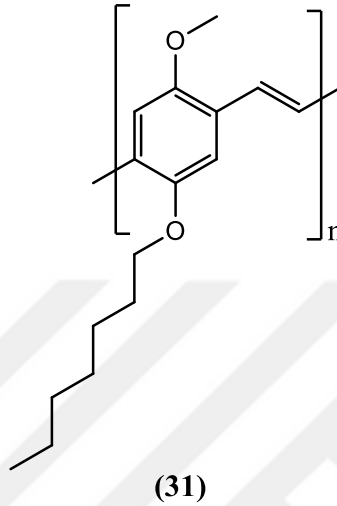
Şekil 3.30 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimerin sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen (1,5 g, 3,92 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,75 g, 15,67 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %52; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 474 nm; FTIR (ATR): 3083, 3052, 2949 (C-H, aromatik halka), 2921, 2853, 2845, 2824 (C-H, alifatik, alkan), 1498, 1463 (C=C, C-C, aromatik halka), 1452, 1410 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1384, 1346 (-CH₃, alifatik, alkan), 1202, 1032 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 967 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.89-1.04 (m, (CH₃-), 3H), 1.44-1.90 (m, 3(-CH₂-), 6H), 3.96 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 4.02-4.23 (m, (-CH₂-O-), 2H), 6.62 (s,(-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.20 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.52 (s,(-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.2 ((CH₃-), 1C), 22.9 ((-CH₂-), 1C), 29.4 ((-CH₂-), 1C), 31.7 ((-CH₂-) 1C), 56.2 ((CH₃-O-),

metoksi, 1C), 69.4 ((-CH₂-O-), 1C), 109.1 (2(=CH-), aromatik, 2C), 110.7 (2(-C=), aromatik, 2C), 123.1 ((=C-), terminal, vinilik, 1C), 127.3 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 151.4 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₁₄H₁₈O₂: C, 77.03, H, 8.31. Bulunan: C, 74.61, H, 7.93.

3.4.14 Poli[2-Metoksi-5-Heptoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-H, 31)



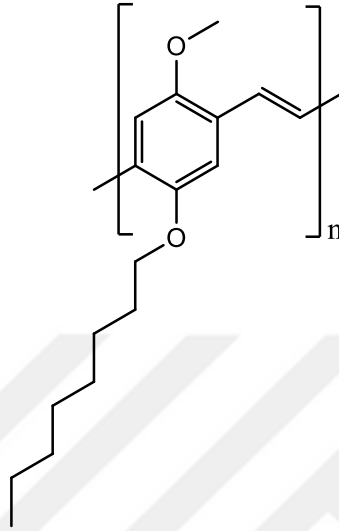
Şekil 3.31 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimerin sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen (1,5 g, 3,65 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,64 g, 14,60 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %45; UV-Vis (CHCl₃) λ_{max}: 478 nm; FTIR (ATR): 3085, 3053, 2949 (C-H, aromatik halka), 2923, 2855, 2845, 2824 (C-H, alifatik, alkan), 1501, 1463 (C=C, C-C, aromatik halka), 1452, 1410 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1384, 1346 (-CH₃, alifatik, alkan), 1202, 1034 (C-O-C, asimetric ve simetric), 966 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.89-1.05 (m, (CH₃-), 3H), 1.12-2.00 (m, 5(-CH₂-), 10H), 3.95 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 4.03-4.16 (m, (-CH₂-O-), 2H), 6.63 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.19 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.52 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.2 (CH₃-), 1C), 22.7 ((-CH₂-), 1C), 26.3 ((-CH₂-), 1C), 29.3 ((-CH₂-), 1C), 29.7 ((-CH₂-), 1C), 31.9 ((-CH₂-), 1C), 56.3 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 69.6 ((-CH₂-O-), 1C), 108.9 (2(=CH-), aromatik, 2C), 110.7 (2(-C=), aromatik, 2C), 123.1 ((=C-),

terminal, vinilik, 1C), 127.2 ((-C=), internal, vinilik, 1C), 151.2 (2(=C-O-), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap C₁₆H₂₂O₂: C, 78.01, H, 9.00. Bulunan: C, 76.36, H, 8.85.

3.4.15 Poli[2-Metoksi-5-Oktoksi-1,4-Fenilenvinilen]'in Sentezi (PPV-As-O, 32)



(32)

Şekil 3.32 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in kimyasal yapısı

Bu polimerin sentezi için 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (1,5 g, 3,53 mmol) ve potasyum-*tert*-butanolat (1,58 g, 14,12 mmol) kullanılarak yukardaki aynı yöntem (3.4.11) uygulanarak kırmızı renkli katı yapıdaki ürün elde edilmiş ve spektroskopik sonuçları aşağıda verilmiştir;

Verim %57; UV-Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$: 482 nm; FTIR (ATR): 3084, 3052, 2948 (C-H, aromatik halka), 2922, 2854, 2844, 2823 (C-H, alifatik, alkan), 1499, 1462 (C=C, C-C, aromatik halka), 1451, 1411 (-CH₂-, alifatik, alkan), 1385, 1347 (-CH₃, alifatik, alkan), 1201, 1033 (C-O-C, asimetrik ve simetrik), 965 (trans-HC=CH-, alifatik, alken); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)/ δ (ppm): 0.86-1.07 (m, (CH₃-), 3H), 1.44-2.17 (m, 6(-CH₂-), 12H), 4.12 (s, (CH₃-O-), metoksi, 3H), 4.33-4.44 (m, (-CH₂-O-), 2H), 6.64 (s, (-C=CH-), terminal, vinilik, 1H), 7.18 (s, 2(=CH-), aromatik, 2H), 7.52 (s, (-CH=C-), internal, vinilik, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.3 ((CH₃-), 1C), 22.7 ((-CH₂-), 1C), 26.3 ((-CH₂-), 1C), 27.8 ((-CH₂-), 1C), 29.3 ((-CH₂-), 1C), 29.7 ((-CH₂-), 1C), 31.9 ((-CH₂-), 1C), 56.5 ((CH₃-O-), metoksi, 1C), 69.8 ((-CH₂-O-), 1C), 108.6 (2(=CH-), aromatik, 2C), 110.5 (2(-C=), aromatik,

2C), 123.1 ((=C–), terminal, vinilik, 1C), 127.1 ((–C=), internal, vinilik, 1C), 151.0 (2(=C–O–), quaternary, aromatik, 2C); Anal. Hesap $C_{17}H_{24}O_2$: C, 78.42, H, 9.29. Bulunan: C, 76.68, H, 9.13.

3.5 Sentezlenen Maddelerin Erime Noktası Tayini

Sentezlenen maddelerin erime noktalarının tespitlerinde Stuart Melting Point SMP30 cihazı kullanılmıştır. Erime noktası tayini için sentezlenen numulardan bir miktar alınarak, bir kılcal mikro tüpe aktarıldı. Mikro tüp Stuart Melting Point SMP30 cihazının ölçüm hücresine konularak, sıcaklık kademeli olarak yükseltildi. Numunenin erimeye başladığı andaki sıcaklık kaydedilerek veriler alınmıştır.

3.6 Elementel Analiz Ölçümü

Sentezlenen bütün maddelerin elementel analizi, Thermo Scientific Flash 2000 CHNS Organik Elementel Analiz cihazı ile yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin karbon (C) ve hidrojen (H) oranları hesaplanmıştır.

3.7 UV-VIS Spektroskopisi Ölçümleri

UV-Vis spektrumlarının ölçümleri için PG Instruments Ltd T80⁺ UV/VIS spektrofotometre cihazı kullanılmış ve 190-1100 nm dalga boyu aralığında spektrumlar alınmıştır. Numunelerin derişimleri, $CHCl_3$ çözücüsünde 2.0×10^{-5} mg/L olarak hazırlanmıştır. Ölçümler 1 cm optik uzunluğunda kuvars küvet kullanılarak alınmıştır.

3.8 Fotoluminesans Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin floresans özelliklerini analiz etmek için bir PerkinElmer LS50B Model Lüminesans Spektrometresi kullanılmıştır. Numuneler, 1 cm'lik bir kuvars hücre kullanılarak, spektrofotometrik dereceli $CHCl_3$ çözücüsünde hazırlanmıştır. Sentezlenen ara bileşikler, monomerler ve polimerler, farklı numune derişimleri kullanılarak simetrik monomerler 313 nm de, simetrik polimerler 459 nm de, asimetrik monomerler 311 nm de ve asimetrik polimerler 457 nm de uyarıldı. Fotoluminesans kuantum verimi hesaplamaları için standart 9,10-difenilantrasen kullanılmıştır [86,87].

3.9 FT-IR Analizi

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektral verilerinin alınması için Gladia ATR Örnekleme ünitesi ile donatılmış PerkinElmer 100 FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm^{-1} çözünürlükte ve on altı kez taranarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

3.10 NMR Analizi

Sentezlenen maddelerin NMR spektrumları, BrukerAvance 400 MHz spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, örneklerden 20 mg alınarak CDCl_3 çözücüsü içerisinde hazırlanarak alınmıştır.

3.11 LC-MS/MS Analizi

Sentezlenen hidrokinon türevi bileşiklerin ve monomerlerin kütle spektral verileri, bir AB SCIEX 3200 Qtrap LC-MS/MS Sistem Modeli kullanılarak elde edildi. Tüm bileşikler metanol içerisinde ve 200 ppb derişimde çözüldü. Bileşikler elektron sprey iyonizasyon yöntemi (ESI probu) kullanılarak iyonize edilmiştir.

3.12 TGA Ölçümleri

Sentezlenen PPV polimerlerinin termal davranışları ve kütle kayıpları azot gazı ortamında, $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile STA7300 HITACHI cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizde seramik malzemeden yapılmış numune kapları kullanılmıştır.

3.13 DSC Ölçümleri

Sentezlenen PPV polimerlerinin ısı değişimleri, sıvı azot soğutma aksesuarıyla donatılmış Metler Toledo Stare System DSC1 kullanılarak izlenmiştir. Gerekli sıcaklık ve entalpi kalibrasyonları için indiyum kullanılmıştır.

3.14 GPC Analizi

Sentezlenen polimerlerin, ortalama moleköl ağırlıklarının saptanması için refraktifindeks (RI) ve UV dedektöre sahip Agilent 1200 GPC cihazı kullanılmıştır. GPC’de sürükleyici faz olarak, HPLC türü THF 1 mL/dak akış hızında kullanılmıştır.

THF'nin stabilizasyonu için BHT (2,6-di-t-bütil-4-metil fenol, Fluka) kullanılmıştır. Kalibrasyon için standart olarak polimetilmetaakrilat polimeri kullanılmıştır.

3.15 Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

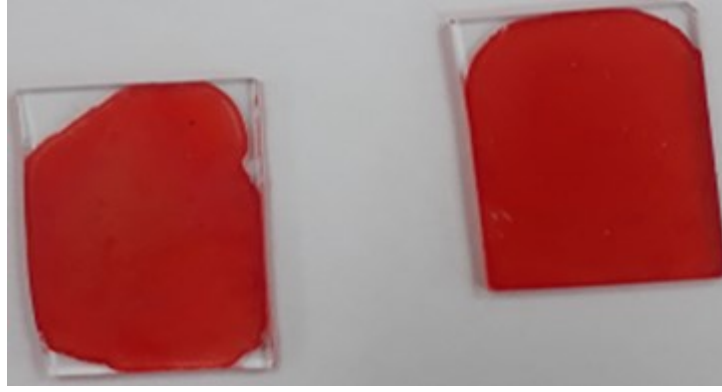
Sentezlenen bütün polimerlerden 0,16 g alınarak, 6 mL kloroform içerisinde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden hava kabarcıklarını gidermek ve homojen, düzgün bir çözelti elde etmek için 25 °C'de 90 dk süreyle sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Şekil 3.33 de sentezlenen PPV türevlerinden bazılarının çözeltilerinin fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 3.33 Sentezlenen PPV türevlerinden bazılarının çözeltilerinin fotoğrafları

3.16 Polimer Filmlerin Oluşturulması ve Doplama İşlemi

PPV polimerlerinin çözeltileri, 0,45 µm Pall Model acrodisc şırınga filtreleriyle süzülme işlemine tabi tutularak film oluşturma işlemi için uygun hale getirilmiştir. Daha sonra her bir çözeltiden, damlatma yöntemiyle mikroskopik cam slaytlara aktararak, PPV polimerlerinin filmleri oluşturulmuştur. Hazırlanan filmler 22 saat süreyle 0,9 M HCl içinde doplama işlemine tabi tutuldu. Daha sonra doplanmış filmler metanol ile yıkanarak 65 °C'de 22 saat süreyle vakumda kurutuldu. Şekil 3.34 de sentezlenen PPV türevlerinden örnek olarak bazılarının ince filmlerinin fotoğrafları gösterilmiştir. Hazırlanan bütün PPV polimerlerinin filmleri SEM analizinde ve iletkenlik tayininde kullanılmıştır.



Şekil 3.34 Sentezlenen PPV türevlerinden bazılarının ince filmlerinin fotoğrafları

3.17 Hazırlanan Filmlerin İletkenlik Değerlerinin Belirlenmesi

Elde edilen PPV polimeri filmlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri için ASTM F84'ün dört noktalı prob ölçüm sistemi kullanılmıştır. Numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sadece ortam sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri, iki dış proba (simetrik polimerler için 0.12-1.2 µA aralığında ve 0.00048-0.08967 mV çalışma bölgesinde, asimetrik polimerler için ise 0.13-1.13 µA ve 0.00049-0.08679 mV çalışma bölgesinde) bir akımın uygulanması sonucunda, iki iç prob arasında ortaya çıkan voltajın ölçülmesiyle, gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik hesaplamaları aşağıdaki bağıntıya (3.1) göre yapılmıştır [88].

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{V}{I} \cdot w \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.1)$$

Bağıntıda; κ = iletkenlik değerini (S/cm), I = akım değerini (mA), ρ = öz direnç (Ωcm), V = potansiyel farkı değerini (mV), w = film kalınlığını (cm) ifade etmektedir.

3.18 SEM Ölçümleri

Sentezlenen PPV polimerlerden elde edilen filmlerin yüzey morfolojisi incelemeleri ve yan kesit kalınlıklarının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Polimer filmlerin SEM mikrografları, 15 kV voltaj hızlandırıcılı JEOL/EO marka JSM-6390 model SEM cihazı ile alınmıştır.

BÖLÜM 4

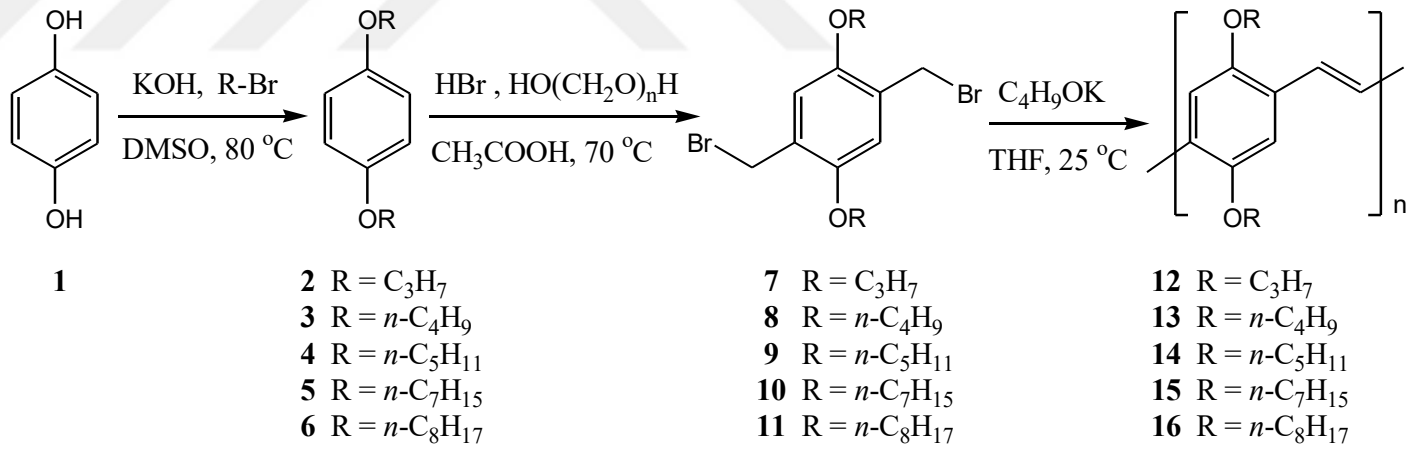
SİMETRİK PPV TÜREVLERİ

4.1 Simetrik PPV Türevlerinin Sentezleri ve Yapısal Çalışmaları

Bu çalışmada farklı simetrik alkoksî yan zincirlere sahip simetrik PPV polimerlerinin (12-16) sentezi için modifiye edilmiş Gilch polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır [8,25,89,90]. Bu polimer serisi, aromatik halkaya bağlı karbon zinciri uzunluklarının küçük propoksî grubundan uzun oktoksî karbon zincirine kadar değiştirilmesiyle geliştirilmiştir. Sentezler için başlangıçta, hidrokinondan (1) yola çıkarak, Williamson eter sentezi yöntemiyle 1,4-bis(alkoksî)benzen bileşikleri (2-6) sentezlenmiştir [8,91]. Daha sonra ara ürün maddesi olarak 1,4-bis(alkoksî)benzen bileşikleri kullanılarak, Blanc reaksiyonu yöntemiyle, ilgili bileşiklerin bromometilasyonu ile, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksî)benzen monomerleri (7-11) sentezlenmiştir [89]. Son olarak, farklı yan gruplar bulunduran ve simetrik özelliklere sahip 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksî)benzen monomerlerinden, poli[2,5-bis(alkoksî)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerini (12-16) sentezlemek için modifiye edilmiş bir Gilch polimerizasyon reaksiyonu kullanılmıştır. Simetrik PPV türevlerinin sentezinde, ilk adımda elde edilen 1,4-bis(alkoksî)benzen bileşiklerinin tepkime verimleri karşılaştırıldığında, 1,4-bis(heptoksî)benzen'in (5) en yüksek verimle elde edildiği görülmüştür. Bu bileşiklerin tepkime verimleri 1,4-bis(propoksî)benzen (2), 1,4-bis(bütoksî)benzen (3), 1,4-bis(pentoksî)benzen (4), 1,4-bis(heptoksî)benzen (5), sırasına göre alkoksî grubunun zincir uzunluğu arttıkça kademeli olarak arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, sekiz karbonlu oktoksî grubunu içeren 1,4-bis(oktoksî)benzen (6) bileşiği için zincir uzunluğunun artmasıyla birlikte verimde düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum oktoksî grubunun elektronik ve sterik etkisinden dolayı meydana gelmiş olabilir [91]. İkinci adımda sentezlenen monomerlerin tepkime verimleri karşılaştırıldığında ise 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksî)benzen (7), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksî)benzen (8), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksî)benzen (9), 1,4-bis(brommetil)-2,5-

bis(heptoksi)benzen (**10**), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (**11**) sırasına göre arttığı görülmüştür. Bu bileşiklerdeki alkoksi gruplarının zincir uzunluğu farklı olmasına rağmen molekül yapıları benzerdir. Bu tez çalışması kapsamında sentezi hedeflenen simetrik PPV türevlerinin elektriksel özellikleri, polimerlerin ana zincirinde bulunan aromatik halkaya bağlı yan grupların zincir uzunluğuna, kimyasal yapısına ve bu grupların aromatik halkaya hangi pozisyonda bağlı olduğuna göre değişmektedir.

Üçüncü adımda ise polimerleşme tepkimesinde başlatıcı olarak potasyum *tert*-bütoksit (PTB) kullanılmıştır. PTB bir çeşit güçlü bazdır ve reaksiyonda çok aktiftir. Hem reaksiyon sıcaklığı hem de alkali derişimi PPV'lerin polimerizasyonu üzerinde önemli etkiye sahiptir [91]. Polimerleşme tepkimesi başlatılmadan önce monomer çözeltisi 0 °C deki buz banyosunda bekletilmiştir. Polimerleşmenin başlatılmasıyla, tepkime oda sıcaklığında (25 °C) devam ettirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarının tamamlanmasıyla, bu yöntemde en büyük sorunlardan biri olan jelleşmenin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu basamakta polimerler iyi verimlerle (%37-69) elde edildi, özellikle poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimerinin en yüksek verimle sentezlendiği belirlenmiştir. Elde edilen polimerlerin oda sıcaklığında tetrahidrofuran (THF) ve kloroformda iyi çözündüğü gözlemlenmiştir. Bununla birlikte kısa yan zincir uzunluğuna sahip poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) polimeri, diğer dört polimere (**13-16**) göre önemli ölçüde daha az çözünürlük göstermiştir. Bu durum polimerin ana zinciri üzerinde bulunan yan grupların zincir uzunluğunun polimerin çözünürlüğünü olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Farklı yan gruplara sahip simetrik dialkoksi bileşikler (**2-6**), dialkoksi monomerler (**7-11**) ve poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (**12-16**) sentezi için reaksiyon diyagramı Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1 Simetrik poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin sentez şeması

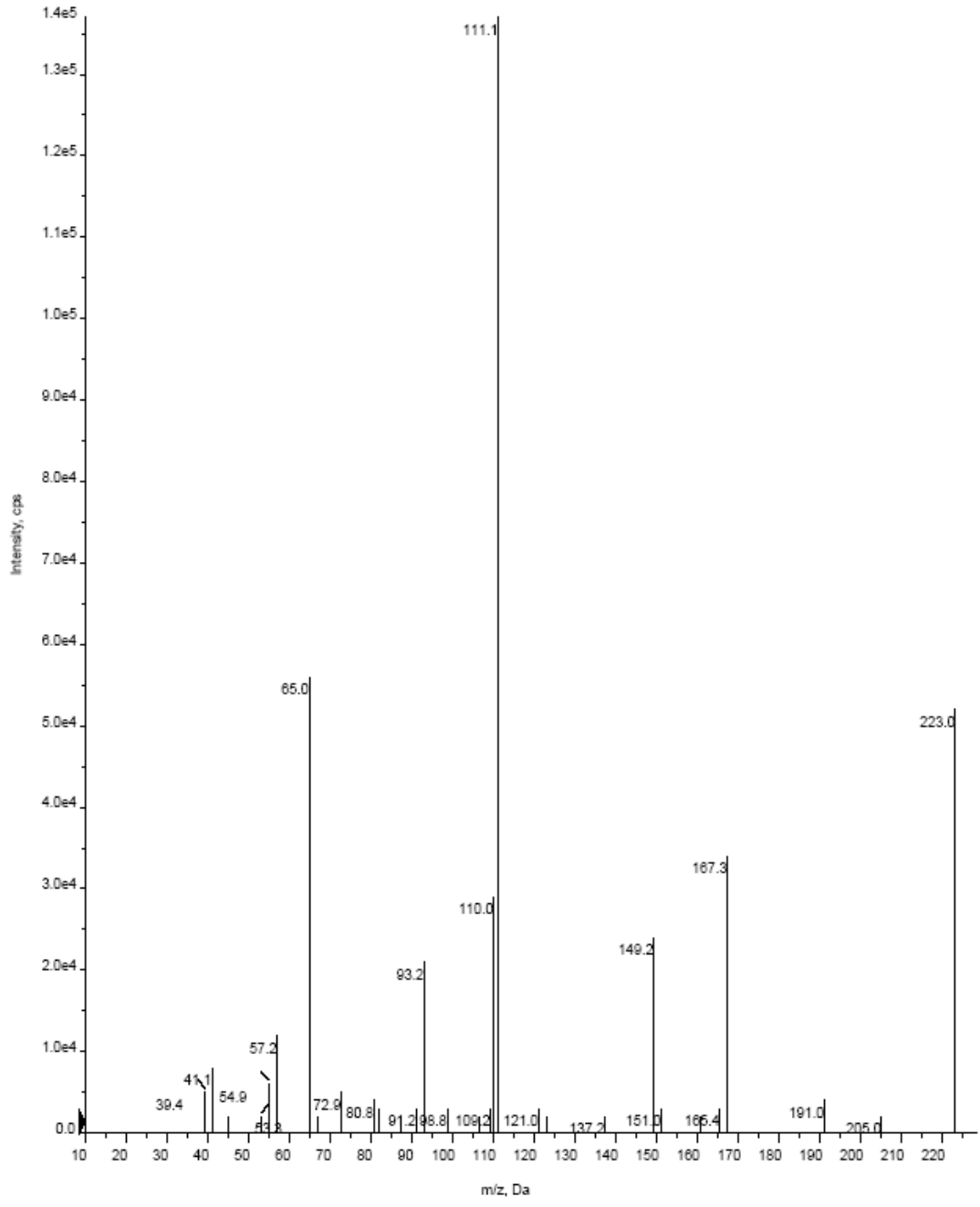
Sentezlenen bileşikler farklı spektroskopik, mikroskopik ve kromatografik yöntemlerle analiz edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapı tayininde FT-IR, NMR, LC-MC ve elementel analiz yöntemleri kullanılmış olup, termal özellikleri TGA ve DSC yöntemleri, optik özellikleri ise UV-Vis ve fotoluminisans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle belirlenmiştir. Polimerlerden elde edilen ince filmlerin morfolojisi SEM yöntemiyle incelenmiş olup, iletkenlikleri ise dört nokta prob ölçüm sistemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki verilerle karşılaştırılarak değerlendirmeler yapılmıştır. Sentezlenen bütün maddelerin fiziksel özelliklerinden bazıları ise Tablo 4.1 de toplu halde sunulmuştur.

Tablo 4.1 Sentezlenen bütün maddelerin bazı fiziksel özellikleri

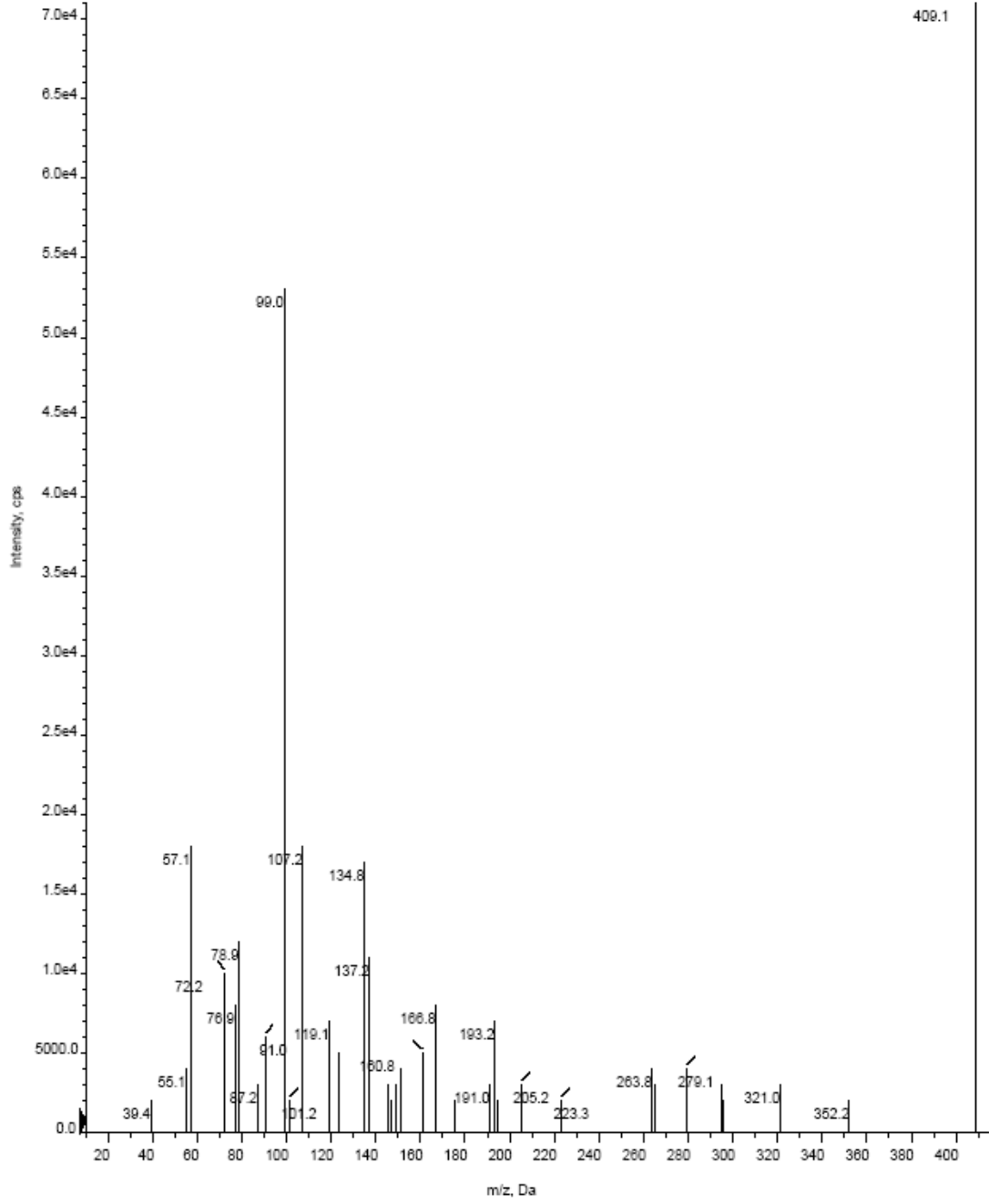
Bileşik	Verim (%)	R.T (°C)	E.N (°C)	Ürün rengi	Fiziksel hali
BPrB (2)	71	80	43-45	Beyaz	Katı
BBB (3)	72	80	39-42	Beyaz	Katı
BPenB (4)	79,5	80	37-39	Beyaz	Katı
BHB (5)	83	80	53-56	Beyaz	Katı
BOB (6)	80,6	80	49-51	Beyaz	Katı
BBrBPrB (7)	45	70	93-96	Beyaz	Katı
BBrBBB (8)	52	70	103-105	Beyaz	Katı
BBrBPenB (9)	61	70	82-85	Beyaz	Katı
BBrBHB (10)	65	70	83-86	Beyaz	Katı
BBrBOB (11)	71	70	76-78	Beyaz	Katı
PPV-S-Pr (12)	37	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-S-B (13)	43	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-S-Pen (14)	48	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-S-H (15)	58	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-S-O (16)	69	25	—	Kırmızı	Katı

4.2 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin Kütle Spektrumları (LC-MS)

Hidrokinon bileşiğinin (1) ve sentezlenen türevleri (2-6) ile simetrik dialkoksi monomerlerinin (7-11) alınan kütle spektrumlarındaki veriler, bu maddelerin kimyasal yapılarını aydınlatarak şekilde, molekülün beklenen mol kütlesi değerlerini, ayrılma fraksiyonlarını ve yüzde dağılımlarını net olarak vermiştir. Aşağıda örnek olarak Şekil 4.2 de 1,4-bis(bütoksi)benzen (3) ara ürününün ve Şekil 4.3 te 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen (8) monomerinin kütle spektrumları gösterilmiştir. Hidrokinon (1) ve türevleri olan 1,4-bis(propoksi)benzen (2), 1,4-bis(pentoksi)benzen (4), 1,4-bis(heptoksi)benzen (5), 1,4-bis(oktoksi)benzen (6), ve simetrik dialkoksi monomerleri 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (7), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen (9), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen (10), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) kütle spektrumları ise sırasıyla Ek 1-9 da gösterilmiştir.



Şekil 4.2 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in (3) kütle spektrumu



Şekil 4.3 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in (8) kütle spektrumu

4.3 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin NMR Analizi

Hidrokinon (1), sentezlenen ara ürünler (2-6), monomerler (7-11) ve simetrik PPV polimerlerin (12-16) ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alınarak bileşiklerin analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerin, bileşiklerin kimyasal yapılarına uyumlu olduğu ve buna göre bileşiklerin sentezinin gerçekleştiği belirlenmiştir.

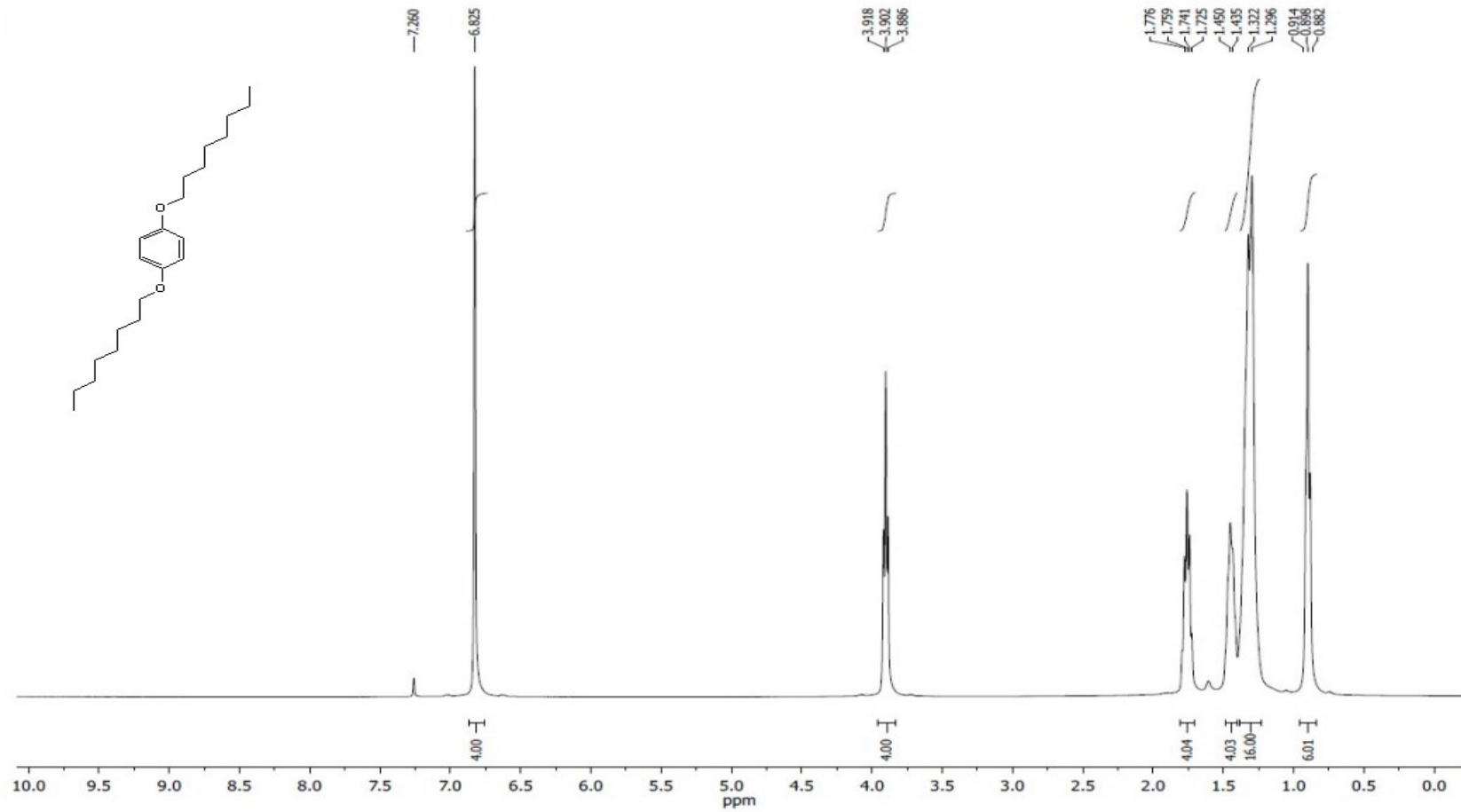
Sentezlenen ara bileşiklerin (2-6) ^1H NMR spektrumlarında, δ 0.88-3.93 ppm bölgesinde alifatik protonların, δ 6.83-6.84 ppm bölgesinde aromatik protonların pik verdiği gözlemlenmiştir. Örnek olarak bileşik 1,4-bis(oktoksi)benzen'in (6) ^1H NMR spektrumu Şekil 4.4 de verilmiştir. Bu spektrumdan, oktoksi grubunda bulunan alifatik protonlar (CH_3-) δ 0.88-0.91 ppm, komşu alifatik protonlar ($-\text{CH}_2-$) δ 1.29-1.78 ppm ve ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar ise δ 3.89-3.92 ppm de pik verdiği anlaşılmıştır. Benzen halkasındaki aromatik protonlarda δ 6.83 ppm de pik vermiştir. Bu bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarında ise alifatik karbonların δ 10.5-70.2 ppm bölgesinde, aromatik karbonların ise δ 115.4-153.3 ppm bölgesinde pik verdiği gözlemlenmiştir. Örnek olarak bileşik 1,4-bis(oktoksi)benzen'in (6) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 4.5 te verilmiştir. Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, oktoksi grubunda bulunan alifatik karbonların (CH_3-) δ 14.1 ppm de, komşu alifatik karbonların ($-\text{CH}_2-$) δ 22.7-31.8 ppm de ve ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik karbonların δ 68.7 ppm de pik verdiği görülmüştür. Aromatik karbonların δ 115.4-153.2 ppm bölgesinde pikleri belirlenmiştir. Bulunan sonuçların bileşiklerin kimyasal yapısıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ticari olarak temin edilen Hidrokinon (1) ve diğer ara ürünler 1,4-bis(propoksi)benzen (2), 1,4-bis(bütoksi)benzen (3), 1,4-bis(pentoksi)benzen (4) ve 1,4-bis(heptoksi)benzen'in (5); ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 10-19 de gösterilmiş olup, spektrumlardaki pikler materyal ve metot bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

Sentezlenen monomerlerin (7-11) ^1H NMR spektrumlarında, alifatik protonların δ 0.87-4.54 ppm bölgesinde, aromatik protonların ise δ 6.85-6.87 ppm bölgesine pik verdiği gözlemlenmiştir. Örnek olarak 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) ^1H NMR spektrumu Şekil 4.6 da verilmiştir. Bu spektrumda, bileşikte bulunan alkoksi grubundaki alifatik protonlar (CH_3-) δ 0.87-0.91 ppm de, komşu alifatik protonlar ($-\text{CH}_2-$) δ 1.29-1.84 ppm de, ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar δ

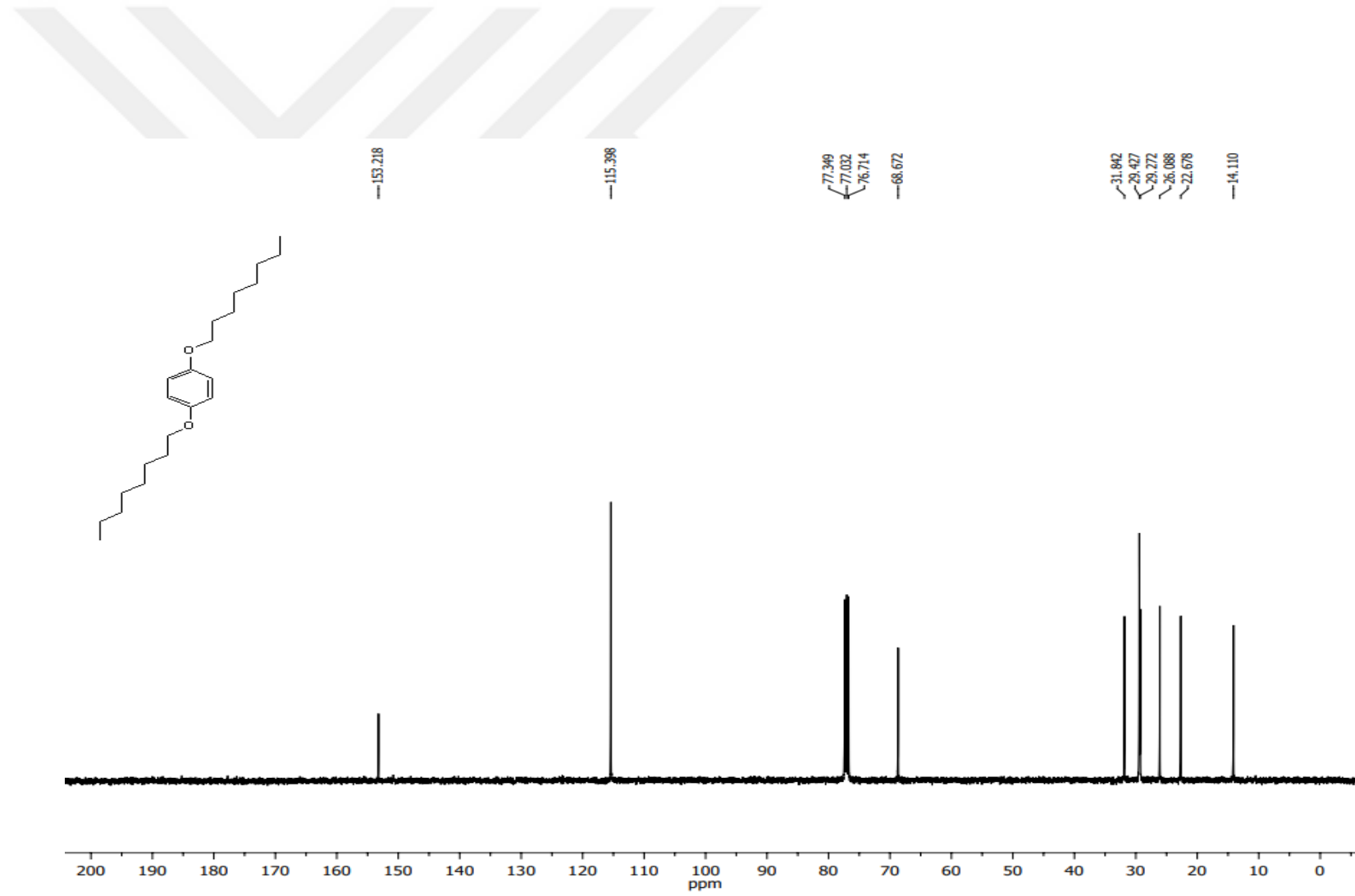
3.97-3.99 ppm de ve ($-\text{CH}_2-\text{Br}$) grubundaki alifatik protonlar ise δ 4.53 ppm de pik vermiştir. Benzen halkasındaki aromatik protonlar ise δ 6.85 ppm de pik vermiştir. Monomerlerin ^{13}C NMR spektrumlarında ise alifatik karbonların δ 10.7-70.5 ppm bölgesinde, aromatik karbonların ise δ 114.7-150.7 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Örnek olarak 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (**11**) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 4.7 de verilmiştir. Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, alifatik karbonların (CH_3-) pikleri δ 14.1 ppm de gözlenirken, komşu alifatik karbonlar ($-\text{CH}_2-$) δ 22.7-31.8 ppm de pik vermiştir. ($-\text{CH}_2-\text{Br}$) grubundaki alifatik karbonun δ 28.8 ppm ve ($-\text{OCH}_2-$) grubundaki alifatik karbon ise δ 69.0 ppm de pik verdiği gözlenmiştir. Aromatik karbonların ise δ 114.7-150.7 ppm de pik verdiği belirlenmiştir. Monomerler için vinilik hidrojenler ve vinilik karbonlar için hiçbir pik gözlenmemiştir. Bu, bromometilasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştirildiğinin açık bir göstergesidir. Diğer monomerler, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (**7**), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen (**8**), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen (**9**) ve 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (**10**); ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 20-27 de gösterilmiştir. Bu spektrumların verileri materyal ve metot bölümünde detaylı bir şekilde verilmiştir.

Simetrik PPV polimerlerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, δ 0.84-4.15 ppm bölgesinde alifatik protonların ve δ 6.98-7.19 ppm bölgesinde ise aromatik protonların pik verdiği gözlemlenmiştir. Terminal ve internal vinilik protonları sırasıyla δ 5.65-5.68 ppm ve δ 7.31-7.51 ppm bölgelerinde gözlenmiştir. Örnek olarak poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (**16**) ^1H NMR spektrumu Şekil 4.8 de verilmiştir. Bu spektrumda oktoksi grubunda bulunan alifatik protonların (CH_3-) pikleri δ 0.84-0.87 ppm de gözlenirken, δ 1.26-1.79 ppm bölgesindeki pikler komşu alifatik protonlara ($-\text{CH}_2-$) aittir. Polimerin yapısında bulunan ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar ise δ 3.99-4.08 ppm de multipler pik vermiştir. Spektrumda δ 5.65 ppm deki singlet pik vinilik grubun terminal protonunu temsil ederken, δ 7.49 ppm deki singlet pik ise vinilik grubun internal protonunu temsil eder. Aromatik protonlar ise δ 6.98 ppm de singlet pik vermiştir. Simetrik polimerlerin ^{13}C NMR spektrumlarında, alifatik karbonların δ 10.7-70.5 ppm

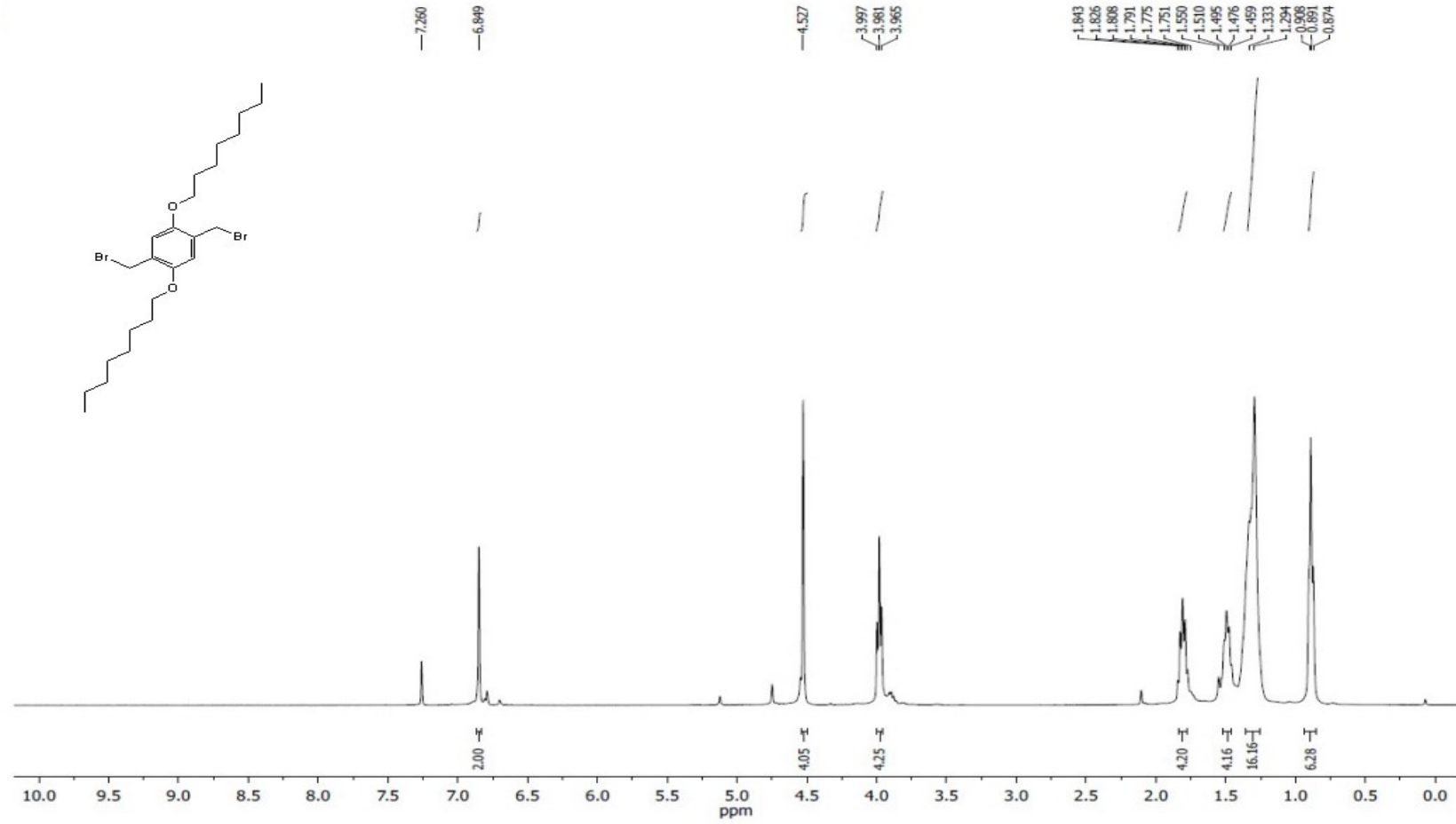
bölgesinde, aromatik karbonların ise δ 114.7-151.1 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Terminal vinilik ve internal vinilik karbonların ise sırasıyla δ 121.0-127.6, ve δ 127.0-127.6 ppm bölgelerinde pik verdiği belirlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumlarında, simetri nedeniyle veya tesadüfi olarak, bileşiklerdeki bazı karbon sinyallerinin tamamen aynı sinyallere sahip olduğu kaydedilmiştir. Proton bağlı bulunmayan karbonlar, proton bağlı olanlara göre daha yüksek pik değerlerine sahiptir. Örnek olarak poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (**16**) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 4.9 da verilmiştir. Bu polimerde oktoksi yan zincirinde bulunan alifatik karbon (CH_3 -) δ 14.5 ppm de gözlenirken, komşu alifatik karbonlar ($-\text{CH}_2$ -) δ 22.3-32.2 ppm bölgesinde pik vermiştir. Polimerin yapısında bulunan ($-\text{OCH}_2$ -) grubundaki alifatik karbon δ 70.5 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda δ 110.2 ve 113.3 ppm deki pikler ise aromatik karbonları temsil eder. Vinilik grubun terminal ve internal karbonları sırasıyla δ 121.0 ve δ 127.0 ppm de pik vermiştir. İki aromatik quaternary karbon ise δ 150.1 ppm de pik vermiştir. Elde edilen sonuçların polimerlerin kimyasal yapısıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Diğer simetrik PPV polimerler poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**), poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**13**), poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**), poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (**15**); ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 28-35 de gösterilmiştir. Bu spektrumların verileri materyal ve metot bölümünde detaylı bir şekilde verilmiştir.



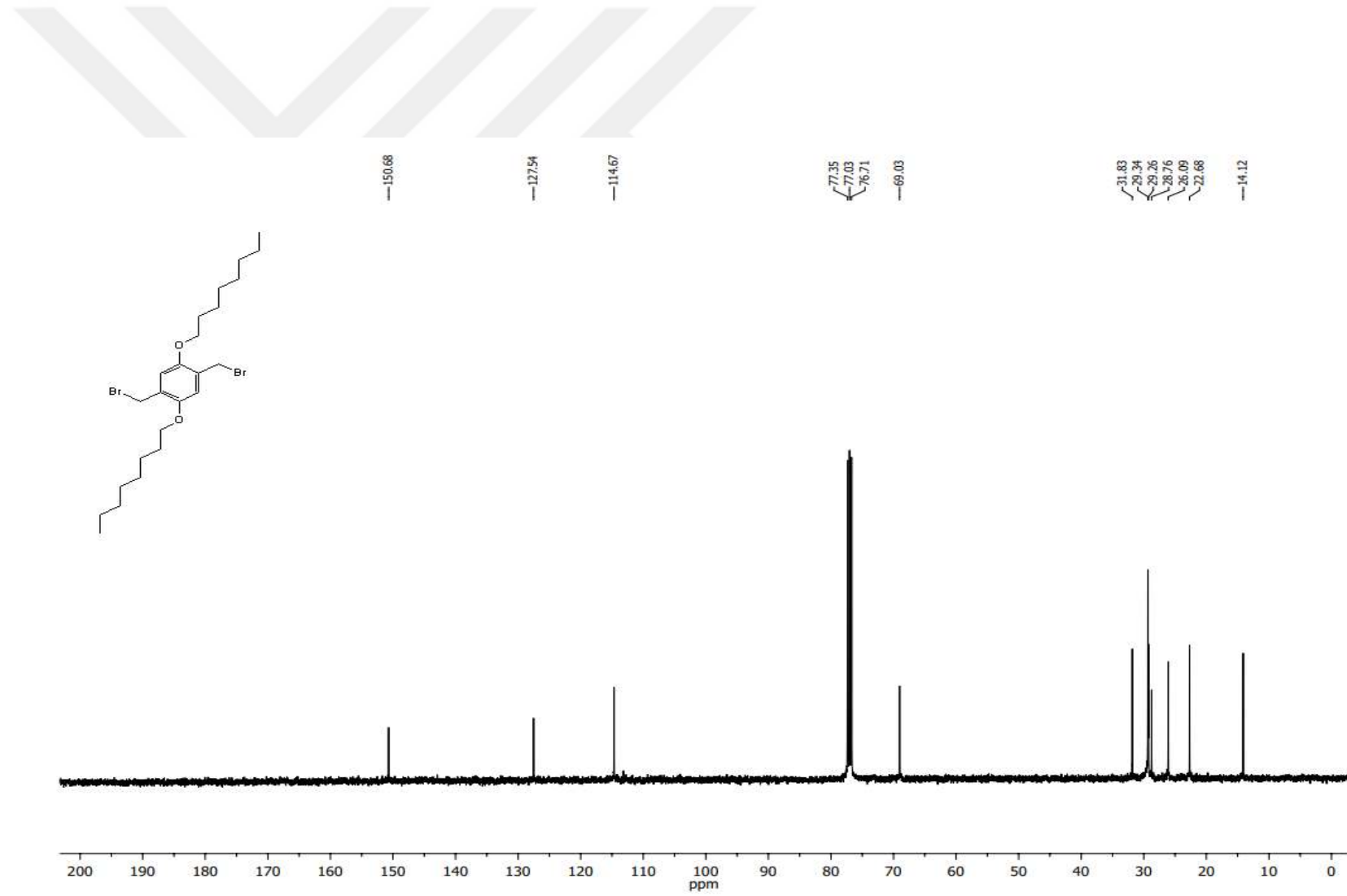
Şekil 4.4 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in (6) ¹H NMR spektrumu



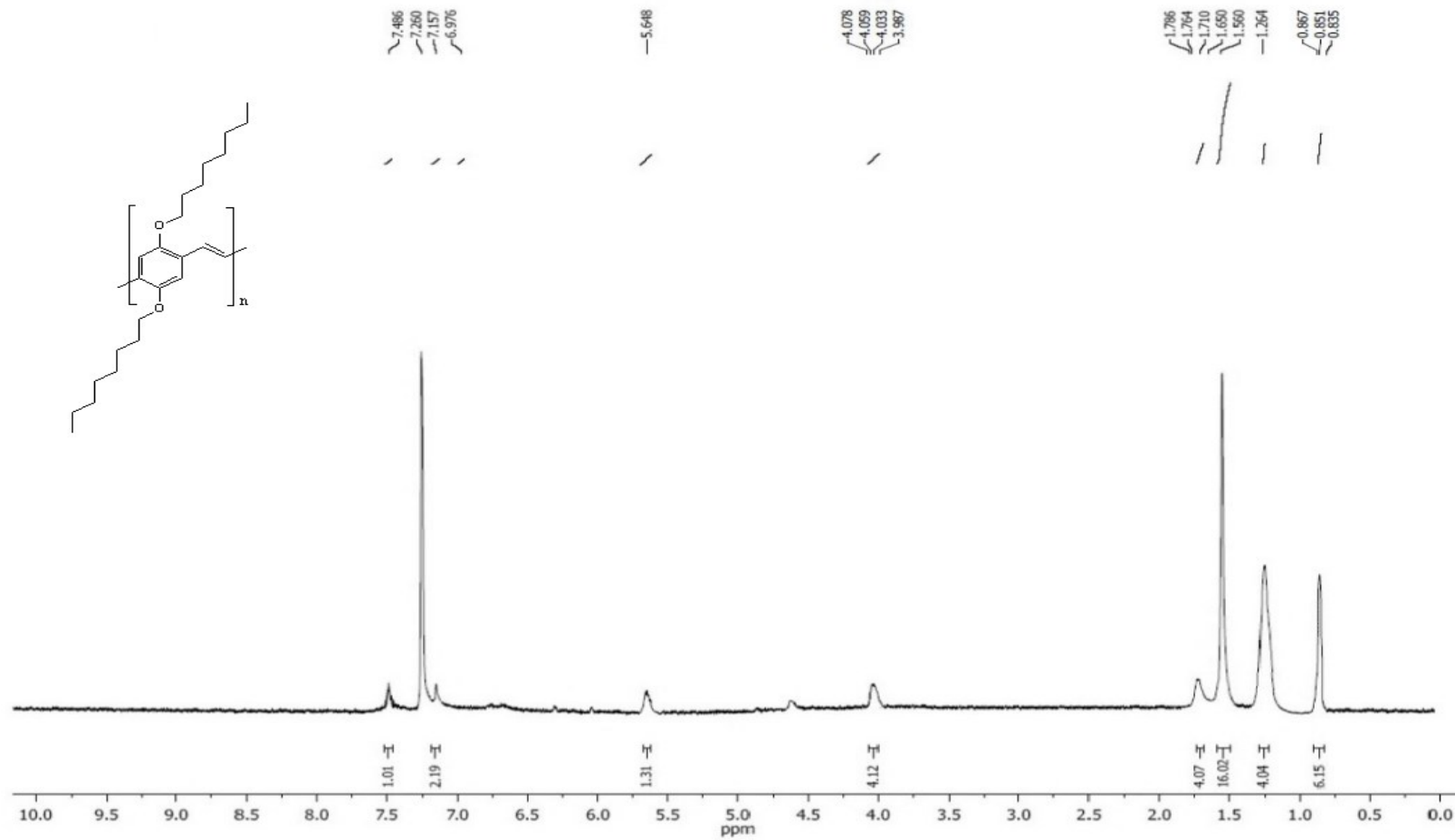
Şekil 4.5 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in (6) ^{13}C NMR spektrumu



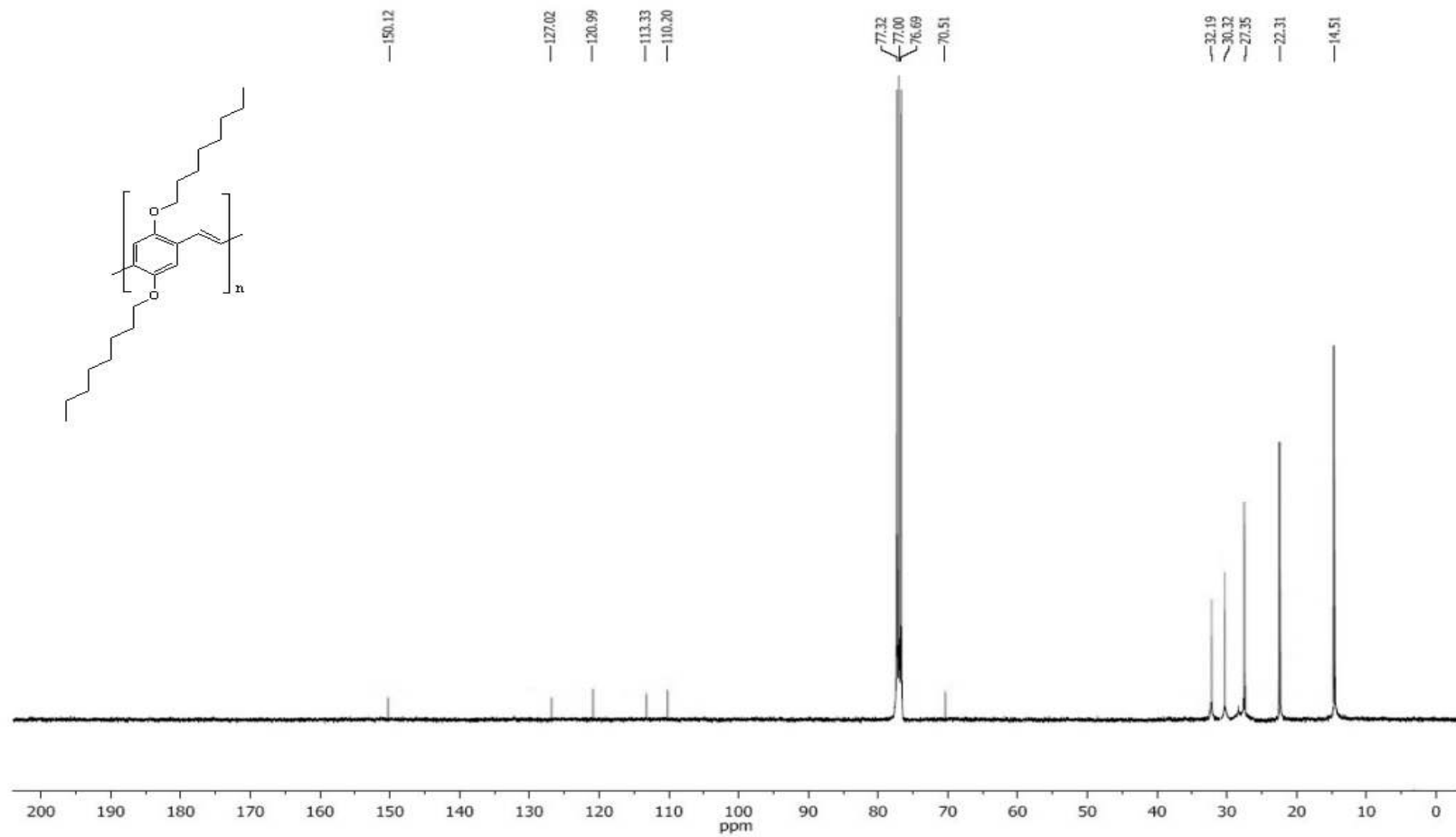
Şekil 4.6 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.7 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (11) ¹³C NMR spektrumu



Şekil 4.8 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.9 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) ^{13}C NMR spektrumu

4.4 Simetrik PPV Türevlerinin GPC Analizi

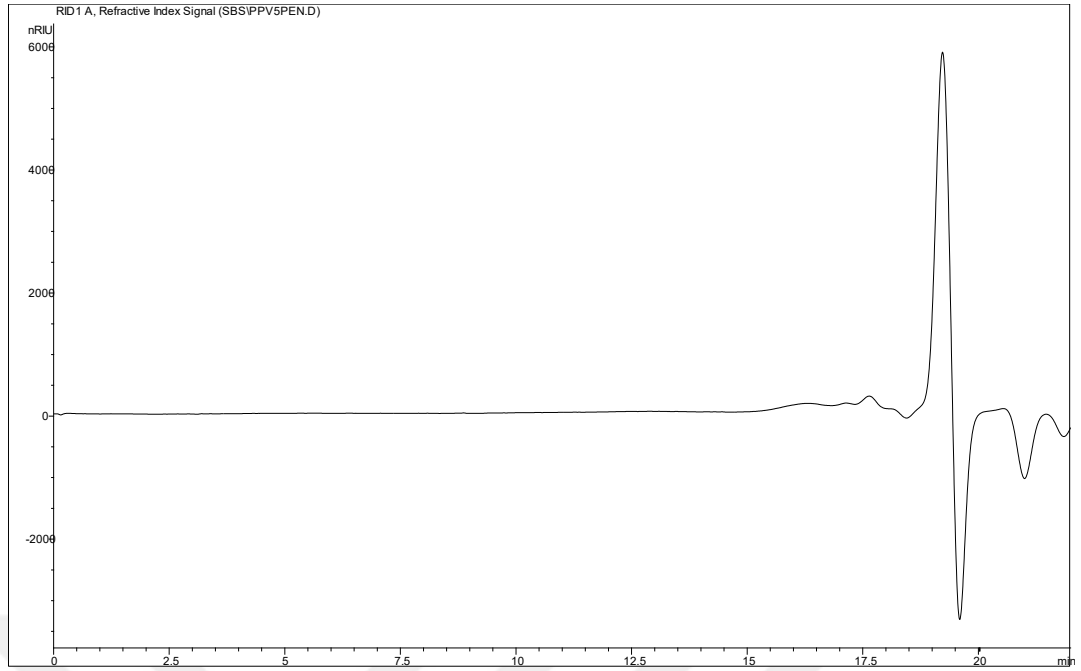
Simetrik PPV polimerlerinin ortalama moleköl ağırlıklarının belirlenmesi için refraktifindeks (RI) ve UV dedektöre sahip Agilent 1200 GPC cihazı kullanılmıştır. GPC’de sürükleyici faz olarak THF çözücüsü ve kalibrasyon için standart olarak polimetilmetaakrilat polimeri kullanılmıştır.

Simetrik PPV polimerleri için GPC cihazı kullanılarak belirlenen sayıca ortalama moleköl ağırlıklarının ($\overline{M}_n$), 12,780-22,230 aralığında olduğu bulunmuştur. Polimerlerin, polidispersite indekslerinin (PDI) 2,61-3,59 aralığında ve polimerizasyon derecesinin ($\overline{DP}_n$) ise 39-68 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça ortalama moleköl ağırlıkları ($\overline{M}_w$) ve z-ortalama moleköl ağırlıkları ($\overline{M}_z$) ise sırasıyla 35,150–79,770 ve 41,300–91,020 aralığında olduğu bulunmuştur. Aşağıda Tablo 4.2 de tüm simetrik dialkoksi polimerlerin elde edilen GPC sonuçları özetlenmiştir. Bu sonuçlar literatürde bildirilen bu tür polimerlerin değerleriyle tutarlıdır [8,29]. Aşağıda örnek olarak Şekil 4.10 da poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]’in (14) GPC elüsyon grafiği verilmiştir. Diğer polimerler, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12), poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13), poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (15) ve poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]’in (16) GPC elüsyon grafikleri Ek 36-39 da gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Simetrik PPV polimerlerin ölçülen GPC verileri

Polimerler	C atomlarının sayısı *	$\overline{M}_n$	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	PDI
PPV-S-Pr (12)	3	12,780	58	35,150	41,300	2,75
PPV-S-B (13)	4	15,650	63	40,890	47,310	2,61
PPV-S-Pen (14)	5	18,370	67	56,560	65,180	3,08
PPV-S-H (15)	7	22,230	68	79,770	91,020	3,59
PPV-S-O-(16)	8	14,200	39	45,050	52,400	3,17

*: Aromatik halkaya bağlı olan alkoksi grubundaki karbon (C) atomlarının sayısı



Şekil 4.10 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (**14**) GPC elüsyon grafiği

4.5 Simetrik Bileşiklerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

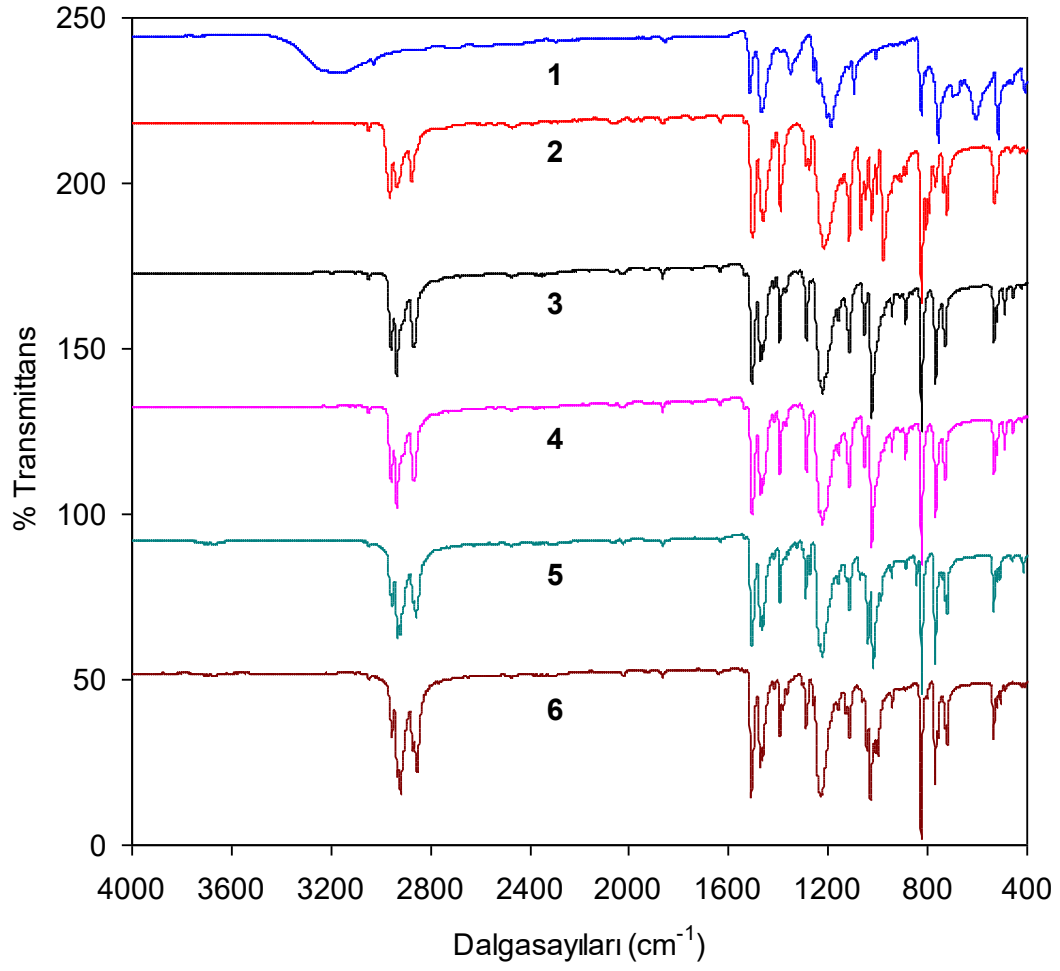
Bu bölümdeki FT-IR analizinde, ilk olarak hidrokinon bileşiğinin (**1**) ve sentezlenen türevlerinin (**2-6**) elde edilen FT-IR spektrumları incelenmiştir. Daha sonra sentezlenen monomerler (**7-11**) ve son olarak simetrik PPV polimerlerin (**12-16**) FT-IR spektrumlarından alınan veriler değerlendirilmiştir.

Hidrokinon (**1**) ve türevlerinin (**2-6**) FT-IR spektrumları Şekil 4.11 de verilmiştir. Bu spektrumlar karşılaştırıldığında, hidrokinon türevlerinde bütün piklerin şiddetlerinin değiştiğini ve daha keskin olduğu görülmüştür. Hidrokinon türevlerinde, hidrokinon spektrumuna kıyasla bazı piklerin kaybolması ve yeni piklerin ortaya çıkması reaksiyonların başarılı olduğunu göstermiştir. Şekil 4.11 de Hidrokinon bileşiğinin (**1**) FT-IR spektrumundan görülebileceği gibi hidrokinonun kimyasal yapısına uygun piklerin tamamı gözlemlenmiştir. Bu piklerin değerleri, hidrokinonun kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla analiz edilebilir. Hidrokinon (**1**), FT-IR'de farklı önemli bölgeler göstermektedir. O-H titreşimleri genellikle $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında ölçülür [92]. Bu çalışmada hidrokinonun (**1**) alınan spektrumunda, O-H geniş band gerilmesi, $3520-3020\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede gözlenmiştir. Burada hidrokinon bileşiğinin (**1**) absorbanısı güçlü veya orta şiddette olmakla birlikte zayıf omuz pikleri

de görülmüştür. 3227 ile 3153 cm^{-1} arasında güçlü absorbands pikleri yer alır, omuzlar ise 3374 cm^{-1} ve 3298 cm^{-1} de bulunur. Spektrumda 3227 ve 3153 cm^{-1} deki güçlü pikler, hidrokinonun hidroksil grubundaki O-H gerilmesinin farklı modlarına aittir. O-H bağlarının düzlem içi eğilme titreşimi 1370-1220 cm^{-1} aralığında meydana gelmiştir. O-H bağlarının güçlü ve orta düzlem içi eğilme titreşimleri yaklaşık 1352 ve 1258 cm^{-1} de beklenen aralıkta bulunmuştur. Aynı şekilde O-H bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimleri 910-710 cm^{-1} de gözlenmiştir [93]. Bu çalışmada ticari olarak alınan hidrokinon bileşiğinin (1), O-H bağlarının güçlü düzlem dışı eğilme titreşimleri yaklaşık 825 ve 756 cm^{-1} de görüldü ve bu da yine beklenen aralıkta bulunmuştur.

Benzen ve türevleri olan aromatik organik bileşikler için C-H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir [94,95]. Bu bölge C-H gerilme titreşimlerinin tanınması için karakteristik bölgedir. Bu çalışmada hidrokinon'un (1) aromatik halkaları 3103-3003 cm^{-1} aralığında C-H gerilme titreşimlerine sahip olduğu bulunmuştur. Hidrokinonun bu bölgedeki absorbandsı zayıf olmakla birlikte, 3076 ve 3029 cm^{-1} de gözlemlenebilir. Spektrumda 3076 ve 3029 cm^{-1} de güçlü ve orta şiddetteki pikler hidrokinonun aromatik halkasındaki C-H gerilme titreşimlerine aittir. Titreşimlerin tamamı beklenen bölgenin ortasında gözlemlendi. Bu görüş, bu gerilmelerin atom yer değiştirmelerinden etkilenmediğini açıkça göstermektedir. Normalde aromatik bileşikler için en güçlü absorpsiyonlar, C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 1300-1000 cm^{-1} aralığında ve düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 1000-750 cm^{-1} bölgesinde meydana gelir [96,97]. Bu çalışmada aromatik halkalardaki C-H bağlarının spesifik olarak 1302-1002 cm^{-1} arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye, 1001-751 cm^{-1} arasındaki bölge ise düzlem dışı eğilmeye aittir. Hidrokinon (1) için ana absorpsiyon bandları 1241, 1188, 1095, 1008, 700 ve 663 cm^{-1} de yer almakta olup bazı zayıf bandlar da görülebilmektedir. Hidrokinonun (1) FT-IR spektrumunda, aromatik halkalar için orta, güçlü ve zayıf C-H düzlem içi eğilme titreşimleri, yaklaşık 1241, 1188, 1095 ve 1008 cm^{-1} de bulunmuştur. Aromatik halkadaki orta ve zayıf C-H düzlem dışı eğilme titreşimler, yaklaşık 700 ve 663 cm^{-1} de gözlenmiştir. Spektrumda 1214-1154 cm^{-1} arasındaki bölge C-O bağlarının asimetric gerilmesine aittir. Yaklaşık 1206 cm^{-1} deki güçlü pik, C-O bağlarının asimetric gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Benzen ve türevlerinin FT-IR spektrumunda halka gerilme titreşimleri çok önemli olup, aromatik halkanın karakteristik özelliğidir. Yarım daire gerilmesi olarak bilinen, C=C ve C-C gerilme titreşimleri genellikle 1650-1430 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelir. Özellikle benzen türevlerinde 1650-1500 cm⁻¹ [98] ve 1500-1430 cm⁻¹ [99] bölgeleri arasındaki bandlar genellikle sırasıyla C=C ve C-C gerilme titreşimlerine aittir. Bu çalışmada, özellikle 1658-1498 cm⁻¹ arasındaki bölge C=C gerilme titreşimlerini ve 1498-1438 cm⁻¹ arasındaki bölge ise aromatik halkadaki C-C gerilme titreşimlerini göstermektedir. Aromatik halkadaki C=C ve C-C gerilme titreşimleri sırasıyla 1514 cm⁻¹ ve 1468 cm⁻¹ de güçlü şiddette gözlenmiştir. Bileşik hidrokinon (**1**) spektrumunda, 655-405 cm⁻¹ bölgesi, aromatik halkadaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimine aittir. C-C-C düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırasıyla 606 ve 515 cm⁻¹ de güçlü, 409 cm⁻¹ de orta şiddette görülmüştür. Hidrokinonun (**1**), FT-IR spektrumunda gözlemlenen bütün piklerin değerleri Tablo 4.3 de sunulmuştur.



Şekil 4.11 Hidrokinon (**1**) ve türevlerinin (**2-6**) FT-IR spektrumları

Tablo 4.3 Hidrokinon (1) için FT-IR verileri

Bağ veya Bileşik türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
O-H (Bileşik ve Bağ)	3600-3000 (Gerilme) 1350-1200 (Eğilme) düzlem içi eğilme 900-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	3520-3020 (Gerilme) 3374, 3298, 3227, 3153 1370-1220 (Eğilme) 1352, 1258 910-710 (Eğilme) 825, 756	z-z-g-g g-o z-z
C-H (Aromatik halka)	3100-3000 (Gerilme) 1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme 1000-750 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	3103-3003 (Gerilme) 3076, 3029 1302-1002 (Eğilme) 1241, 1188, 1095, 1008 1001-751 (Eğilme) 700, 663	g-o o-g-g-z o-z
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1658-1498 (Gerilme) 1514	g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1498-1438 (Gerilme) 1468	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) Düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	655-405 (Eğilme) 606, 515, 409	g-g-o
C-O (Bağ)	1200-1150 (Asimetrik gerilme)	1214-1154 (Asimetrik gerilme) 1206	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Hidrokinon türevlerinin (2-6) FT-IR spektrumlarından görülebileceği gibi (Şekil 4.11, 2-6) bu bileşiklerin kimyasal yapılarına uygun piklerin hepsi gözlemlenmiştir. Bu piklerin değerleri, hidrokinon türevlerinin (2-6) kimyasal yapıları ile ilgili açıklamalarda kullanılabilir.

Aşağıda hidrokinon türevlerinden 1,4-bis(oktoksi)benzen (**6**) bileşiğinin FT-IR spektrumundan elde edilen piklerin verileri yorumlanmıştır. Bu yorumlar genelde bütün hidrokinon türevleri için kullanılmıştır.

Hidrokinonun (**1**) hidroksil grubundaki O-H gerilmesinin farklı modlarına ait 3227 ve 3153 cm^{-1} 'deki güçlü pikler, tüm hidrokinon türevleri (**2-6**) için kaybolmuştur. Bu piklerin kaybolması, hidrokinonun hidroksil gruplarının kaybolduğunu ve başarılı bir alkilasyon reaksiyonu sonucunda yeni C-O-C bağının oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, C-O-C bağlarına sahip tüm hidrokinon türevleri için yaklaşık 1208 ve 1034 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü yeni pikler, hidrokinon türevlerinde (**2-6**) sırasıyla C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmesini göstermiştir. Bu yeni piklerin ortaya çıkması, alkilasyon reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştirildiği ve yeni C-O-C bağı oluşumunun ek kanıtları olarak yorumlanabilir.

3005-2845 cm^{-1} arasındaki bölge, alifatik alkan zincirlerinde C-H gerilme titreşimleri bölgesidir. 2937, 2917, 2871 ve 2851 cm^{-1} de görülen güçlü pikler, hidrokinon türevlerinin alifatik alkil zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerinin farklı modlarına işaret etmektedir. Bu piklerin 2937, 2917, 2871 ve 2851 cm^{-1} deki şiddetleri, parpozisyonlarında aromatik halka yapısına propil grubundan başlanarak oktil grubuna kadar karbon zinciri eklenmesinden itibaren kademeli olarak artmıştır. Yaklaşık 1456 ve 1417 cm^{-1} deki güçlü ve zayıf pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_2-$) zincirlerindeki C-H eğilme moduna aittir. Yaklaşık 1393 ve 1381 cm^{-1} deki güçlü ve orta pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H eğilme moduna aittir. Bu yeni piklerin ortaya çıkması, alkilasyon reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştiğinin ek kanıtları olarak kabul edilebilir.

Aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimleri, 3104-2904 cm^{-1} aralığındaki bölgede görülmektedir. Hidrokinon türevlerinin (**2-6**) bu bölgedeki absorpsiyonu yaklaşık 3080, 3045 ve 2955 cm^{-1} de zayıf ve güçlü pikler ile gözlemlenmiştir. 1300 ile 700 cm^{-1} aralığındaki bölge, aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme bölgesine aittir. Spesifik olarak, 1305-1005 cm^{-1} arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye ve 1005-715 cm^{-1} bölgesi ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem dışı eğilmesine aittir. Hidrokinon türevleri (**2-6**) için ana absorpsiyon bandları 1262, 1226, 1041, 1003, 906, 858, 838, 728 ve 719 cm^{-1} de görülmektedir.

1262, 1226 ve 1041 cm^{-1} de görülen güçlü ve orta şiddetteki pikler aromatik halkalardaki C-H düzlem içi eğilme modlarından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1003, 906, 858, 838, 728 ve 719 cm^{-1} de bulunan orta ve güçlü pikler ise aromatik halkadaki C-H düzlem dışı eğilme modlarından dolayı gözlenmektedir.

1650 ile 1430 cm^{-1} arasındaki bölge aromatik halka gerilmesidir. Spesifik olarak 1654-1494 cm^{-1} bölgesi C=C gerilme titreşimlerine ve 1494-1436 cm^{-1} bölgesinde C-C gerilme titreşimlerine ait olan bölgelerdir. 1508 cm^{-1} de bulunan güçlü pik aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine ait piktir. Yaklaşık 1467 cm^{-1} deki güçlü mod, hidrokinon türevlerinin (2-6) aromatik halkalarındaki C-C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.

652-402 cm^{-1} arasındaki bölge, hidrokinon türevlerinin (2-6) aromatik halkalarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 544, 511, 491, 453 ve 409 cm^{-1} deki güçlü, orta ve zayıf absorpsiyon modları, hidrokinon türevlerinin (2-6) aromatik halka yapılarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olabilir. Diğer hidrokinon türevlerinin (2-5) FT-IR spektrumlarında tüm bu açıklanan piklere benzer şekilde pikler oluşmuştur. Bunların açıklaması da benzer şekilde yapılabilir. Aşağıda örnek olarak, Tablo 4.4 de 1,4-bis(oktoksi)benzen (6) bileşiğinin için FT-IR verileri toplu olarak gösterilmiştir. Diğer hidrokinon türevleri; 1,4-bis(propoksi)benzen (2), 1,4-bis(bütoksi)benzen (3), 1,4-bis(pentoksi)benzen (4) ve 1,4-bis(heptoksi)benzen'in (5) elde edilen spektrumlarındaki veriler bu tez çalışmasının materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 4.4 1,4-Bis(oktoksi)benzen (**6**) için FT-IR verileri

Bağ Türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (Aromatik halka)	3100-2900 (Gerilme) 1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme 1000-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	3104-2904 (Gerilme) 3080, 3045, 2955 1305-1005 (Eğilme) 1262, 1226, 1159, 1127, 1105, 1063, 1041 1005-715 (Eğilme) 1003, 945, 906, 872, 858, 838, 759, 728, 719	z-z-g o-o-z-z-z-z-g g-z-o-z-g-o-z-g-g
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3005-2845 (Gerilme) 2937, 2917, 2871, 2851	g-g-g-g
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1654-1494 (Gerilme) 1508	g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1494-1436 (Gerilme) 1467	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi eğilme ve düzlem dışı eğilme titreşimi	652-402 (Eğilme) 544, 511, 491, 453, 409	g-z-o-o-z
-CH ₂ - (Alifatik, Alkan)	1465 (Eğilme)	1456, 1417	g-z
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1393, 1381	g-o
C-O-C (Asimetrik ve simetrik bağ gerilme)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilme) 1150-950 (Simetrik bağ gerilme)	1215-1155 1208 1155-956 1034	g g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Simetrik monomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.12 de gösterilmiştir. Hidrokinon türevleri (**2-6**) ve simetrik monomerlerin (**7-11**) FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, bazı piklerin şiddetinin değiştiğini, yani simetrik monomerler için bazı piklerin şiddetinin arttığını ve hidrokinon türevlerine (**2-6**) kıyasla daha

keskin hale geldiği görülmüştür. Ayrıca, Blanck reaksiyonu ile simetrik monomerlerin oluşması üzerine yeni pikler ortaya çıkmış ve bazı pikler kaybolmuştur, bu da tüm reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca, simetrik monomerlerin kimyasal yapılarını belirten bütün pikler görülmüştür. Bu piklerin yorumlanması, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (**11**) monomerinin FT-IR spektrumundan alınan verileri özelinde, bütün simetrik monomerlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için aşağıdaki gibi yapılabilir.

Bütün simetrik monomerlerin spektrumları incelendiğinde, gözlenen en çarpıcı fark, yaklaşık 688 cm^{-1} de ortaya çıkan ve C-Br bağı gerilme titreşimlerinin güçlü olduğunu gösteren yeni bir piktir. Spektrumlarda görülen 688 cm^{-1} deki pik, brommetilasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini ve sonuçta simetrik monomerlerin oluştuğunu göstermiştir.

Bu çalışmada, $3102\text{--}2902\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimlerine aittir. Simetrik monomerlerin bu bölgedeki absorpsiyonu yaklaşık 3075 , 3034 ve 2956 cm^{-1} de zayıf ve güçlü pikler ile gözlemlenmiştir. $1300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölge, aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme bölgesine aittir. Spesifik olarak, $1306\text{--}1006\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye ve $1006\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ bölgesi ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem dışı eğilmesine aittir. Simetrik monomerler için ana absorpsiyon bandları 1262 , 1226 , 1042 , 1003 , 906 , 858 , 839 , 728 ve 719 cm^{-1} de bulunmaktadır. 1262 , 1226 ve 1042 cm^{-1} de görülen güçlü ve orta şiddetteki pikler aromatik halkalardaki C-H düzlem içi eğilme modlarından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1003 , 906 , 858 , 839 , 728 ve 719 cm^{-1} de görülen pikler aromatik halkadaki C-H düzlem dışı eğilme modlarından kaynaklanmaktadır.

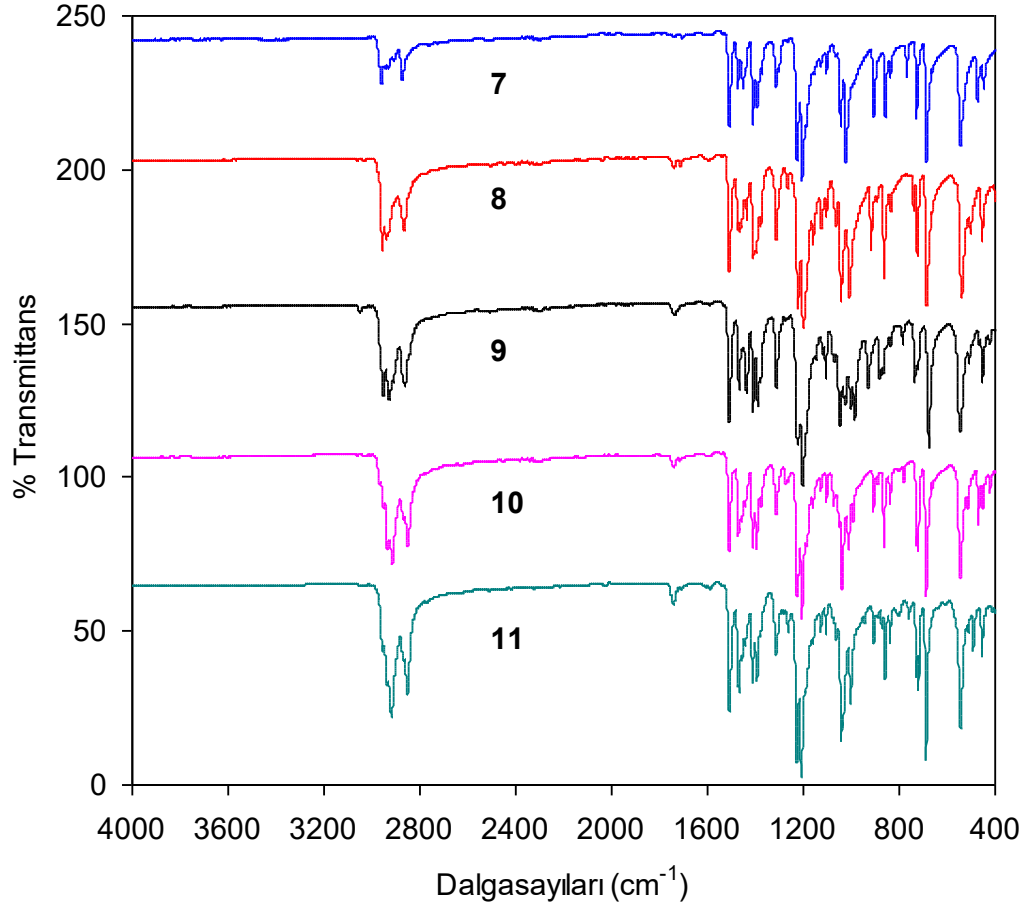
$3006\text{--}2846\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge, alifatik alkan zincirlerinde C-H gerilme titreşimleri bölgesidir. 2937 , 2917 , 2867 ve 2851 cm^{-1} de görülen güçlü pikler, simetrik dialkoksi monomerlerin alifatik alkil zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerinin farklı modlarına işaret etmektedir. Bu piklerin 2937 , 2917 , 2867 ve 2851 cm^{-1} deki şiddetleri, simetrik monomerlerin aromatik halka yapısına para-pozisyonlarında propoksi grubundan başlanarak oktoksi grubuna kadar karbon zinciri eklenmesinden

itibaren kademeli olarak artmıştır. Yaklaşık 1456 ve 1411 cm^{-1} deki güçlü ve zayıf pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_2-$) zincirlerindeki C-H eğilme moduna aittir. Yaklaşık 1394 ve 1382 cm^{-1} de görülen güçlü ve orta şiddetteki pikler, simetrik monomerlerin alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H eğilmesine aittir.

1650 ile 1430 cm^{-1} arasındaki bölge, aromatik halka gerilmesidir. Bu çalışmada özellikle 1655-1495 cm^{-1} bölgesi C=C gerilme titreşimlerine ve 1495-1437 cm^{-1} bölgesi ise C-C gerilme titreşimlerine aittir. 1508 cm^{-1} deki güçlü pik aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine aittir. 1467 cm^{-1} de görülen güçlü pik, simetrik monomerlerin aromatik halkalarındaki C-C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.

1216 ile 957 cm^{-1} arasındaki bölge, simetrik monomerlerdeki C-O-C asimetric ve simetrik bağ gerilmesidir, özellikle simetrik monomerlerdeki C-O-C bağlarının asimetric gerilmesi 1216-1156 cm^{-1} bölgesinde ve simetrik gerilmesi ise 1156-957 cm^{-1} bölgesinde pik vermektedir. Yaklaşık 1208 ve 1034 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pikler, simetrik monomerlerin C-O-C asimetric ve simetrik bağ gerilmesidir.

653-403 cm^{-1} arasındaki bölge, simetrik monomerlerin aromatik halkalarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 544, 511, 491, 454 ve 409 cm^{-1} deki güçlü, orta ve zayıf absorpsiyon modları, simetrik monomerlerin aromatik halkasındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olabilir. Diğer simetrik monomerlerin (7-10) FT-IR spektrumları da tüm bu açıklanan piklere yakın değerler göstermiştir ve bunların yorumları da aynı şekilde yapılabilir. Aşağıda örnek olarak, Tablo 4.5 de 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (11) monomeri için FT-IR spektrumunda gözlenen bütün piklerin verileri gösterilmiştir. Diğer simetrik monomerler; 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (7), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen (8), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen (9) ve 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (10) elde edilen spektrumlarındaki veriler bu tez çalışmasının materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 4.12 Simetrik monomerlerin (7-11) FT-IR spektrumları

Tablo 4.5 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (**11**) için FT-IR verileri

Bağ türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (Aromatik halka)	3100-2900 (Gerilme) 1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme 1000-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	3102-2902 (Gerilme) 3075, 3034, 2956 1306-1006 (Eğilme) 1262, 1226, 1159, 1127, 1105, 1063, 1042 1006-710 (Eğilme) 1003, 945, 906, 872, 858, 839, 803, 759, 728, 719	z-z-g o-o-z-z-z-z-g g-z-o-z-g-o-z-z-g-g
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3006-2846 (Gerilme) 2937, 2917, 2867, 2851	g-g-g-g
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1655-1495 (Gerilme) 1508	g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1495-1437 (Gerilme) 1467	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	653-403 (Eğilme) 544, 511, 491, 454, 409	g-z-o-o-z
-CH ₂ - (Alifatik, Alkan)	1465 (Eğilme)	1456, 1411	g-z
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1394, 1382	g-o
C-O-C (Asimetrik ve simetrik bağ gerilmesi)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilmesi) 1150-950 (Simetrik bağ gerilmesi)	1216-1156 1208 1156-957 1034	g g
C-Br (Alifatik, Alkan)	690-515 (Gerilme)	692-517 (Gerilme) 688	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Simetrik polimerlerin (12-16) FT-IR spektrumları Şekil 4.13 de verilmiştir. Simetrik monomerler ve simetrik polimerlerin spektrumları karşılaştırıldığında, bazı piklerin şiddetinin değiştiği, yani simetrik polimerler için bazı piklerin şiddeti artarken ve daha keskin hale gelirken, bazı piklerin şiddetinin azaldığı ve simetrik dialkoksi monomerlerinkine kıyasla daha geniş hale geldiği görülmüştür. FT-IR spektrumlarında daha geniş piklerin gözlemlenmesi, regid yapıları ve uzun konjuge zincirleri nedeniyle çoğu durumda polimerler için yaygındır. Ayrıca, simetrik polimerlerin FT-IR spektrumlarında, yeni piklerin ortaya çıkması ve bazı piklerin kaybolması, tüm polimerizasyon reaksiyonlarının Gilch yöntemiyle başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Spektrumlarda, simetrik dialkoksi polimerlerin kimyasal yapılarını açıklamada kullanılabilecek piklerin tamamı görülmüştür. Bu pikler, poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) polimerinin FT-IR spektrumundan alınan verileri özelinde, bütün simetrik dialkoksi polimerlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için aşağıdaki gibi yorumlanabilir.

Simetrik monomerlerdeki (7-11) C-Br bağ gerilme titreşimlerine ait 688 cm^{-1} 'deki güçlü pik tüm simetrik polimerler (12-16) için kaybolmuştur. Bu pikin kaybolması, simetrik monomerlerin Br atomlarının elimine edildiğini ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda yeni alifatik alken ($-\text{HC}=\text{CH}-$) çift bağının oluştuğunu göstermiştir. Monomer ve polimer spektrumları incelendiğinde, gözlenen en çarpıcı fark, tüm simetrik polimerler için yaklaşık 964 cm^{-1} de ortaya çıkan ve alifatik alken (s, trans- $\text{HC}=\text{CH}-$) bağının düzlem dışı eğilme modunu gösteren yeni bir pikin ortaya çıkmasıdır. Bu yeni pikin ortaya çıkması, Gilch polimerizasyon reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştiğini ve sonuçta simetrik polimerlerin oluştuğunu göstermiştir. Bu çalışmada $3106-2906\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimleri bölgesine aittir. Simetrik polimerlerin bu bölgedeki absorpsiyonu yaklaşık 3088 , 3055 ve 2951 cm^{-1} de zayıf, orta ve güçlü pikler ile gözlemlenebilir. 1300 ile 700 cm^{-1} aralığındaki bölge, aromatik halkadaki C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme bölgesini göstermektedir. Bu çalışmada, $1304-1004\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölge aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem içi eğilmesine ve $1004-720\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge ise düzlem dışı eğilmesine aittir. Simetrik polimerler için ana absorpsiyon bandları 1253 , 1049 , 1019 , 850 ve 722 cm^{-1} de bulunmaktadır. 1253 , 1049 ve 1019 cm^{-1} de görülen güçlü pikler aromatik halkalardaki C-H düzlem

içi eğilmelerden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 850 ve 722 cm^{-1} de görülen güçlü pikler, simetrik polimerlerin aromatik halkadaki C-H düzlem dışı eğilme modlarından kaynaklanmaktadır.

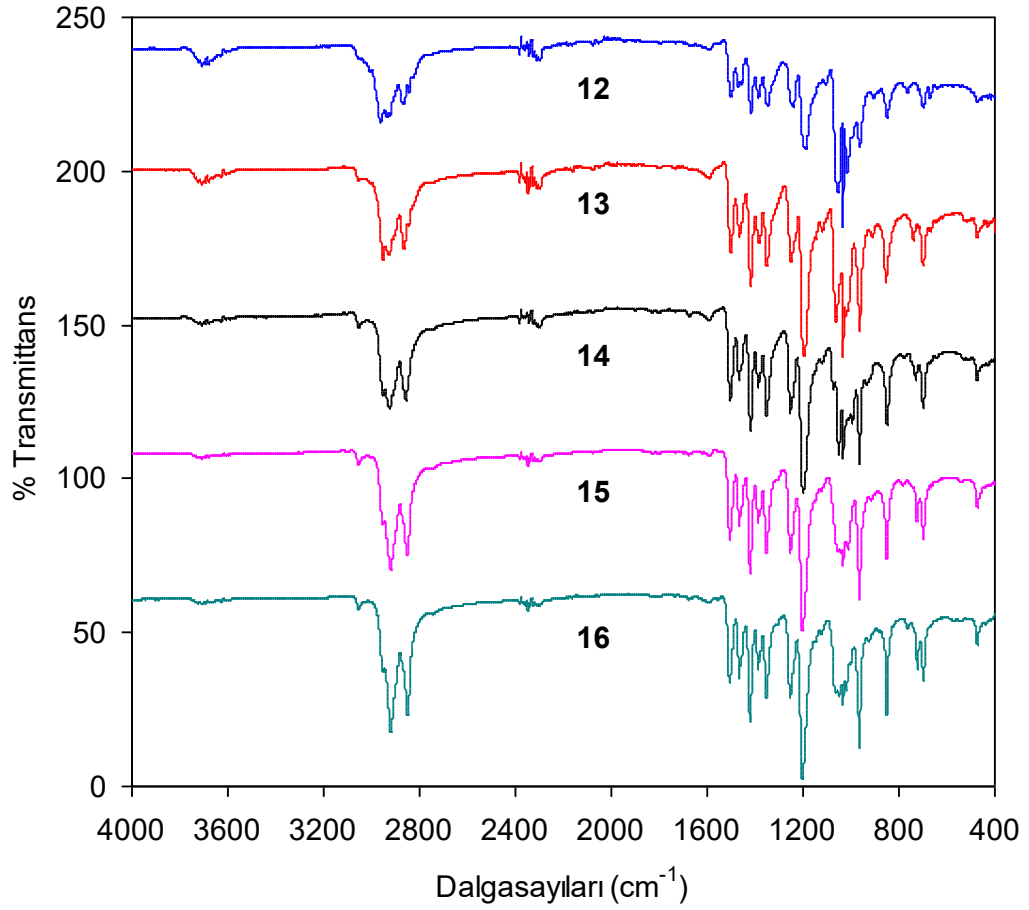
3001-2730 cm^{-1} arasındaki bölge alifatik alkan zincirlerinde C-H gerilme titreşimleri bölgesine aittir. Simetrik polimerlerin alifatik alkil zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerini gösteren güçlü ve zayıf pikler 2919, 2864, 2849 ve 2736 cm^{-1} de görülmektedir. Bu piklerin 2919, 2864, 2849 ve 2736 cm^{-1} deki şiddeti, polimerlerin ana zincirinde bulunan aromatik halka yapısına para-pozisyonlarında propoksi grubundan başlanarak oktoksi grubuna kadar karbon zinciri eklenmesinden itibaren kademeli olarak artmıştır. Yaklaşık 1454 ve 1420 cm^{-1} deki güçlü pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_2-$) zincirlerindeki C-H eğilme moduna aittir. Simetrik polimerlerin alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H eğilme moduna ait olan güçlü pikler, yaklaşık 1387 ve 1353 cm^{-1} de gözlenmektedir.

1653 ile 1435 cm^{-1} arasındaki bölge aromatik halka gerilmesidir. Özellikle 1653-1493 cm^{-1} bölgesi C=C gerilme titreşimleri ve 1493-1435 cm^{-1} bölgesi ise C-C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1506 cm^{-1} deki güçlü pik aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 1465 cm^{-1} de görülen güçlü pik, simetrik polimerlerin aromatik halkalarındaki C-C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.

1212 ile 955 cm^{-1} arasındaki bölge, simetrik polimerlerde C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmesidir, özellikle simetrik polimerlerde C-O-C bağlarının asimetrik gerilmesi 1212-1152 cm^{-1} bölgesinde ve simetrik gerilmesi ise 1152-955 cm^{-1} bölgesinde pik vermektedir. Yaklaşık 1202 ve 1033 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pikler, simetrik polimerlerde, C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmesidir.

699-408 cm^{-1} arasındaki bölge, simetrik polimerlerin aromatik halkalarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 697 ve 472 cm^{-1} deki güçlü ve orta şiddetteki absorbans modları, simetrik polimerlerin aromatik halka yapılarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olabilir. Diğer simetrik polimerlerin (12-15) FT-IR spektrumlarında tüm bu açıklanan piklere benzer şekilde pikler oluşmuştur ve açıklamaları da benzer şekilde yapılabilir. Simetrik polimer poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) için FT-IR spektrumunda gözlenen piklerinin verileri Tablo 4.6 da özetlenmiştir. Diğer simetrik

polimerler; poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**), poli[2,5-bis(büttoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**13**), poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**) ve poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (**15**) elde edilen spektrumlarındaki veriler bu tez çalışmasının materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



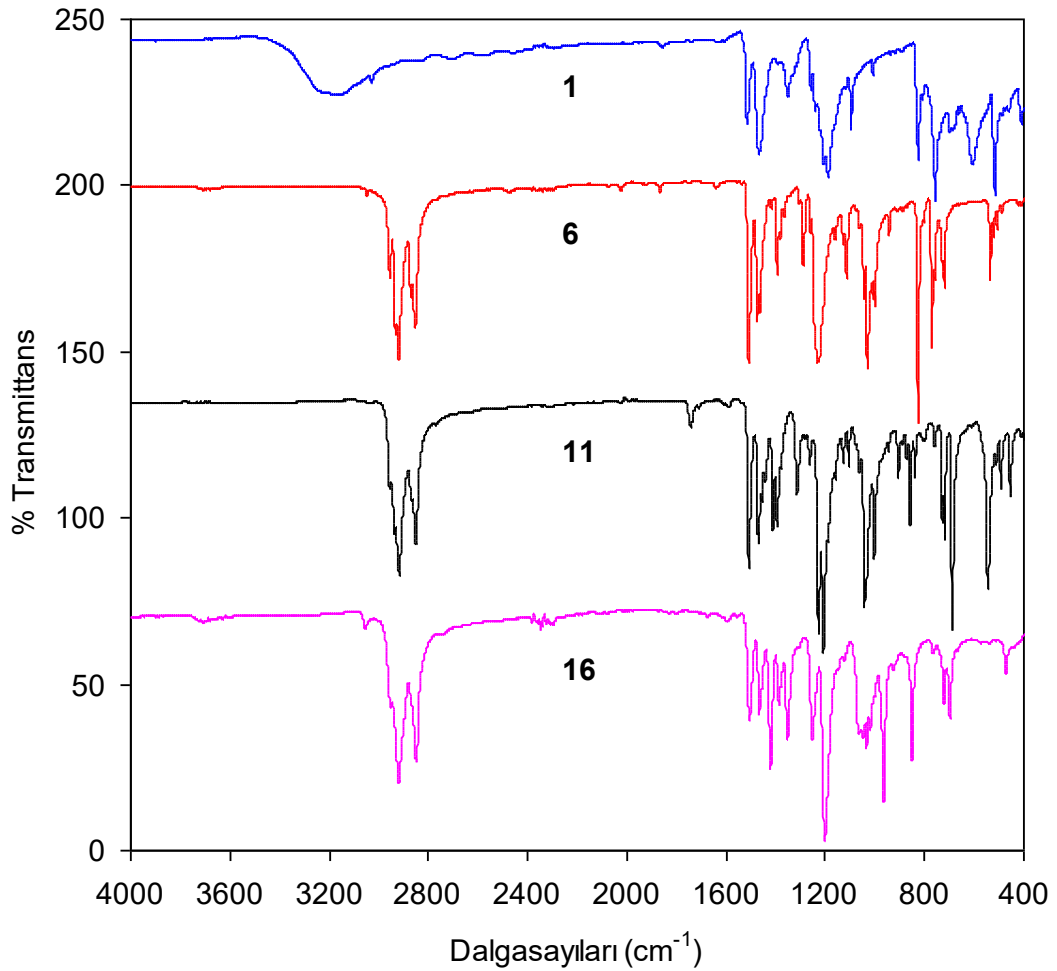
Şekil 4.13 Simetrik polimerlerin (**12-16**) FT-IR spektrumları

Tablo 4.6 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) için FT-IR verileri

Bağ türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (Aromatik halka)	3100-2900 (Gerilme)	3106-2906 (Gerilme) 3088, 3055, 2951	z-o-g
	1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme	1304-1004 (Eğilme) 1253, 1049, 1019	g-g-g-
	1000-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	1004-720 (Eğilme) 850, 722	g-g
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3001-2730 (Gerilme) 2919, 2864, 2849, 2736	g-g-g-z
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1653-1493 (Gerilme) 1506	g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1493-1435 (Gerilme) 1465	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	699-408 (Eğilme) 697, 472	g-o
-CH ₂ - (Alifatik, Alkan)	1465 (Eğilme)	1454, 1420	g-g
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1387, 1353	g-g
C-O-C (asimetrik ve simetrik bağ gerilmesi)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilmesi)	1212-1152 1202	g
	1150-950 (Simetrik bağ gerilmesi)	1152-955 1033	g
trans-HC=CH- (Alifatik, Alken)	990-800 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	991-801 (Eğilme) 964	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Aşağıda Şekil 4.14 de Hidrokinon (1), 1,4-bis(oktoksi)benzen (6), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (11) ve poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması gösterilmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması, bazı piklerin şiddetlerinin nasıl değiştiğini, yani bazı piklerin şiddeti artarken ve daha keskin hale gelirken, bazı piklerin şiddetinin azaldığını ve daha geniş hale geldiğini görme ve analiz etme fırsatı vermektedir. Ayrıca, kaybolan ve ortaya çıkan yeni pikler net bir şekilde görülebilir.



Şekil 4.14 Hidrokinon (1), 1,4-bis(oktoksi)benzen (6), 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (11) ve poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

4.6 Simetrik PPV Polimerlerinden Üretilen Filmlerin İletkenlik Ölçümleri

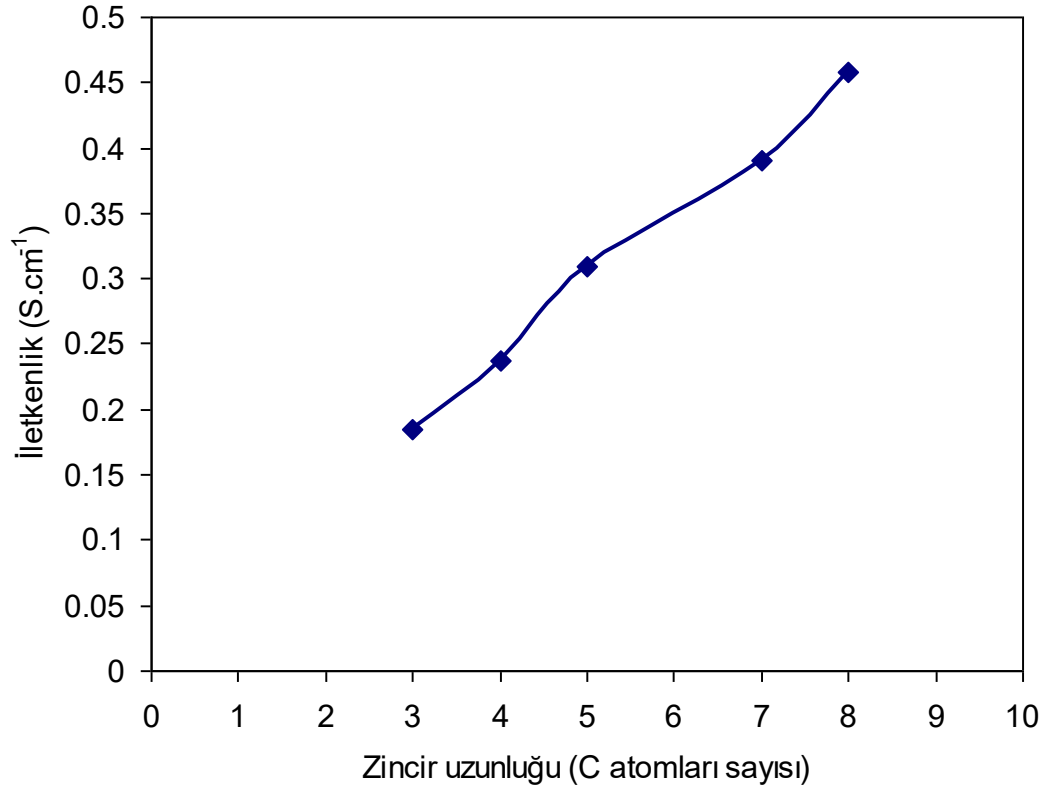
İletkenlik ölçümü sırasında dış taraftaki iki proba akım uygulanmış (0,12-1,2 μA) ve iç taraftaki iki prob arasındaki gerilim ölçülmüştür. İletkenliği ölçülen polimer filmlerinin çalışma aralığı (0.00048-0.08967 mV) bölgesinde ohmik olduğu görülmüştür. HCl asit ile doyurulmuş (doplanmış) poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) polimeri filminin ve poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimeri filminin özdirençleri (resistivite) sırasıyla 5,41367405 ve 2,18094792 Ωcm olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre yapılan hesaplamalarda poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) polimerinin iletkenlik değeri 0,184717437 Scm^{-1} ve poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimerinin ise 0,458516221 Scm^{-1} iletkenlik değeri gösterdiği belirlenmiştir. Bu iletkenlik ölçüm sonuçları daha önce yapılan ve literatürlerde belirtilen bu tür PPV polimerlerinin elektriksel iletkenlik değerleri ile benzerlikler göstermektedir [56,101-104]. Oda sıcaklığındaki dirençleri göz önünde bulundurulduğunda poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimer filminin direncinin, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) polimer filminin direncinden yaklaşık iki buçuk kat daha az değer gösterdiği bulunmuştur. İletkenlik değerindeki bu artışın nedeni, polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla polimer zincirleri üzerindeki konjugasyonun kararlılığının artması veya polimer zincirlerinin açılarak sindiyo taktik bir yapıya yaklaşması sonucu elektronların veya yükün polimer zincirleri boyunca delokalizasyonunun daha rahat olmasından kaynaklanıyor olabilir. İlaveten, bu polimer zincirleri üzerindeki konjugasyonun kararlılığının artması veya polimer zincirlerinin açılarak sindiyo taktik bir yapıya yaklaşması polimer ana zincir iskelet yapısı ile dopant maddesi arasında daha kolay yük transferi meydana gelmesine neden olabilir. HCl ile doplanmış simetrik polimerlerin filmleri için iletkenlik, özdirenç ve film kalınlığı değerleri Tablo 4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.7 Üretilen simetrik polimer filmlerinin ölçülen iletkenliklerinin ve film kalınlıklarının değerleri

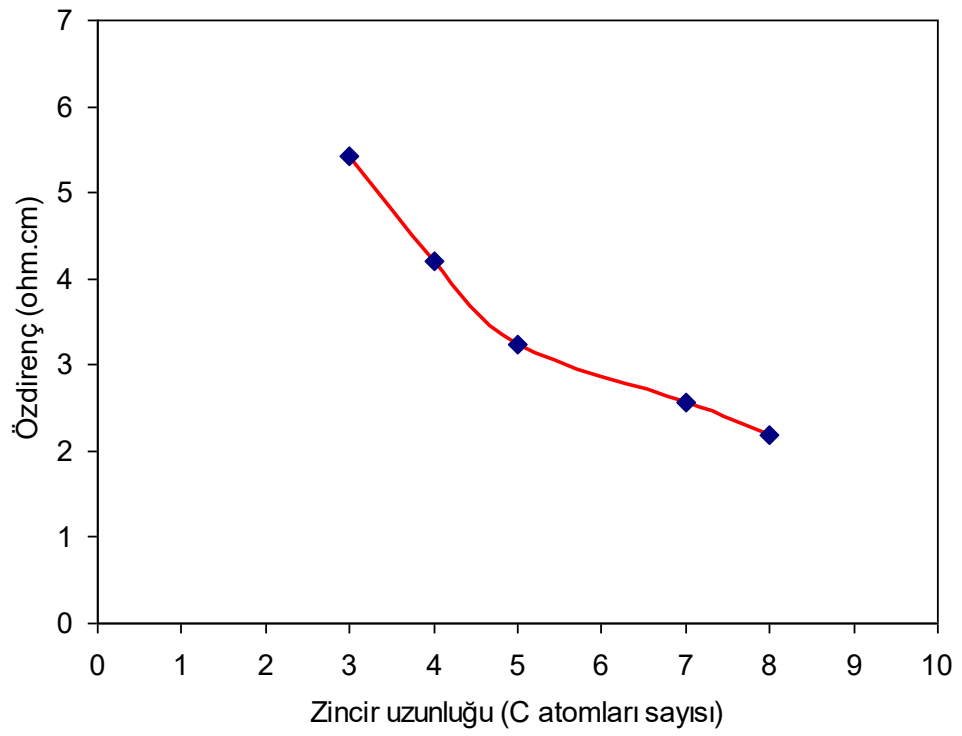
Filmler	C atomları sayısı *	İletkenlik (S/cm)	Özdirenç (Ωcm)	Film kalınlığı ortalama (μm)
PPV-S-Pr (12)	3	0,184717437	5,41367405	9
PPV-S-B (13)	4	0,237977276	4,20208187	10
PPV-S-Pen (14)	5	0,309641332	3,22954300	11
PPV-S-H (15)	7	0,389685271	2,56617345	11
PPV-S-O (16)	8	0,458516221	2,18094792	12

*: Aromatik halkaya bağlı olan alkoksi grubundaki karbon (C) atomlarının sayısı

Simetrik polimerlerin filmlerinin iletkenlikleri ve özdirençleri polimer yan grubu zincir uzunluğu artışına göre grafikleri hazırlanmış ve Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 da verilmiştir. Şekil 4.15 de görüldüğü gibi simetrik polimerleri filmlerinin iletkenlikleri polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla önemli derecede bir artış göstermiştir. Simetrik polimerleri filmlerin iletkenliklerindeki bu yükselmenin meydana gelmesinin nedeni polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla polimerlerin çözünürlüğünde önemli bir artış olmakta ve sonuçta daha kaliteli filmlerin ve film yüzeylerinde mikro çatlakların oluşmamasından kaynaklanıyor olabilir. Polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla bu tür polimerlerin çözünürlüğünde önemli bir artış meydana geldiği daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [29,91]. Simetrik polimerlerin filmlerinin SEM mikrografları incelendiğinde kısa yan grubu zincir uzunluğuna sahip olan polimer filmler içerisindeki kümeleşmeler veya mikro çatlaklar net olarak görülmektedir (Şekil 4.17 ve 4.18). Bu SEM analiz sonuçları ise iyi kalitede olmayan mikrofilmlerin oluşumunu göstermektedir. Diğer yandan, yan grubu zincir uzunluğu arttıkça morfolojik ve iletkenlik açısından daha kaliteli filmler oluştuğu gözlenmiştir. Benzeri yorumları Şekil 4.16 da özdirençlerdeki değişimi veren grafik için de kullanabiliriz.



Şekil 4.15 Simetrik PPV polimerlerin (12-16) filmlerinin iletkenlikleri



Şekil 4.16 Simetrik PPV polimerleri (12-16) filmlerin özdirençleri

4.7 Simetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Morfolojik Çalışmaları

Simetrik PPV polimerlerinden (12-16) hazırlanan filmlerin yüzeylerinin morfolojilerini gösteren fotoğrafları değişik magnefikasyonlarda alınarak ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Kloroform (CHCl_3) çözücüsünde hazırlanan simetrik dialkoksi PPV polimerleri (12-16) filmlerinin yüzeyindeki morfolojik özellikleri gösteren mikrograflar Şekil 4.17-4.26 da verilmiştir.

Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimerinin SEM migroflarından görüldüğü gibi bu polimerden üretilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.17, a ve b). Bu durum çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve orta kalitede filmler oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuçla birlikte, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimeri filminin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.18, a). Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimeri filmlerinin yüzey morfolojilerinde farkedilen önemli bir özelliği, filmlerde çok zayıf kristalik yapıların da meydana geldiğinin görülmesidir (Şekil 4.18, b). Ayrıca, bu filmlerin yüzeylerinin bazı kısımlarında ise mikroçatlaklar olduğu görülmektedir (Şekil 4.18, b).

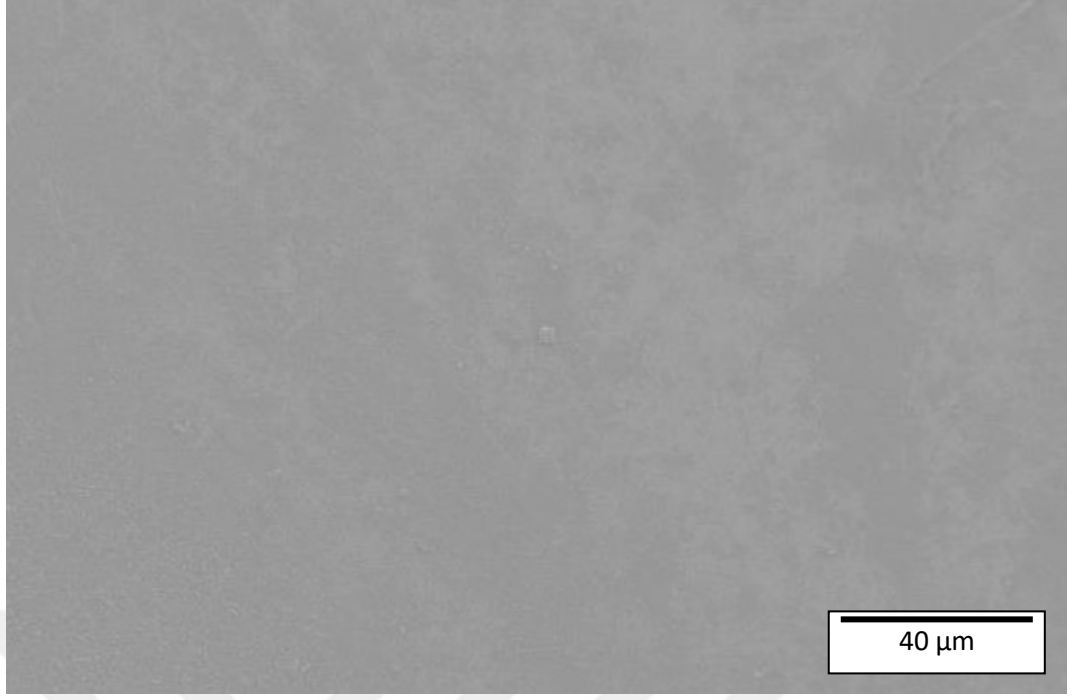
Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) polimerinin SEM migroflarından görüldüğü gibi bu polimerden elde edilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.19, a ve b). Bu sonuç çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve orta kalitede filmler oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.20, a). Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) polimeri filmlerinin yüzey morfolojilerinde farkedilen önemli bir özelliği, filmlerde çok zayıf kristalik yapıların meydana geldiğinin görülmesidir (Şekil 4.20, b). Ayrıca, bu filmlerin yüzeylerinin bazı kısımlarında ise mikroçatlaklar, kırık ve ayrılma şeklinde defektler olduğu görülmektedir (Şekil 4.20, b).

Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14) polimerinin SEM migroflarından görüldüğü gibi bu polimerden elde edilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda

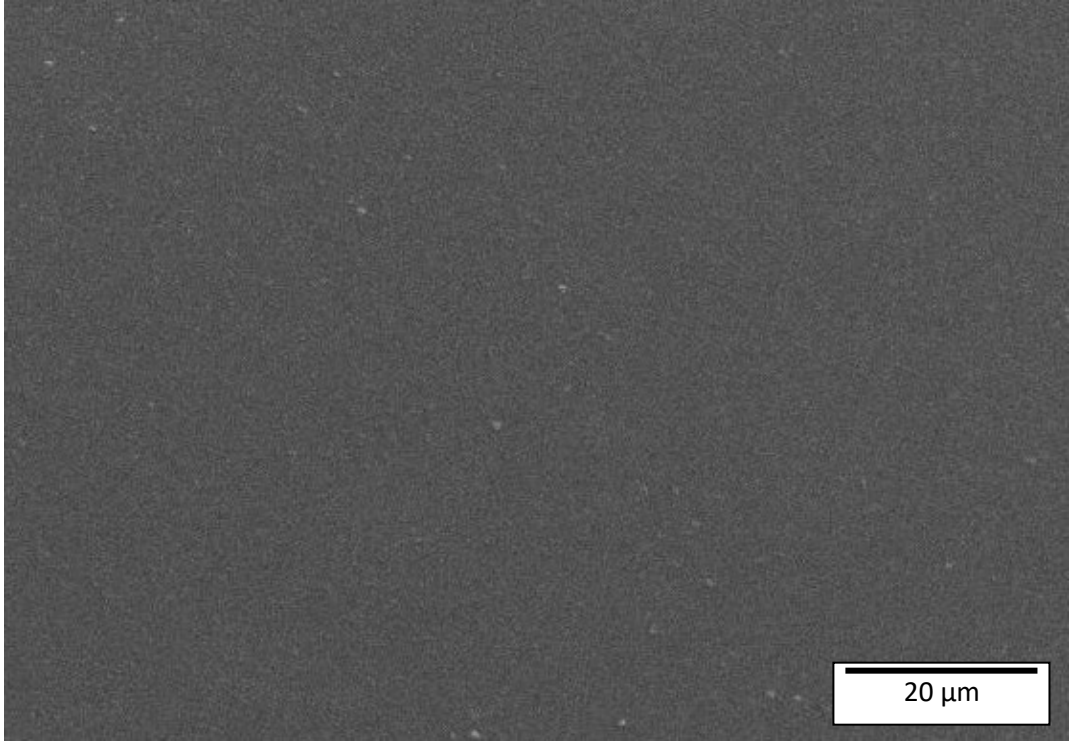
olduğu görülmektedir (Şekil 4.21, a ve b).). Bu sonuç çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve iyi kalitede filmler oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.22, a). Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**) polimeri filmlerinin yüzey morfolojilerinde farkedilen önemli bir özelliği, çok iyi kristalik yapıların, filmlerin bazı kısımlarında, meydana geldiğinin görülmesidir (Şekil 4.22, b).

Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) polimerinin SEM migroflarından görüldüğü gibi bu polimerden elde edilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.23, a ve b). Bu sonuç çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve iyi kalitede filmler oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) polimeri filmlerinin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.24, a). Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) polimeri filmlerinin yüzey morfolojilerinde farkedilen önemli bir özelliği, filmlerde çok zayıf kristalik yapıların meydana geldiğinin görülmesidir (Şekil 4.24, b).

Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimerinin SEM migroflarından görüldüğü gibi bu polimerden elde edilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.25, a ve b). Bu sonuç çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve iyi kalitede filmler oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.26, a). Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimeri filmlerinin yüzey morfolojilerinde farkedilen önemli bir özelliği, filmlerde çok zayıf kristalik yapıların meydana geldiğinin görülmesidir (Şekil 4.26, b).

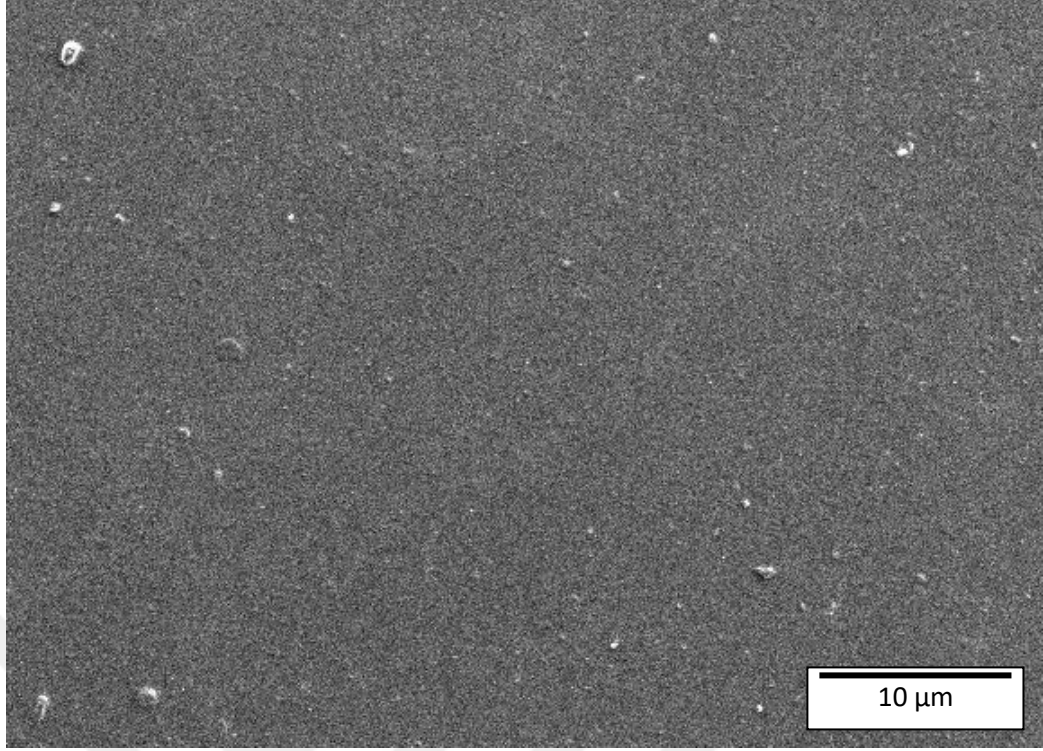


(a)

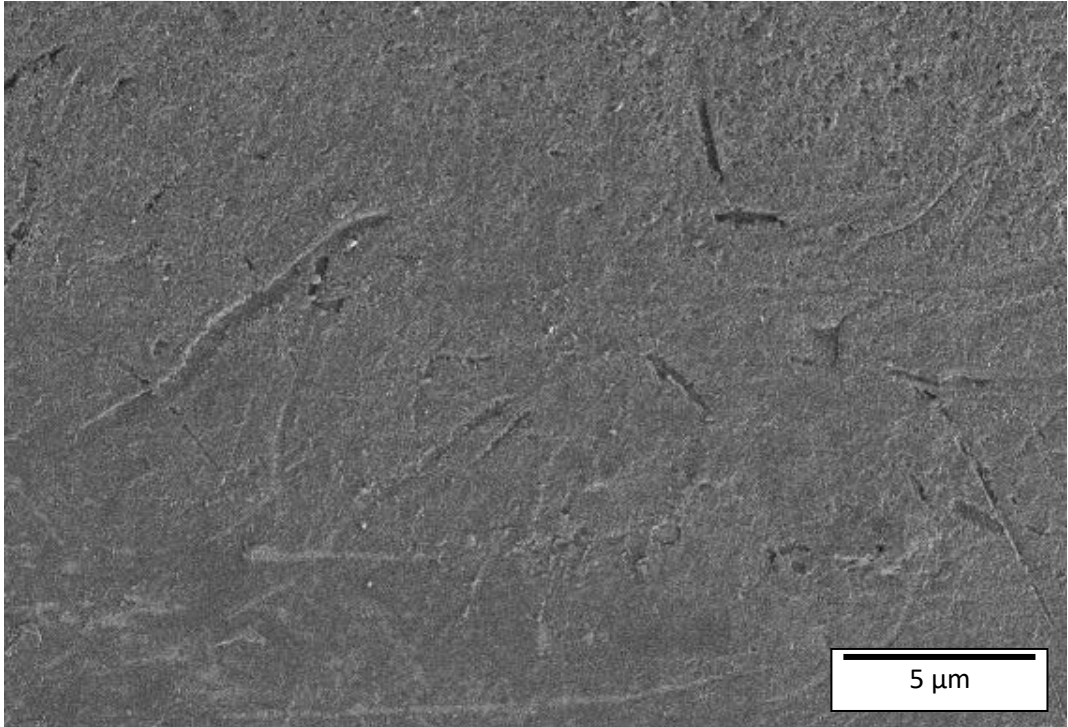


(b)

Şekil 4.17 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

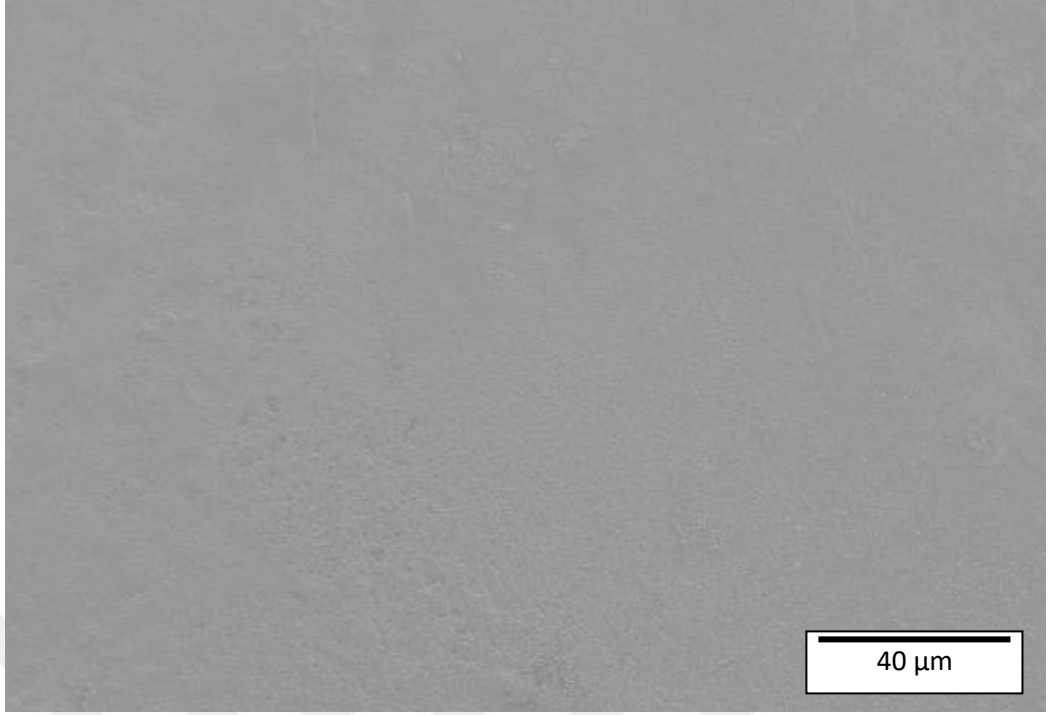


(a)

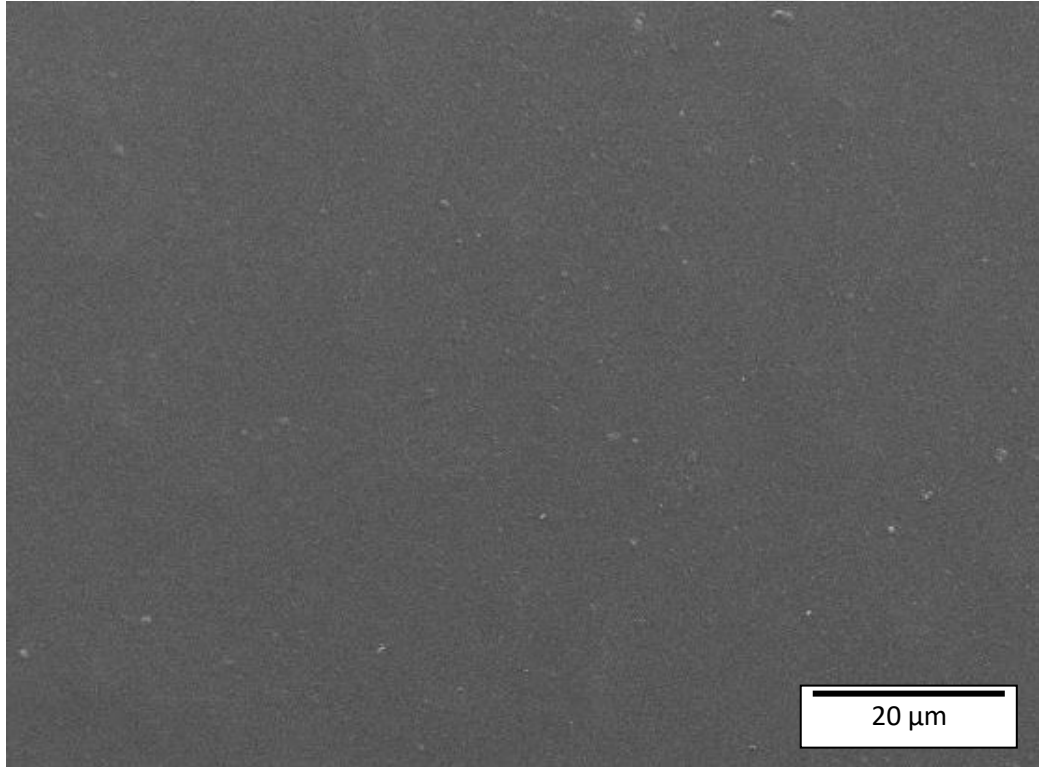


(b)

Şekil 4.18 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

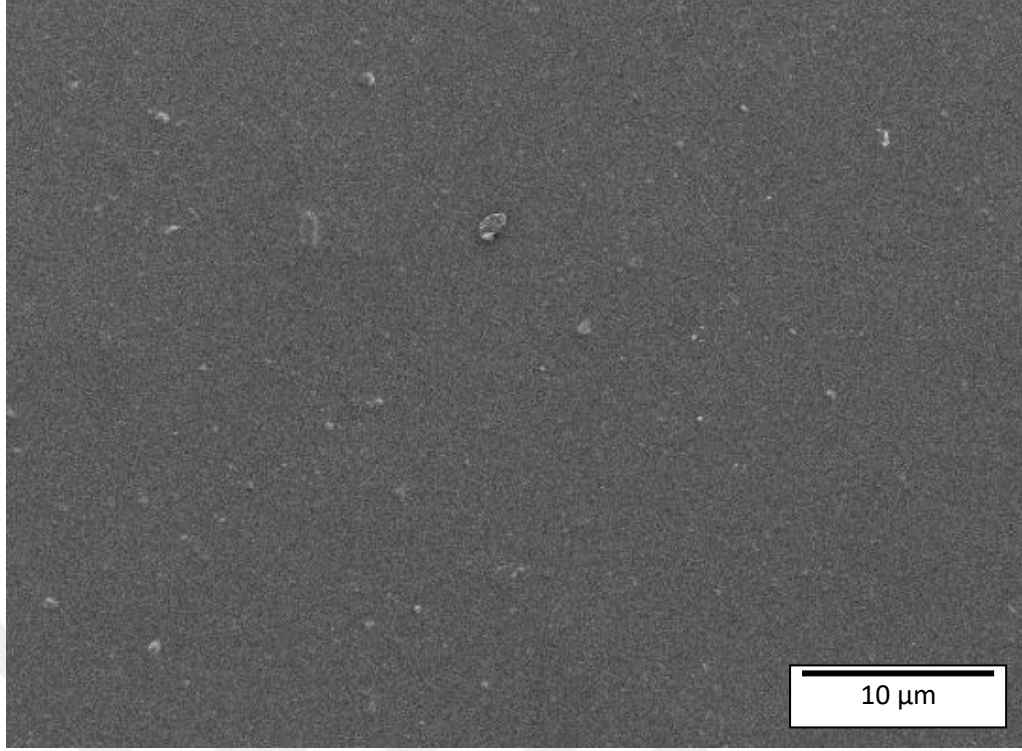


(a)

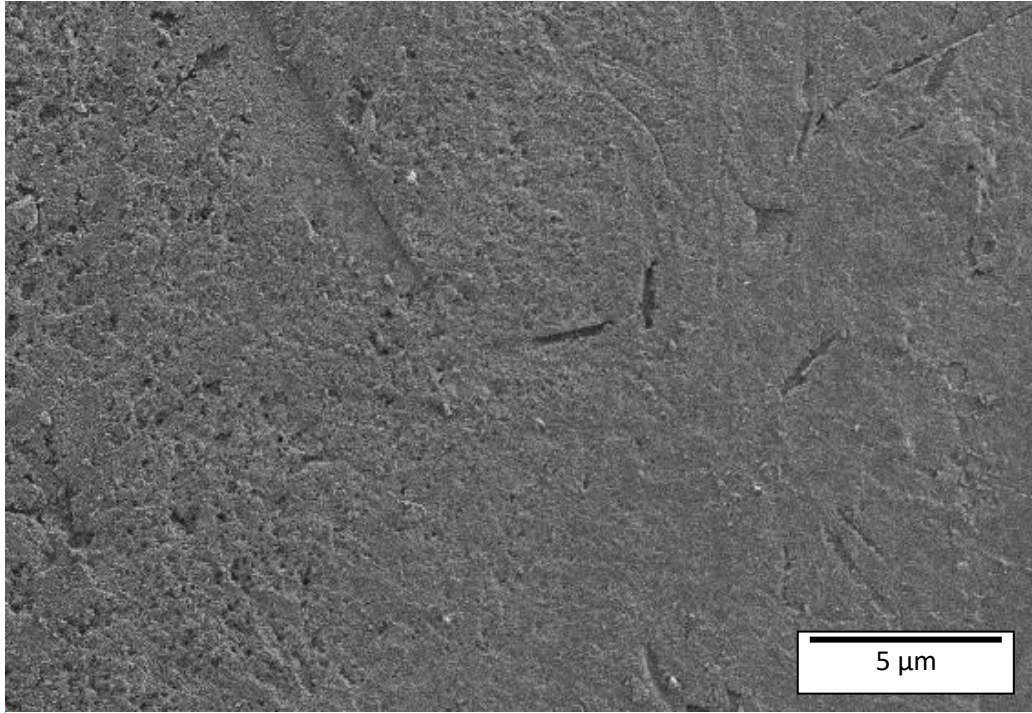


(b)

Şekil 4.19 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**13**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

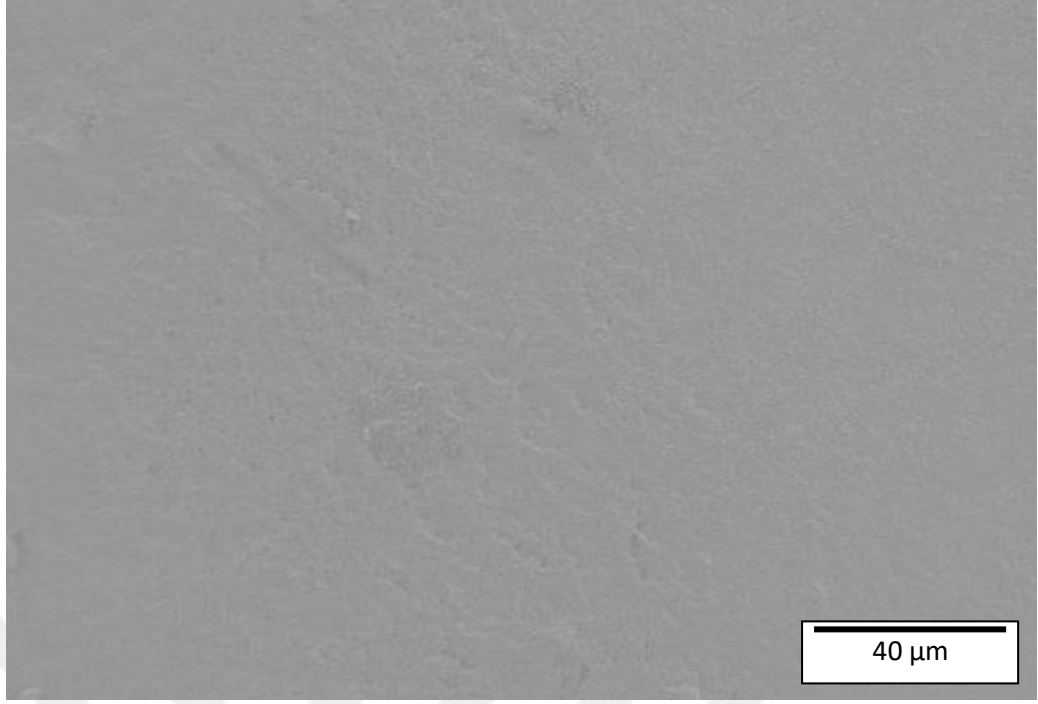


(a)

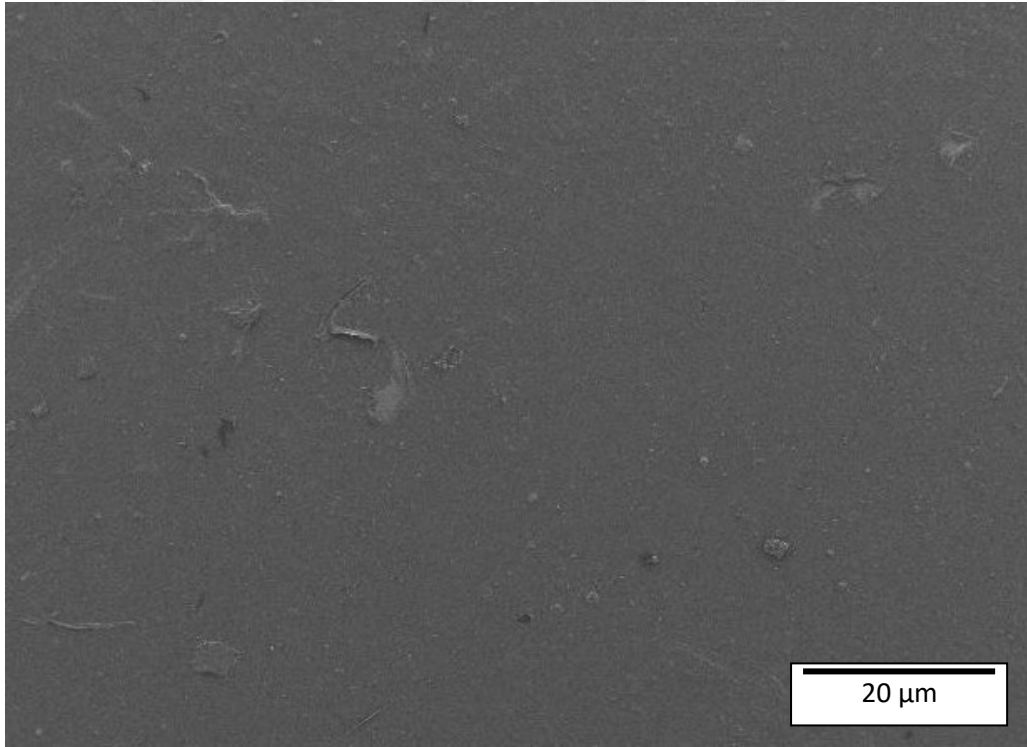


(b)

Şekil 4.20 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**13**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

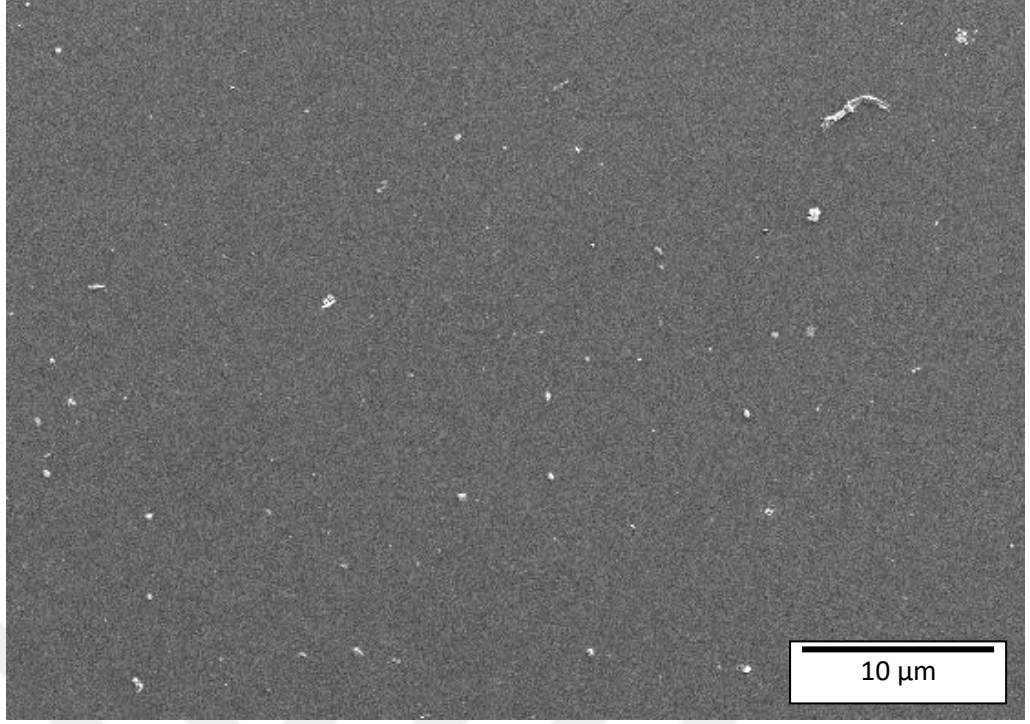


(a)

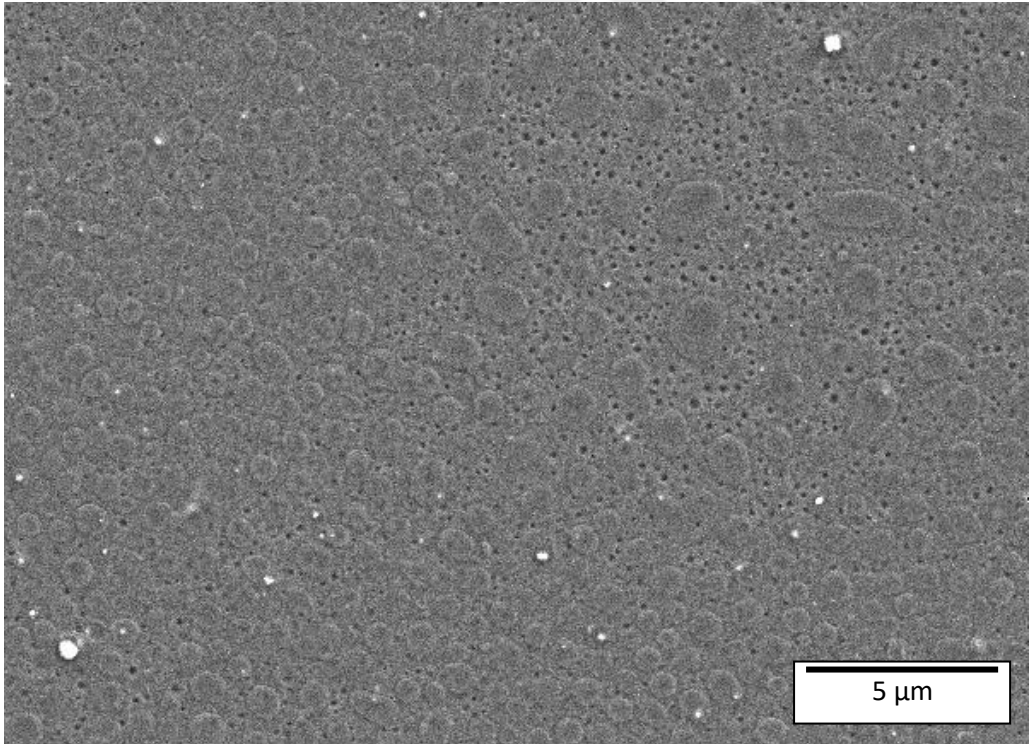


(b)

Şekil 4.21 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

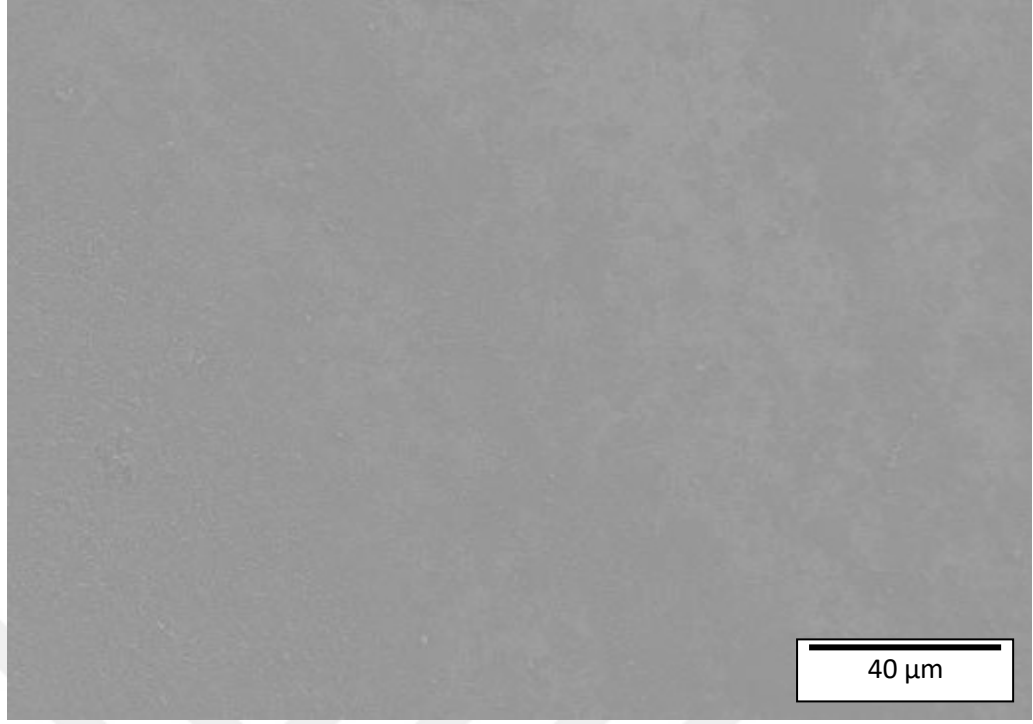


(a)

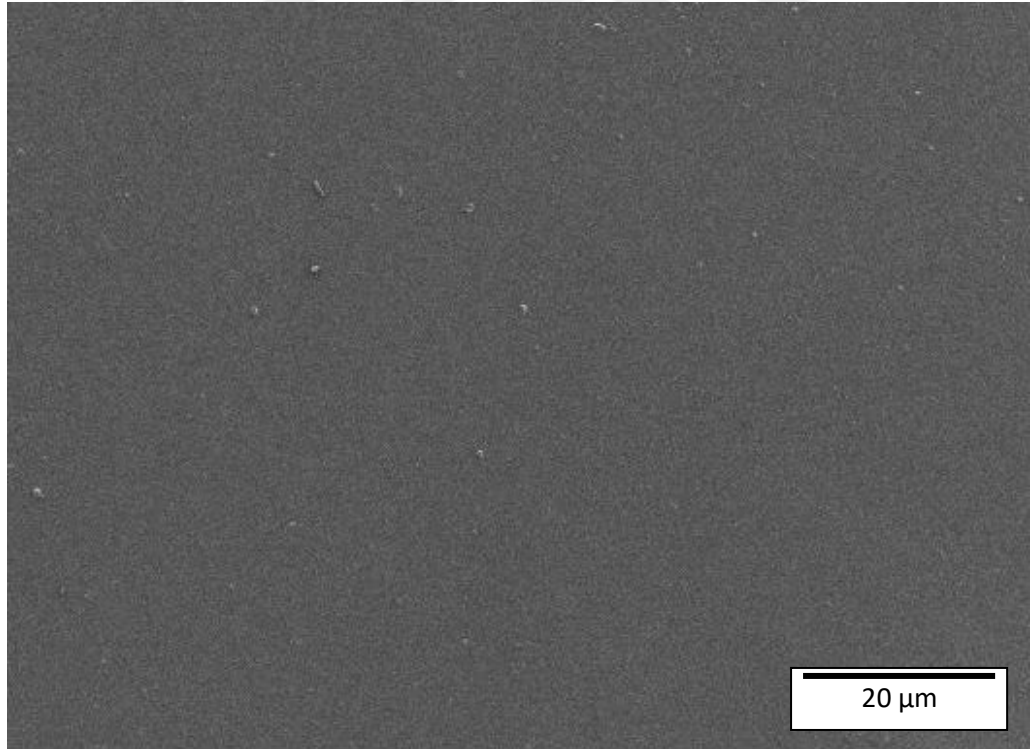


(b)

Şekil 4.22 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

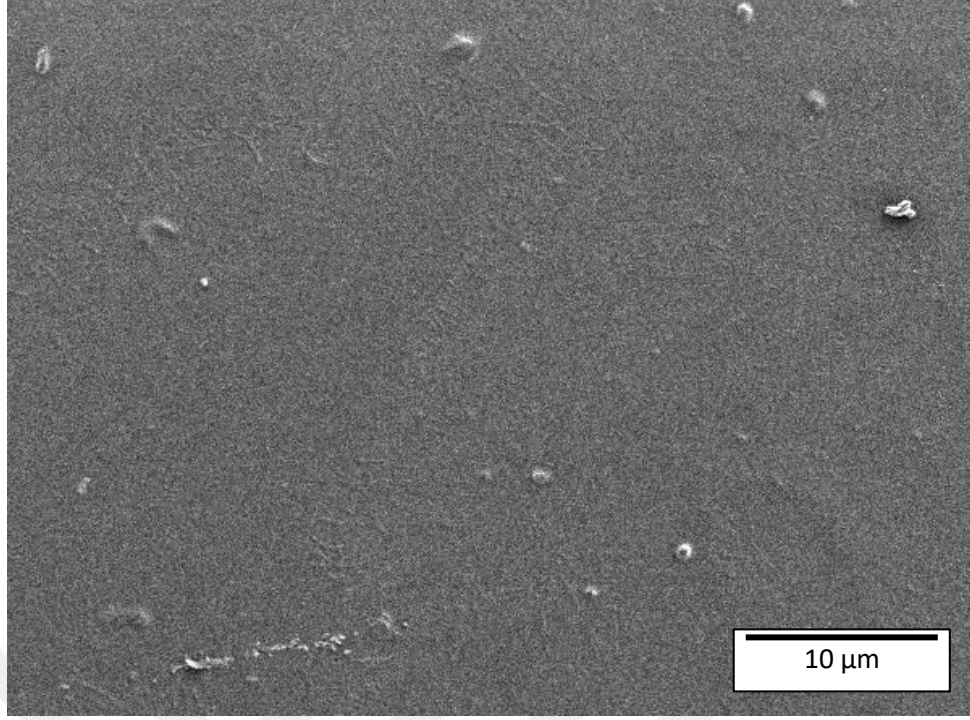


(a)

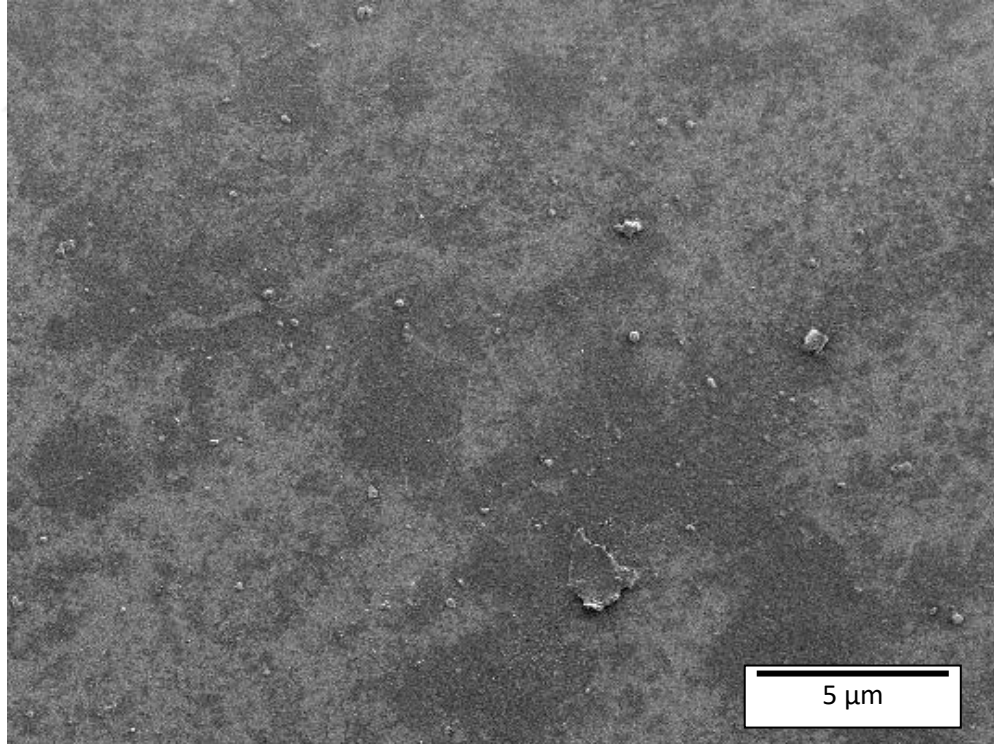


(b)

Şekil 4.23 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

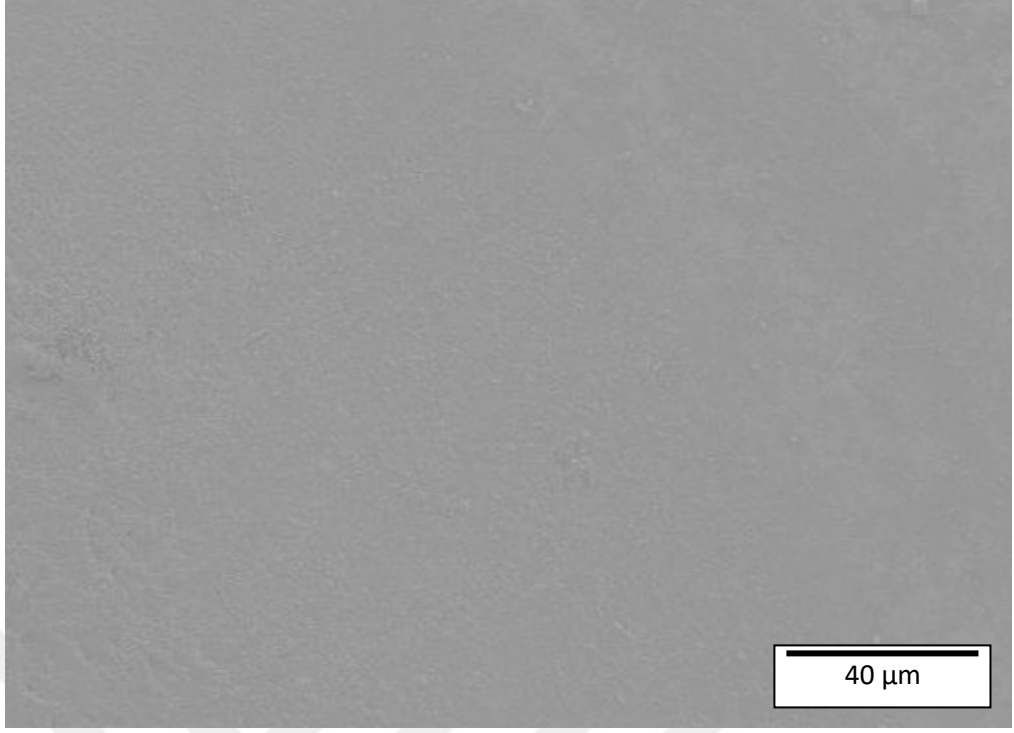


(a)

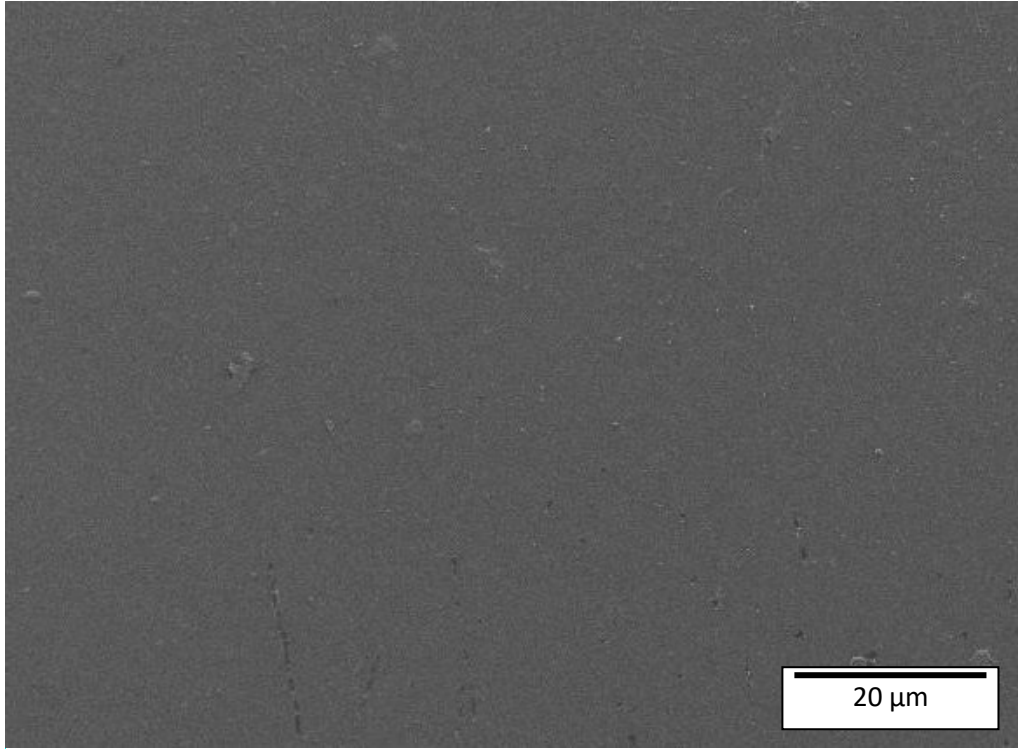


(b)

Şekil 4.24 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

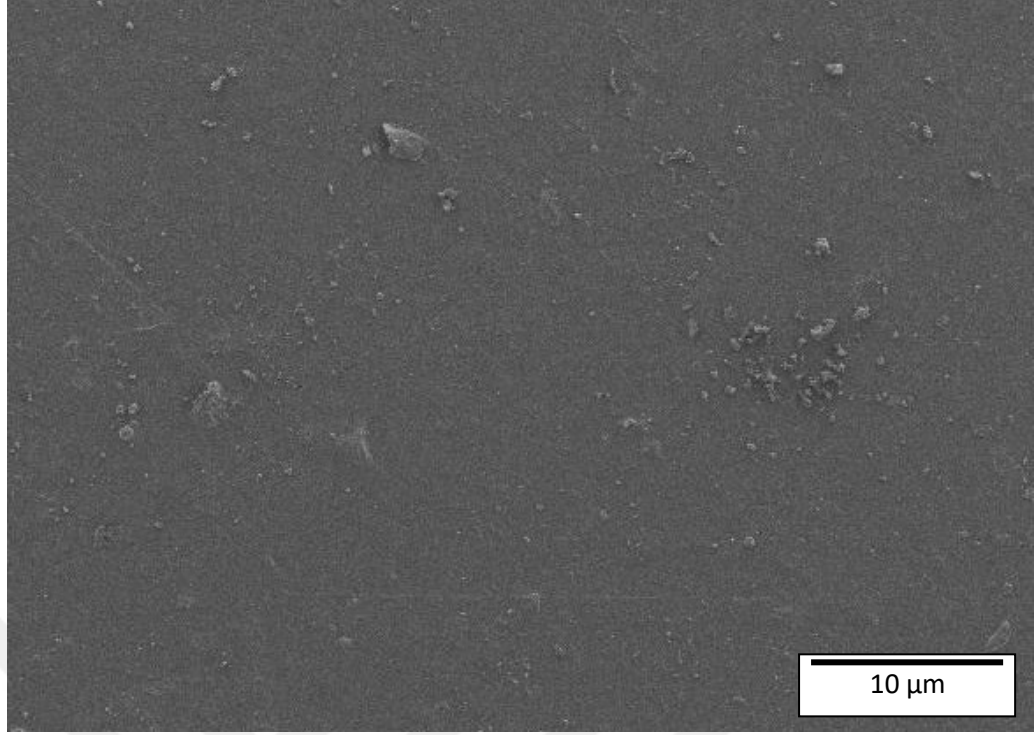


(a)

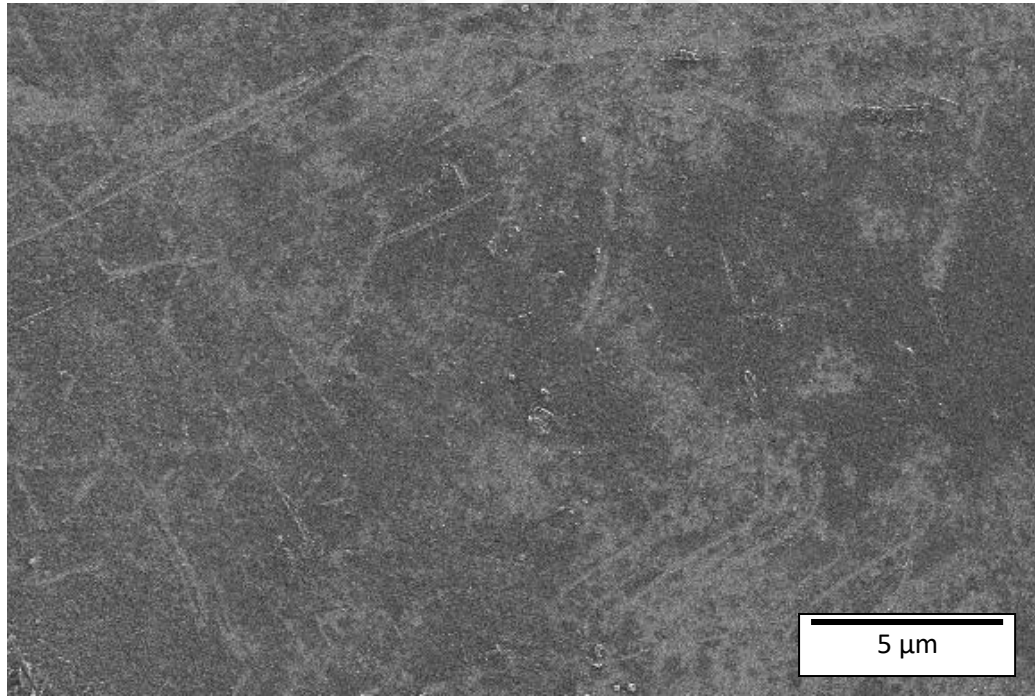


(b)

Şekil 4.25 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları



(a)



(b)

Şekil 4.26 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

4.7.1 Simetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Yan-Kesit (Cross-section) İncelemeleri

Bu tez çalışmasında simetrik PPV polimerleri (12-16) filmleri kloroform (CHCl_3) çözücüsünde hazırlanmıştır. Hazırlanan simetrik PPV polimerleri filmlerinin yan-kesitleri (cross-section) bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak incelenmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin kalınlıkları, filmlerin yan-kesitleri mikrograflarının ölçülmesinden faydalanarak belirlenmiştir. Tayin edilen bu ortalama film kalınlıkları ise iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Ölçülen bütün filmlerin kalınlıkları Tablo 4.7 de gösterilmiştir.

Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimeri filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneği Şekil 4.27 (a) da, ve bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsü ise Şekil 4.27 (b) de verilmiştir. SEM görüntüleri, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğunun ve homojenliğinin orta derecede olduğu, mat görünüme ve hafif gözenekli bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum çözücü ile polimer molekülleri arasında orta kalitede filmlerle sonuçlanan uygun etkileşimler olduğunu göstermektedir.

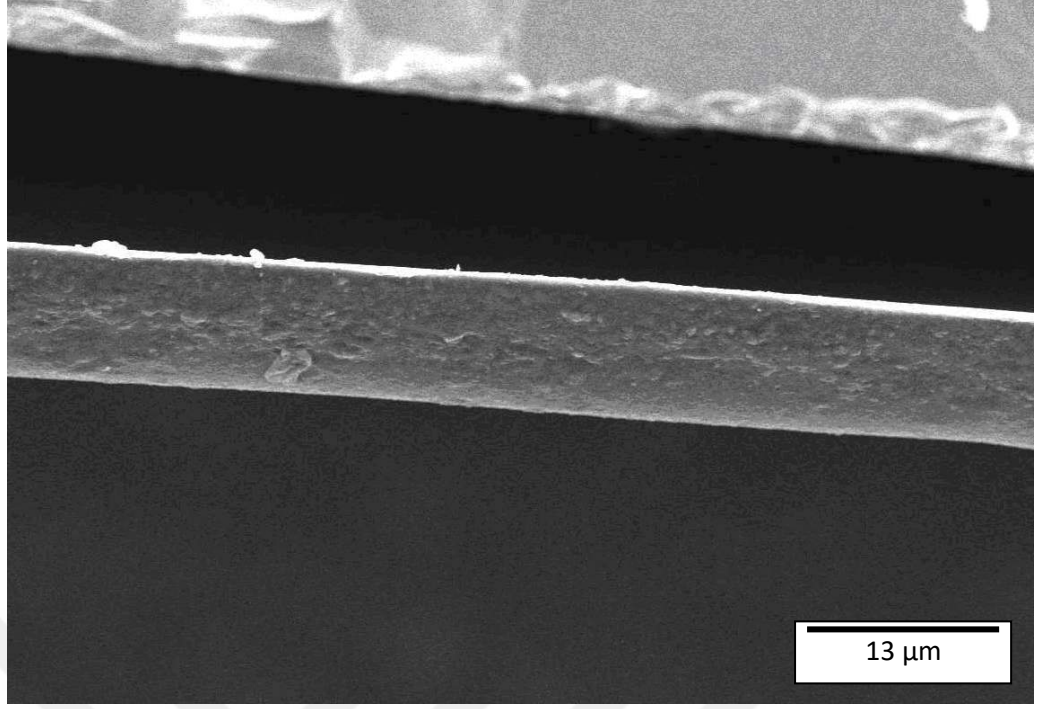
Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) polimeri filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneği Şekil 4.28 (a) da, ve bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsü ise Şekil 4.28 (b) de verilmiştir. SEM görüntüleri, poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğunun ve homojenliğinin iyi derecede olduğu, şeffaf bir görünüme ve keskin bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum çözücü ile polimer molekülleri arasında iyi kalitede filmlerle sonuçlanan uygun etkileşimler olduğunu göstermektedir.

Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14) polimeri filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneği Şekil 4.29 (a) da, ve bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsü ise Şekil 4.29 (b) de verilmiştir. SEM görüntüleri, poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (14) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğunun ve homojenliğinin iyi derecede olduğu, şeffaf bir görünüme ve keskin bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum çözücü ile polimer

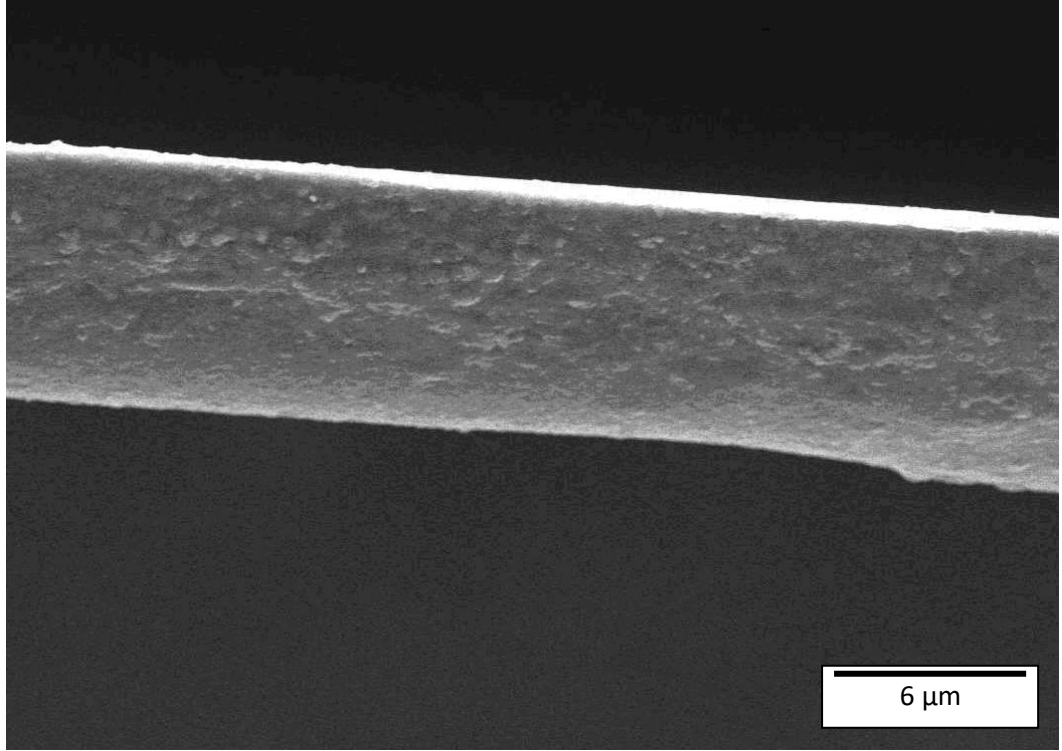
molekülleri arasında uygun etkileşimler olduğunu ve iyi kaliteyle sonuçlanan filmler elde edildiğini göstermektedir.

Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) polimeri filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğraflık örneği Şekil 4.30 (a) da, ve bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsü ise Şekil 4.30 (b) de verilmiştir. SEM görüntüleri, poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğunun ve homojenliğinin iyi derecede olduğu, şeffaf bir görünüme ve keskin bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum çözücü ile polimer molekülleri arasında uygun etkileşimler olduğunu ve iyi kaliteyle sonuçlanan filmler elde edildiğini göstermektedir.

Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimeri filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğraflık örneği Şekil 4.31 (a) da, ve bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsü ise Şekil 4.31 (b) de verilmiştir. SEM görüntüleri, poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğunun ve homojenliğinin orta derecede olduğu, mat görünüme ve hafif gözenekli bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum çözücü ile polimer molekülleri arasında orta kalitede filmlerle sonuçlanan uygun etkileşimler olduğunu göstermektedir.

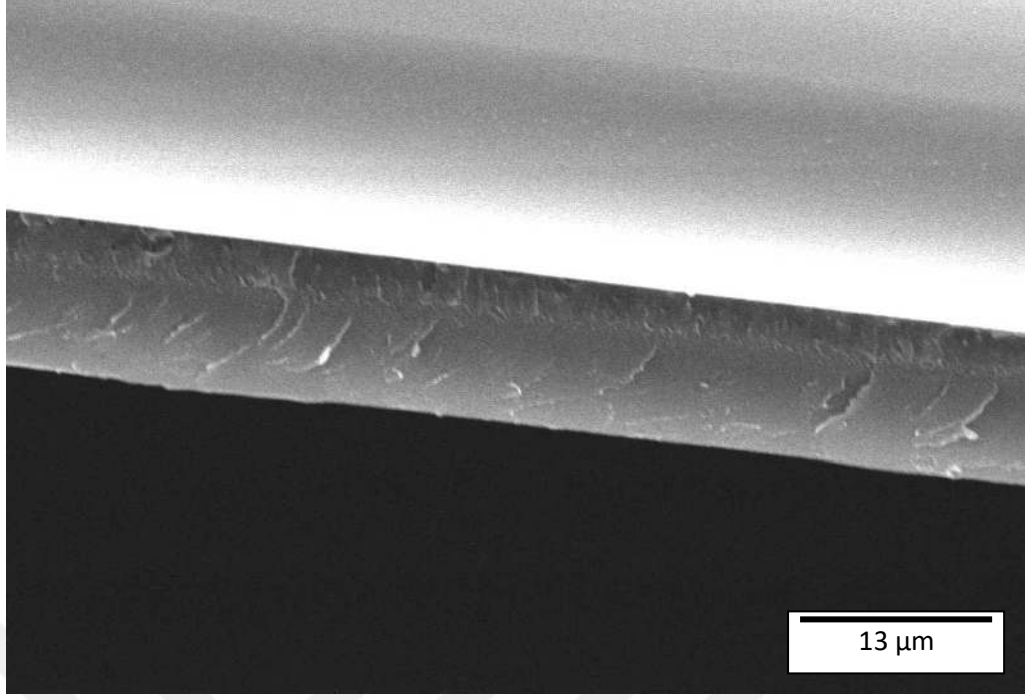


(a)

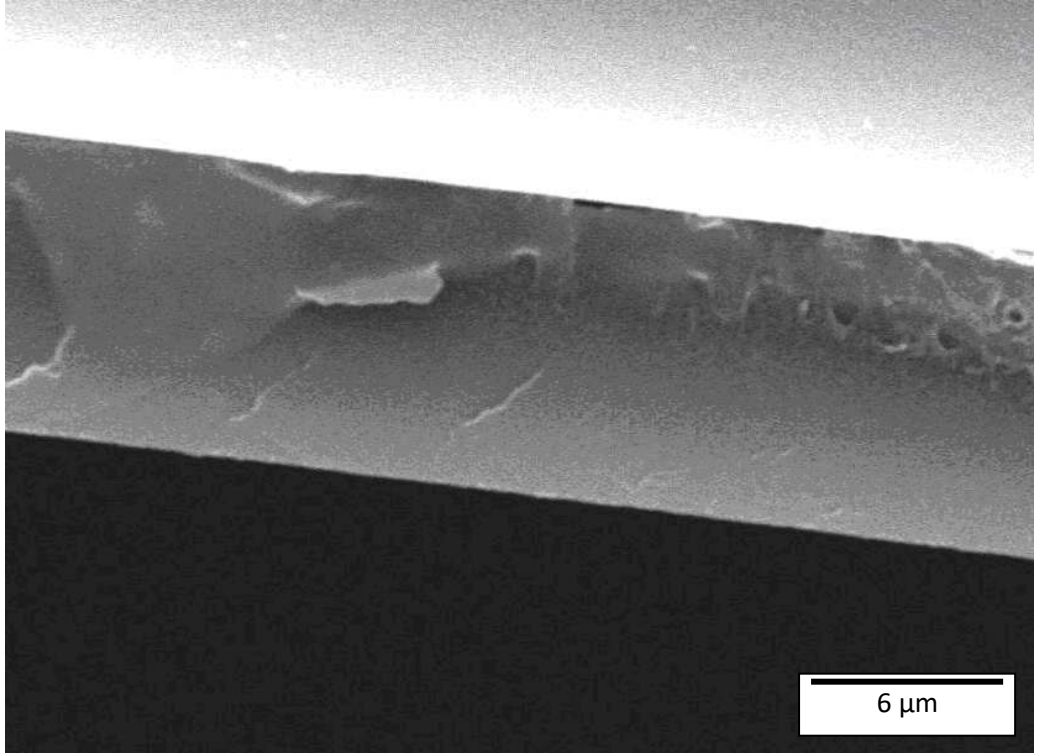


(b)

Şekil 4.27 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

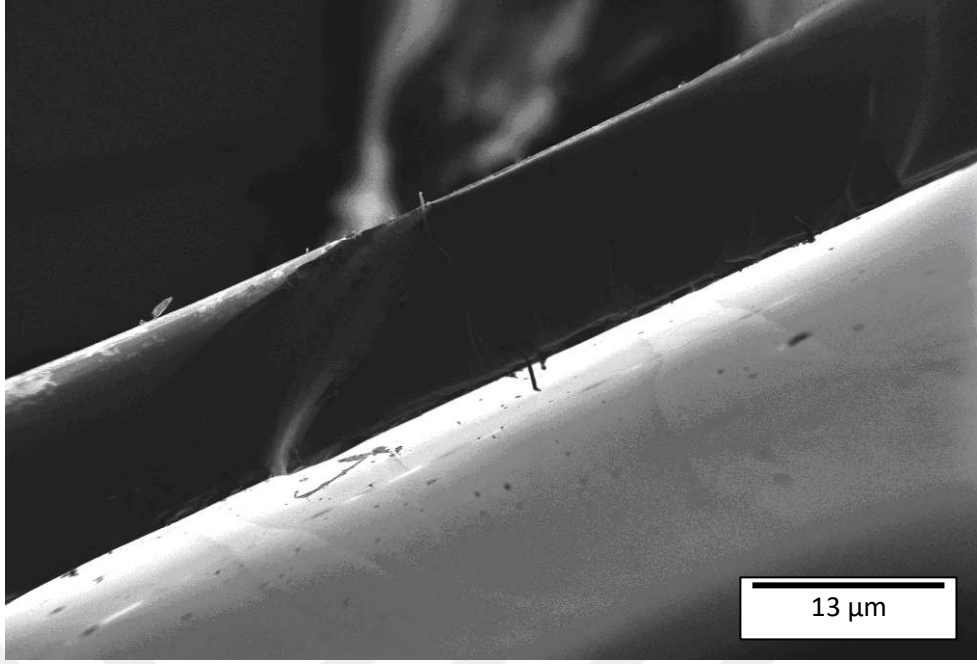


(a)

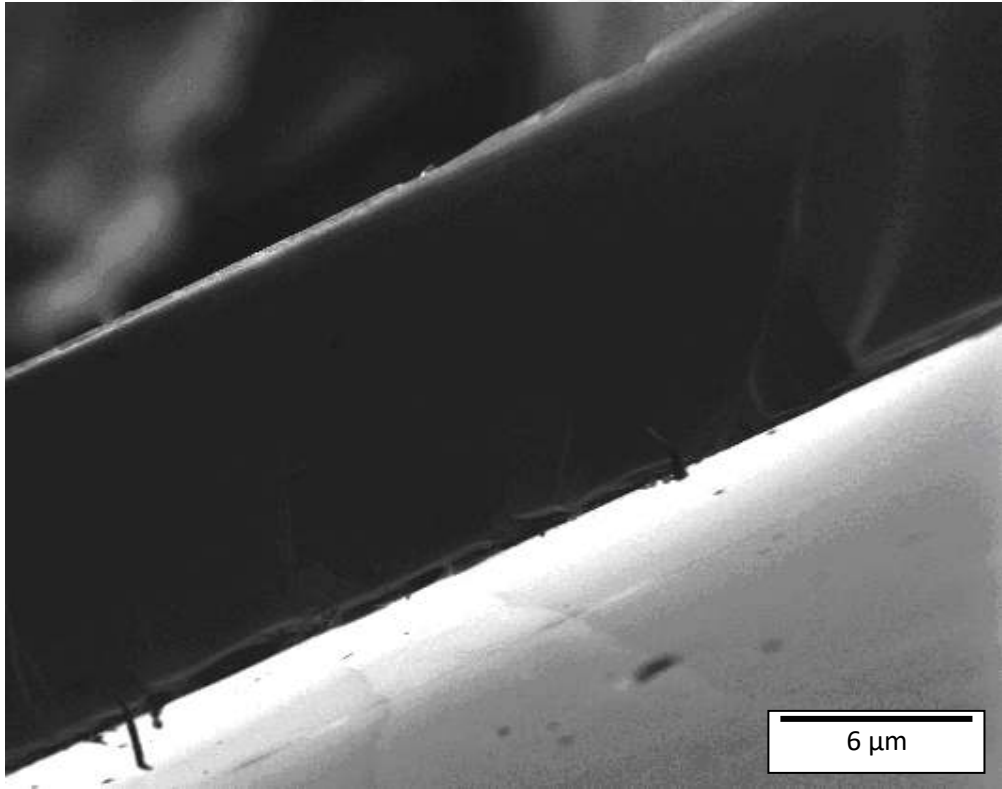


(b)

Şekil 4.28 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**13**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

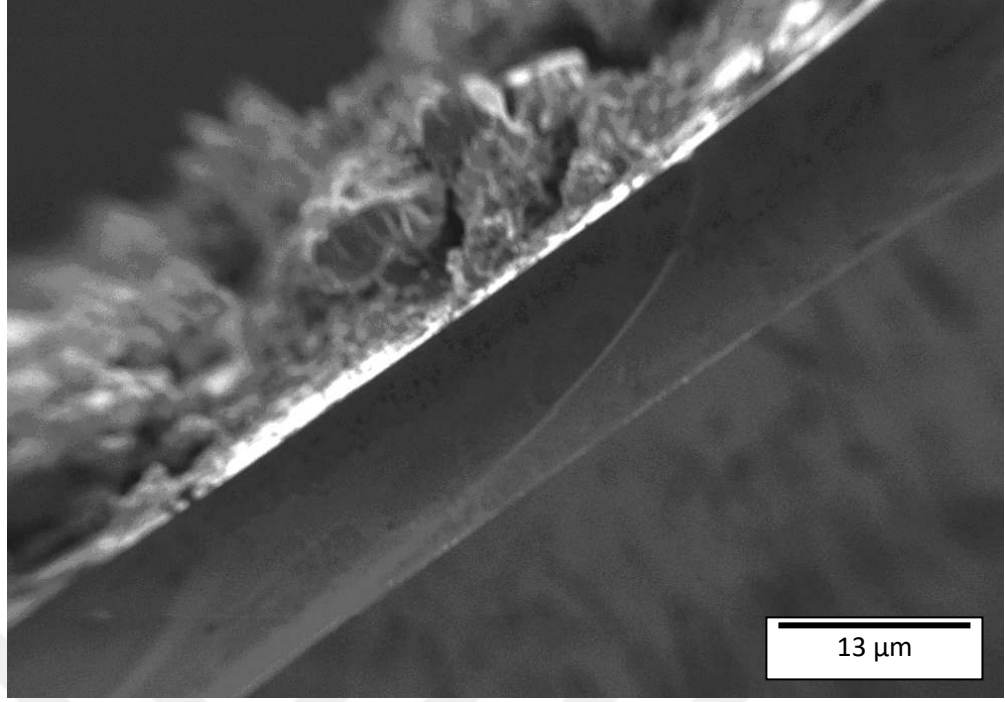


(a)

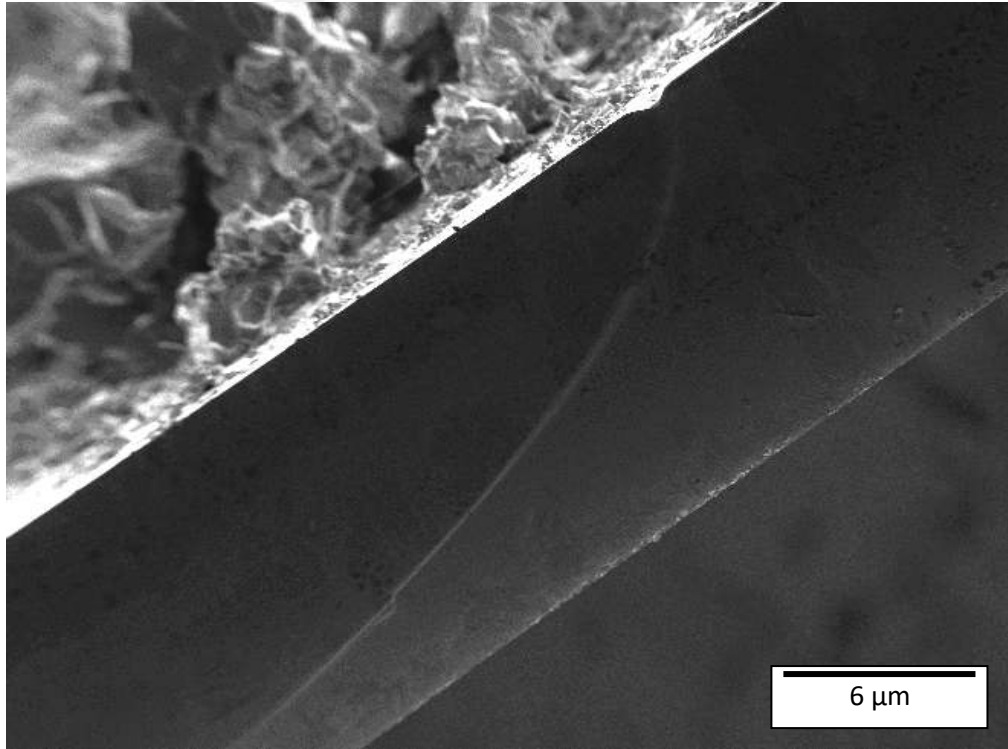


(b)

Şekil 4.29 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

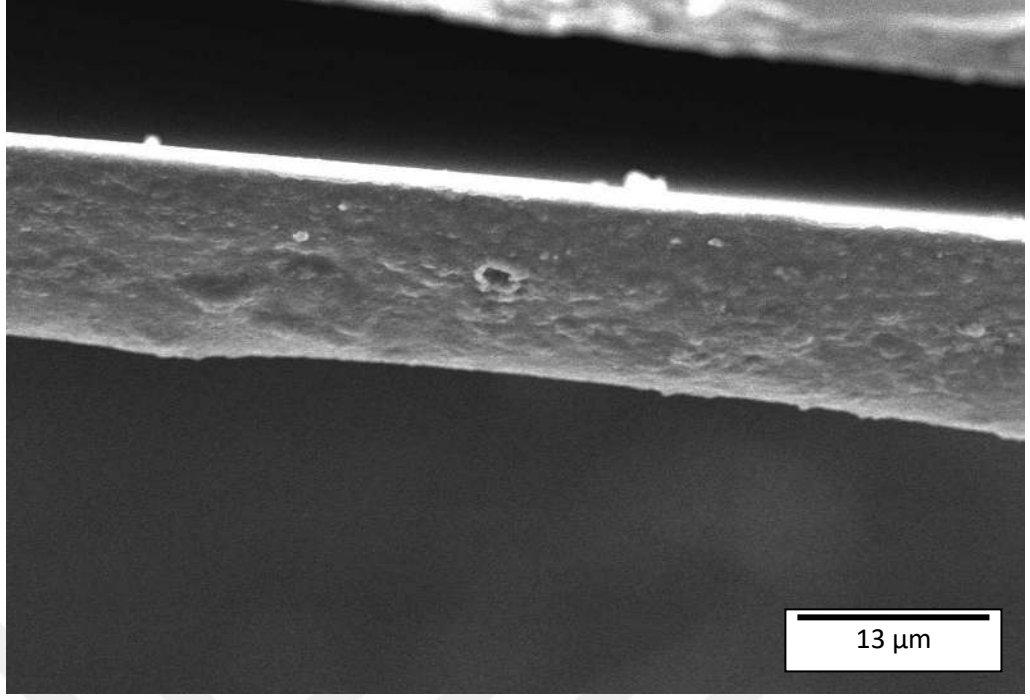


(a)

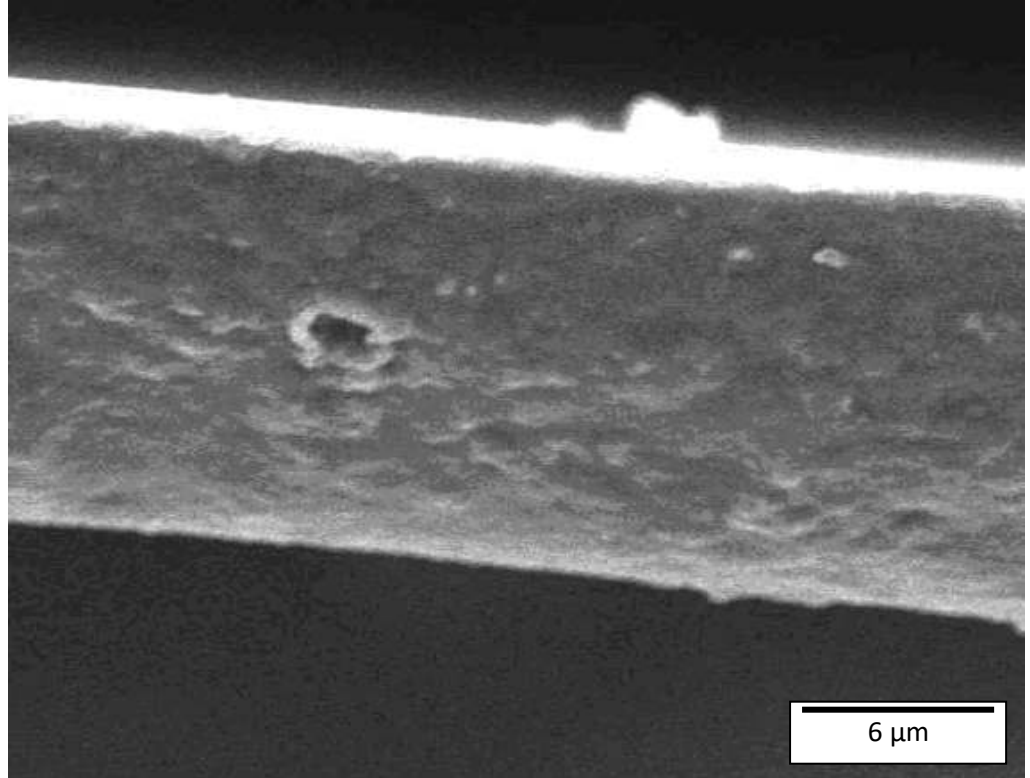


(b)

Şekil 4.30 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları



(a)

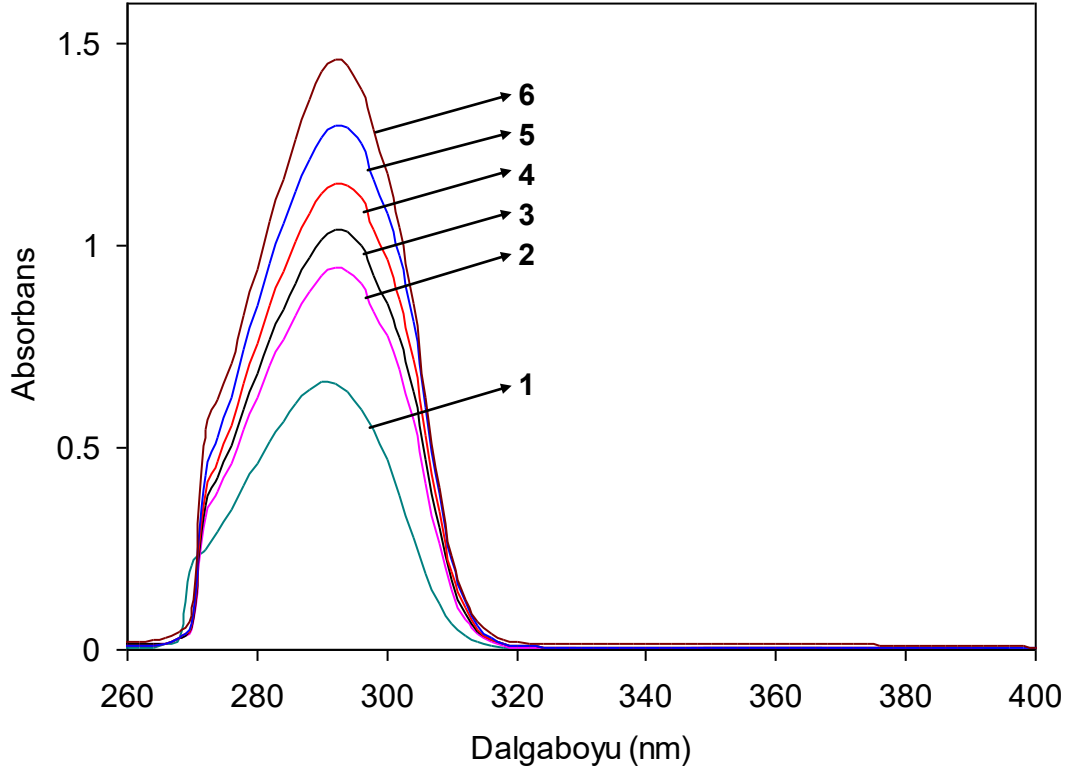


(b)

Şekil 4.31 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

4.8 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri

Hidrokinon (**1**) ve sentezlenen türevlerinin (**2-6**) UV-Vis spektrumları spektrofotometrik dereceli kloroform (CHCl_3) çözücüsünde incelenmiştir. Bu bileşiklerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.32 de gösterilmektedir.



Şekil 4.32 Hidrokinon (**1**) ve türevlerinin (**2-6**) UV-Vis spektrumları

Polarite indeksi 2,7 olan kloroform (CHCl_3) çözücüsünde, hidrokinon bileşiği için 290 nm de bir absorpsiyon gözlenmiştir. Ayrıca, hidrokinon bileşiği için yaklaşık 270, 280 ve 300 nm de omuz pikleri de ortaya çıkmıştır. Spektrumda, 290 nm de görülen absorbans hidrokinon bileşiğinin benzenoid halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Dolayısıyla, hidrokinon bileşiğinin CHCl_3 çözücüsünde gözlenen tek pikin varlığı, hidrokinon yapısında tek tip halkanın, yani benzenoid halkanın varlığının göstergesidir. Şekil 4.32 deki spektrumda gözlenen maksimum dalga boyları (λ_{max}), 1,4-bis(propoksi)benzen (**2**) için 292 nm, 1,4-bis(bütoksi)benzen (**3**) için 292 nm, 1,4-bis(pentoksi)benzen (**4**) için 292 nm, 1,4-bis(heptoksi)benzen (**5**) için 294 nm ve 1,4-bis(oktoksi)benzen (**6**) için 294 nm olan absorpsiyon bandları nedeniyle

hidrokinon türevlerinin çok benzer yapıda olduğu görülmektedir. Spektrumlarda, gözlenen ana absorpsiyon pikleri, hidrokinon türevlerinin (2-6) benzenoid halkalarındaki $\pi-\pi^*$ geçişiyle tanımlanır. Örneğin, hidrokinon türevleri, 1,4-bis(heptoksi)benzen (5) ve 1,4-bis(oktoksi)benzen (6) 294 nm de görülen ana pikin dışında, takriben 272, 286 ve 304 nm de gözlenen omuz pikleri göstermişlerdir. Tüm hidrokinon türevlerinin spektrumlarından, hidrokinon bileşiğinin hidroksil grubundaki hidrojen atomlarının alkil gruplarıyla yer değiştirmesi ve simetrik 1,4-bis(alkoksi)benzen moleküllerinin oluşması sonucunda $\pi-\pi^*$ geçiş pikinin şiddetinin, saf hidrokinon bileşiğinkine kıyasla arttığı görülebilir. Sonuç olarak hidrokinon türevlerinin daha fazla elektron verici gruba sahip olması ve elektron verici grubun bu moleküllerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin vermesi, tüm hidrokinon türevlerinin (2-6) maksimum absorpsiyon şiddetinde belirgin bir artış sağlamıştır. Maksimum absorpsiyon şiddetindeki bu artış, hidrokinon türevleri arasında azda olsa farklılık göstermiştir. Bunun nedeni hidrokinon türevlerinin farklı alkoksi grupları içermesidir. Daha uzun alkil veya alkoksi grupları daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir. Yani oktil grubu bağlanan hidrokinon türevinin (6) maksimum absorpsiyon şiddetindeki artış, propil grubu bağlanan hidrokinon türevine (2) göre daha fazla olmuştur. Ayrıca, tüm hidrokinon türevlerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu, hidrokinon bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalga boyuna (290 nm) kıyasla hafifçe daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına kaymıştır. Bu durum Şekil 4.32 de görülmektedir. Bu sonuçlar, hidrokinon türevleri sentezinin başarılı olduğunu, yani elektron verici gruba sahip simetrik 1,4-bis(alkoksi)benzen yapısındaki moleküllerin elde edildiğini göstermiştir. Hidrokinon türevlerindeki elektron verici grup, $\pi-\pi^*$ geçiş piki arasındaki band boşluğunu daraltmış ve elektron geçişi daha az enerjiyle gerçekleşebilmiştir. Hidrokinon ve türevlerinin UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler Tablo 4.8 de gösterilmiştir. Elde edilen bütün hidrokinon türevlerinin molar absorptivite katsayısı değerleri, hidrokinon bileşiğinkine kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, hidrokinon türevleri olan simetrik 1,4-bis(alkoksi)benzen bileşiklerinin elektron verici gruba sahip olması ve böylece daha fazla elektron verici grubun bu moleküllerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin vermesidir. Ancak, molar absorptivite katsayısı değerlerindeki bu değişim hidrokinon türevleri arasında az olmuştur. Molar absorptivite katsayısı

değerlerindeki artış, hidrokinon türevlerine bağlanan alkil grubunun karbon sayısına göre değişmiştir.

Tablo 4.8 Hidrokinon (1) ve türevlerinin (2-6) UV-Vis verileri

Bileşik	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	In Abs
1	3,32x10 ⁴	290	0,664
2	4,72x10 ⁴	292	0,943
3	5,20x10 ⁴	292	1,039
4	5,77x10 ⁴	292	1,154
5	6,47x10 ⁴	294	1,293
6	7,32x10 ⁴	294	1,464

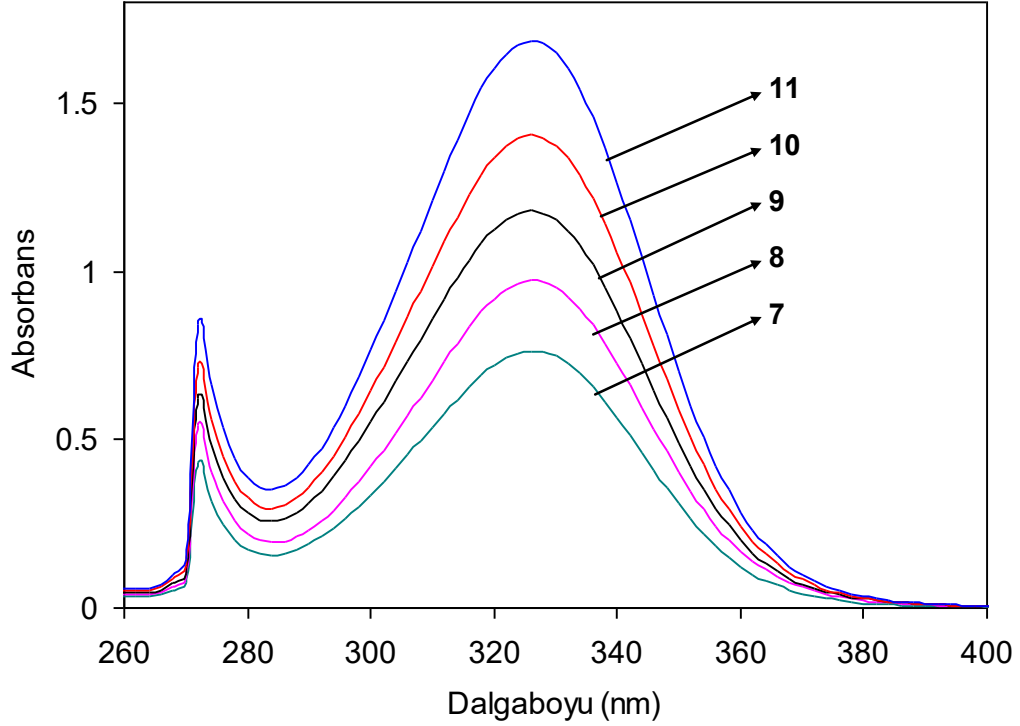
$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalga boyu, In Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune derişimleri: 2.0x10⁻⁵ mol/L

Bu çalışmada, hidrokinon türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin eklenmesiyle sentezlenen bir dizi simetrik monomer sentezlenmiştir. Sentezlenen simetrik monomerlerin (7-11) UV-Vis spektrumları spektrofotometrik dereceli kloroform (CHCl₃) çözücüsünde incelenmiştir. Simetrik monomerler serisinin UV-Vis spektrumları Şekil 4.33 te gösterilmiştir. Aromatik bileşikler, süstitüentlerin absorpsiyon dalga boylarını ve şiddetlerini etkileyebildiği birincil ve ikincil bandlar olmak üzere iki absorpsiyon bandı verir [105]. Polarite indeksi 2,7 olan kloroform (CHCl₃) çözücüsünde, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (7) monomeri için, 324 nm de görülen güçlü absorpsiyon piki dışında, 272 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 312 ve 340 nm de iki omuz piki gözlenmiştir. Spektrumlarda, sırasıyla 324 nm ve 272 nm de görülen güçlü ve zayıf absorpsiyon bandları, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) benzenoid halkasındaki π - π^* geçişine aittir. Dolayısıyla, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) CHCl₃ çözücüsünde gözlenen tek güçlü pikin varlığı, bu monomerin yapısında tek tip halkanın, zayıf pikin varlığı ise aromatik halkaya bağlı süstitüentlerin varlığının kanıtıdır. Ayrıca, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) spektrumundan, hidrokinon bileşiği (1) ve türevine (2) kıyasla, monomer sentezinin gerçekleşmesinin bir sonucu olarak π - π^* geçiş piki şiddetinin yükseldiği gözlemlenebilir. Bu yükselişin

sebebi, hidrokinon türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin (metil bromürler) eklenmesiyle sentezlenen monomerlerin, daha fazla elektron çeken gruplara sahip olmasıdır. Bununla birlikte, monomerler yapılarında, elektron veren grup olarak alkoksi gruplarını da içerirler. Bromalkil (brommetil) grupları yapının genel stabilitesini bozan bu kararsızlığı dengeleyerek enerjiyi düşürür, yani elektron veren gruplar bu simetrik monomerlerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin verir ve monomerin maksimum absorpsiyon şiddetinde belirgin bir artış sağlar. Maksimum absorpsiyon şiddetindeki bu artış diğer monomerler arasında da gözlenmiştir. Daha uzun alkil veya alkoksi gruplarına sahip monomerlerde bu artış daha fazladır. 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (**7**) (324 nm) monomerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu, hidrokinon bileşiği (**1**) (290 nm) ve türevinin (**2**) (292 nm) maksimum absorpsiyon dalga boyuna kıyasla daha yüksek maksimum absorpsiyon dalga boyuna kaymıştır. Bu durum Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 te açıkça görülebilir. Sonuç olarak monomer yapısında brommetil ve alkoksi gruplarının bulunması, yapının genel kararlılığını artırır, dolayısıyla enerjiyi düşürür, yani π - π^* geçiş piki arasındaki band aralığını azaltır ve böylece absorpsiyon dalga boyunu artırır. 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen (**11**) monomerinin spektrumunda, 328 nm de görülen güçlü ana pike ilaveten 272 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 316 ve 344 nm de iki omuz piki ortaya çıkmıştır. Simetrik monomerlerin (**7-11**) spektrumları karşılaştırıldığında, monomerin yapısında bulunan alkoksi grupları propoksiden oktoksi grubuna doğru farklılaştıkça π - π^* geçiş piki şiddetinin arttığı ve daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına (324 ten 328 nm ye) kaydığı görülebilir çünkü daha uzun alkil veya alkoksi grupları daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir.

Hidrokinon türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin eklenmesiyle sentezlenen bir dizi simetrik monomerlerin UV-Vis değerleri Tablo 4.9 da verilmiştir. Sentezlenen bütün simetrik monomerlerin molar absorptivite katsayısı değerleri, hidrokinon bileşiği ve türevlerinininkine kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, monomerlerin daha fazla elektron çekici gruplara sahip olmasıdır. Bununla birlikte, monomerde bulunan alkoksi grupları yapıya elektron verir ve böylece bu moleküllerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin verir. Bunun sonucunda simetrik monomerlerin molar absorpsiyon kapasitelerinde anlamlı bir

artış olur. Molar absorptivite katsayısı değerlerindeki bu artış simetrik monomerler arasında da değişkendir, çünkü monomerde bulunan alkoksi grubu uzadıkça molar absorpsiyon kapasiteleri artmıştır.



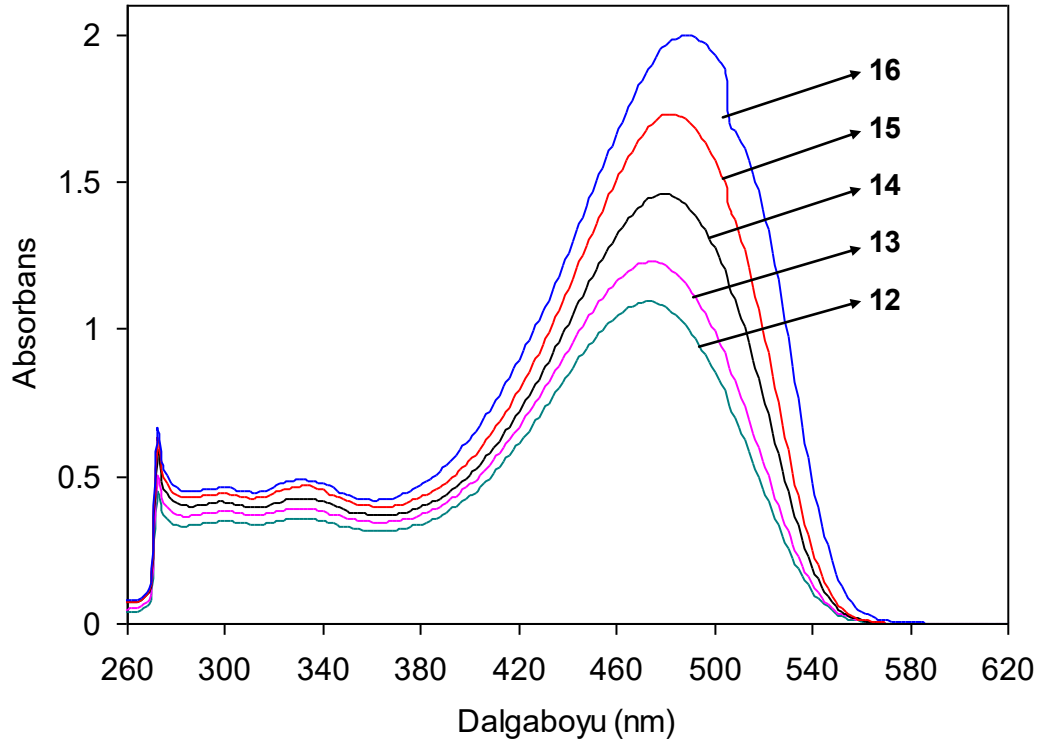
Şekil 4.33 Sentezlenen simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (7-11) UV-Vis spektrumları

Tablo 4.9 Simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomer serisinin (7-11) UV-Vis verileri

Bileşik	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	In Abs
7	3,82x10 ⁴	324	0,763
8	4,86x10 ⁴	324	0,972
9	5,91x10 ⁴	326	1,181
10	7,03x10 ⁴	328	1,406
11	8,42x10 ⁴	328	1,684

$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalga boyu, In Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune derişimleri: 2.0x10⁻⁵ mol/L

Bu çalışmada, alkoksi süstitüe monomerlerden en popüler sentez yollarından biri olan Gilch polimerizasyon yöntemiyle, bir dizi simetrik, yüksek molekül ağırlıklı poli(p-fenilenvinilen) (PPV) polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen simetrik polimer serilerinin UV-Vis spektrumları spektrofotometrik dereceli kloroform (CHCl_3) çözücüsünde incelenmiştir. Simetrik polimer (12-16) serilerinin UV-Vis spektrumları Şekil 4.34 te gösterilmiştir.



Şekil 4.34 Simetrik poli(2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen) (12-16) polimerlerin UV-Vis spektrumları

Polarite indeksi 2,7 olan kloroform (CHCl_3) çözücüsünde, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimeri için 472 nm de güçlü bir absorpsiyon piki görülmüştür. Ayrıca, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimeri için, 472 nm de görülen güçlü pik dışında, 272 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 330, 444 ve 500 nm de üç omuz piki gözlenmiştir. Spektrumlarda, 472 nm ve 272 nm deki güçlü ve zayıf absorpsiyon pikleri, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimerinin fenilenvinilen yapısındaki bir $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Dolayısıyla, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) polimerinin spektrumunda gözlenen tek güçlü

absorpsiyon pikinin varlığı, bu polimerin yapısında tek tip fenilen halkası ve vinilen yapısının varlığının göstergesidir.

Ayrıca, tüm simetrik polimerlerin spektrumlarından, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerine (7-11) kıyasla, simetrik poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerin (12-16) π - π^* geçiş pikinin şiddetinin arttığı görülebilir. Bu artışın sebebi, Gilch polimerizasyonu ile konjuge π bağı sistemine ve alkoksi elektron verici gruplara sahip simetrik poli(2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen) (12-16) polimerlerin oluşması ile π elektronlarının geçişine daha kolay izin vermesidir. Bunun sonucunda bu simetrik polimerlerin maksimum absorpsiyon şiddetinde belirgin bir artış gerçekleşmiştir. Maksimum absorpsiyon şiddetindeki bu artış simetrik polimerler arasında da farklılaşmıştır. Çünkü bu polimerler farklı uzunlukta alkoksi yan gruplara sahiptir.

Örneğin, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (7) monomerinin maksimum absorpsiyon dalga boyuna (324 nm) kıyasla, poli(2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen) (12) simetrik polimerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu (472 nm) daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına kaymıştır. Bu kaymalar Şekil 4.33 ve Şekil 4.34 te net olarak görülebilir. Bu sonuçlar, Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen, konjuge π bağı sistemine ve alkoksi elektron verici gruplara sahip simetrik polimerlerin elde edildiğini göstermiştir. Yüksek oranda konjuge π bağı sistemine sahip polimerde, artan konjuge π bağı sisteminin π - π^* geçiş piki arasındaki band boşluğunu daralttığı ve elektron geçişinin daha az enerjiyle gerçekleşebildiği ve böylece absorpsiyon dalga boyunun arttığı iyi bilinen bir olgudur.

Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) simetrik polimerinin spektrumunda, 488 nm de gözlenen güçlü pike ilaveten 272 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 332, 462 ve 512 nm de üç omuz piki ortaya çıkmıştır. Tüm simetrik polimerlerin spektrumları karşılaştırıldığında, polimerin ana zincirine bağlı yan alkoksi grubunun karbon sayısı arttıkça, polimere ait π - π^* geçiş pikinin şiddetinin arttığı ve absorpsiyon dalga boyunun, daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına (472 den 488 nm ye) kaydığı görülebilir. Çünkü daha uzun alkoksi yan grupları daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir. Buna ek olarak, simetrik polimer zincirlerinde artan π bağı konjugasyonu da absorpsiyon dalga boyundaki artışı güçlü

bir şekilde etkileyebilir. Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen simetrik polimerler için UV-Vis verileri Tablo 4.10 da özetlenmiştir.

Tablo 4.10 Simetrik poli(2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen) (12-16) polimerlerinin UV-Vis verileri

Polimer	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	In Abs
12	5,47x10 ⁴	472	1,094
13	6,16x10 ⁴	474	1,231
14	7,31x10 ⁴	478	1,461
15	8,66x10 ⁴	482	1,732
16	9,99x10 ⁴	488	1,997

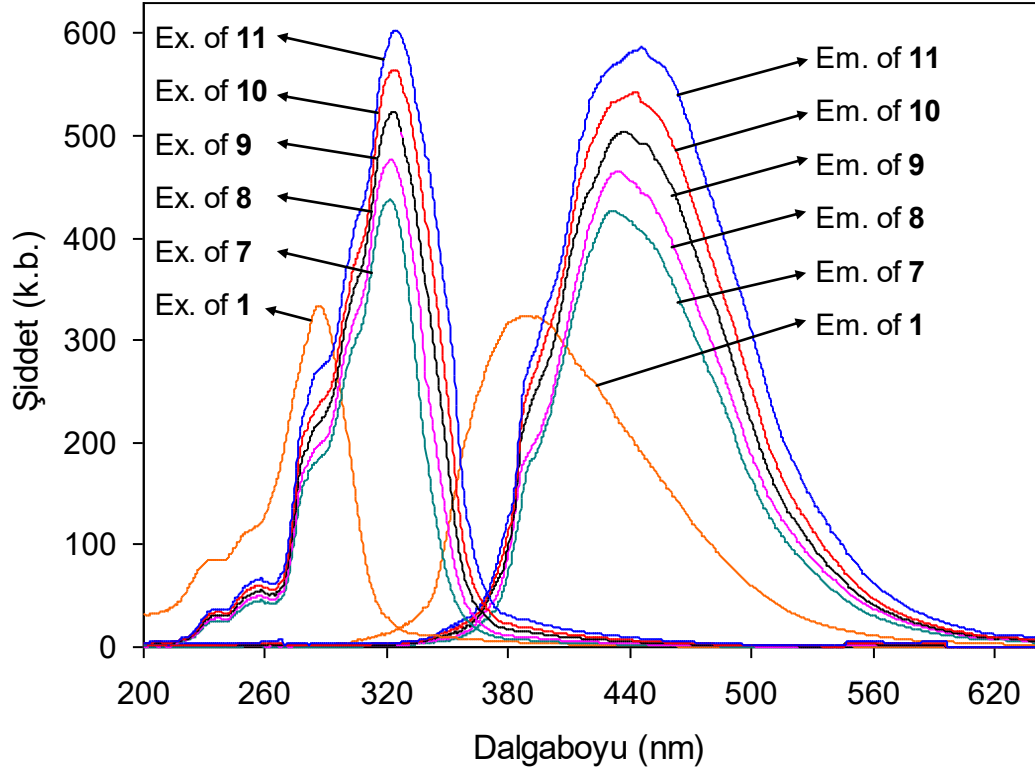
$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalga boyu, In Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune derişimleri :1.23x10⁻² mg/mL

Tüm simetrik polimerlerin molar absorptivite katsayısı değerleri monomerlerinkine (Tablo 4.9) kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, sentezlenen polimerlerin, konjuge π bağı sistemine ve alkoksi elektron verici gruplara sahip olmasıdır. Bu durum simetrik polimerlerin, π elektronlarının daha kolay geçişine yol açar ve tüm simetrik polimerlerin molar absorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir artışa sebep olur. Molar absorptivite katsayısı değerlerinde görülen bu artış, simetrik polimerler arasında da farklılaşmıştır. Çünkü bu polimerler farklı uzunlukta alkoksi yan gruplara sahiptir. Yani sentezlenen bu polimer serisinde, en uzun alkoksi yan grubuna sahip olan polimerin molar absorptivite katsayısının değeri de en yüksektir.

4.9 Sentezlenen Simetrik Bileşiklerin Fotolüminesans Spektrometresi (PL) Analizleri

Başlangıç bileşiği ve sentezlenen simetrik monomerlerin optik özellikleri, elektrolüminesans cihazlarda olası kullanımlar için incelenmiştir. Hidrokinon (1) için absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları incelendi ve hidrokinon türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin eklenmesiyle sentezlenen simetrik monomerlerin (7-11) hazırlanan çözeltileri 313 nm de uyarılmıştır. Dikkat çeken önemli bir özellik, başlangıç bileşiği hidrokinon ve simetrik monomerlerin, UV ışığına maruz bırakıldıklarında, hidrokinonun zayıf emisyon vermesi, ancak

simetrik monomerlerin şiddetli bir emisyon göstermiş olmasıdır. Başlangıç bileşiği hidrokinon ve simetrik monomerlerinin CHCl_3 çözücüsündeki fotolüminesans spektrumları Şekil 4.35 de gösterilmiştir.



Şekil 4.35 Hidrokinon (1) ve sentezlenen simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (7-11) CHCl_3 içindeki fotolüminesans spektrumları; örnekler 313 nm de uyarılmıştır

Spektrumlar incelendiğinde, başlangıç bileşiği hidrokinon (1) için 391 nm de maksimum lüminesans şiddetinin zayıf olduğu gözlenmiş ve yarı maksimumdaki tam dalga boyu genişliği 89 nm olarak bulunmuştur. Bileşik hidrokinon (1) için, fotolüminesans kuantum veriminin %18, uyarılmış-durum değerinin ise 1,68 ns olduğu belirlenmiştir. 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (7) simetrik monomerinin gözlenen maksimum lüminesans şiddetinin 434 nm ve yarı maksimumdaki tam genişliğinin ise 86 nm olduğu ölçülmüştür. 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (7) için, %23 fotolüminesans kuantum verimi ve uyarılmış-hal değeri 2,13 ns olarak ölçülmüştür. Sentezlenen simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (7-11) fotolüminesans piklerinin şiddeti ve kuantum verimleri, daha yüksek molekül ağırlıklı kimyasal yapıların oluşmasının bir

sonucu olarak öncü bileşik hidrokinonun (1) değerlerine göre önemli ölçüde artmıştır. Bu artışın nedeni, hidrokinon türevlerin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin (metil bromürler) eklenmesiyle sentezlenen simetrik monomerlerin, daha fazla elektron çekici gruplara sahip olmasıdır. Bununla birlikte, monomerin yapısında bulunan alkoksi grupları da elektron verici özellik gösterirler. Bromalkil (brommetil) grupları bu kararsızlığı dengeleyerek yapının genel kararlılığını artırır, dolayısıyla enerjiyi düşürür, yani simetrik monomerlerin aromatik halkasının para-konumlarına elektronca zengin grup bağlanması ana pikin şiddetinin artışına sebep olmuştur ve bunun sonucunda daha yüksek emisyon dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Yüksek kuantum verimi, daha yüksek molekül ağırlığına sahip kimyasal yapılardaki kapsamlı π -elektron delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, bileşiğin floresans emisyon şiddeti, kimyasal bileşiklerin artan molekül ağırlığı ile veya simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin alkoksi gruplarında (OR) daha iyi rezonans kararlılığı oluşumu ile artar; daha iyi rezonans kararlılığı, elektron delokalizasyonunu ve/veya simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin uyarılmış durumundan enerji transferini artırır. Bu durum, simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin uyarılmış halinin radyasyonsuz geçişinde azalmaya ve floresans emisyonunda artışa neden olmaktadır. Bu maksimum fotolüminesans şiddeti ve kuantum verimi artışı ve daha yüksek emisyon dalga boylarına kayma simetrik monomerler arasında da gözlenmiştir. Çünkü bu monomerlerin halkalı yapılarına farklı uzunlukta elektron verici alkoksi grupları bağlıdır. Alkoksi gruplarının karbon sayısı arttıkça elektron verici özelliği artmaktadır.

Hidrokinon (1) ve simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerleri (7-11) için fotolüminesans değerleri Tablo 4.11 de verilmiştir.

Tablo 4.11 Hidrokinon (**1**) ve simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerleri (**7-11**) için fotolüminesans değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}$ Ex (nm)	In Ex	$\lambda_{\max}$ Em (nm)	In Em	ϕ_f (%)	τ_f (ns)	ν_{ss} (cm ⁻¹)
1	289 (236;254;301)	327	391 (363;422;457)	322	18	1,68	4386
7	323 (282;302;335)	430	434 (386;451;488)	423	23	2,13	4775
8	324 (284;304;338)	470	437 (387;453;490)	461	25	2,30	4861
9	325 (286;305;343)	516	441 (389;457;493)	505	27	2,48	4988
10	326 (287;306;346)	556	444 (390;461;496)	543	28	2,63	5074
11	327 (289;307;349)	597	449 (391;463;501)	582	30	2,79	5246

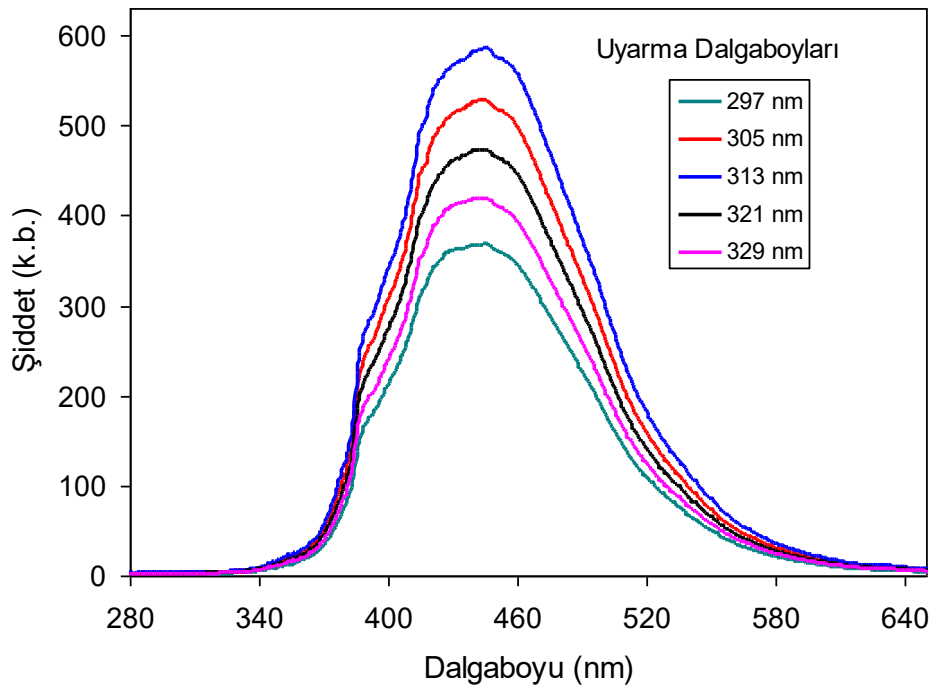
$\lambda_{\max}$ Ex: maksimum eksitasyon dalgaboyu; In Ex: maksimum eksitasyon şiddeti;

$\lambda_{\max}$ Em: maksimum emisyon dalgaboyu; In Em: maksimum emisyon şiddeti;

ϕ_f : kuantum verimi; τ_f : uyarılmış-hal ömrü; ν_{ss} : Stoke kayması.

Örneğin Tablo 4.11 den görüldüğü gibi, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen simetrik monomeri (**11**) için emisyon maksimumu ($\lambda_{\max}$) 449 nm de ve Stoke kayması (ν_{ss}) ~5246 cm⁻¹ (122 nm) iken hidrokinon (**1**) için emisyon maksimumunun ($\lambda_{\max}$) 391 nm ve Stoke kayması değerinin (ν_{ss}) ~4386 cm⁻¹ (102 nm) olduğu bulunmuştur. Hidrokinon bileşiği ile kıyaslandığında, simetrik monomerlerde görülen Stoke kayma değerleri, başlangıç durumundan emisyon durumuna hızlı bir gevşemeyi gösterebilir ve aynı zamanda önemli bir kırmızıya kayma ile ışık yayan molekül içi enerji transferinden de kaynaklanabilir. Uyarılmış molekülün yapısal gevşemesini yansıtan bu büyük Stoke kayması, moleküler yapının uyarılma nedeniyle değişikliğe uğradığını göstermektedir. Ayrıca, simetrik monomerlerin Stoke kayma değerleri, simetrik monomerlerin yapısıyla ilişkili olduklarından benzerdir. Başlangıç bileşiği hidrokinon (**1**) (89 nm) ve 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (**7**) (86 nm) simetrik monomeri için yarı maksimumdaki tam dalga boyu genişlikleri benzerdir, diğer simetrik monomerlerin değerleri de başlangıç bileşiği hidrokinondan daha düşüktür.

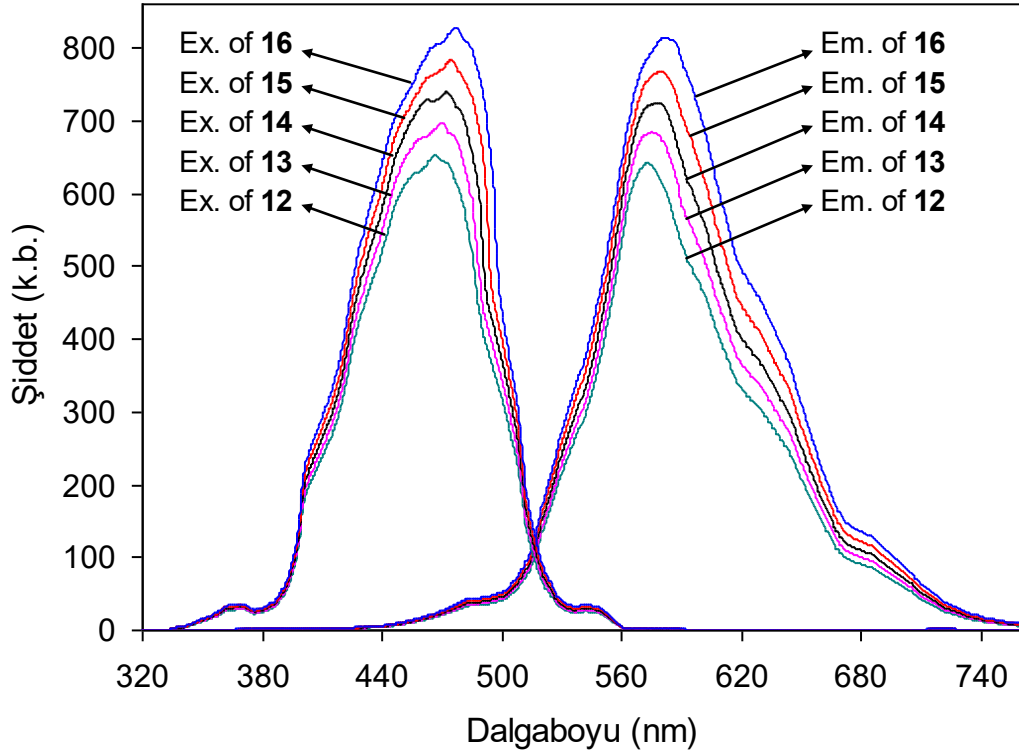
Ayrıca, hidrokinon (**1**) ve simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (**7-11**) floresans davranışı farklı uyarılma dalga boylarında incelenmiştir. Hidrokinon (**1**) ve simetrik 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(alkoksi)benzen monomerlerinin (**7-11**) floresans davranışının uyarılma dalga boyuna bağlı olmadığı bulunmuştur, bu da emisyonun Kasha'nın uyarılma dalga boyu bağımsızlığı kuralı doğrultusunda ilk elektronik durumun en düşük titreşim seviyesinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır [106]. Örnek olarak, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen simetrik monomerinin (**11**) CHCl₃ çözücüsü içinde farklı dalga boylarındaki uyarılmış emisyon spektrumları Şekil 4.36 da gösterilmiştir.



Şekil 4.36 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen simetrik monomerinin (**11**) CHCl₃ ($c = 1 \times 10^{-5}$ M) çözücüsü içindeki farklı dalga boylarındaki uyarılmış emisyon spektrumları

Fotoluminesans, yarı iletkenlerin ve moleküllerin optik ve elektronik özelliklerinin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan etkili bir tekniktir. Yeni sentezlenen alkoksi sübstitüe poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) polimerlerin fotofiziksel özellikleri, organik elektronik ve biyogörüntülemeye potansiyel uygulamalar için araştırılabilir. Uyarılma ve emisyon spektrumları, 459 nm de uyarılan alkoksi sübstitüe simetrik poli(*p*-fenilenvinilen) polimer (**12-16**) çözeltileri için incelenmiştir.

Dikkat çeken önemli bir özellik, simetrik poli(*p*-fenilenevinilen) polimerlerin (**12-16**) UV ışığına maruz bırakıldığında şiddetli bir emisyon göstermesiydi. Bu simetrik polimerlerin CHCl₃ çözücüsündeki fotolüminesans spektrumları Şekil 4.37 de gösterilmiştir.



Şekil 4.37 Simetrik poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (**12-16**) CHCl₃ içindeki fotolüminesans spektrumları; örnekler 459 nm de uyarılmıştır

Bu spektrumlardan anlaşılacağı üzere simetrik poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) polimerinin gözlenen maksimum lüminesans şiddetinin 574 nm ve yarı maksimumdaki tam genişliğinin ise 69 nm olduğu bulunmuştur. Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**) polimeri için fotolüminesans kuantum veriminin %32 ve uyarılmış-hal değeri 3,01 ns olduğu belirlenmiştir. Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) polimerinin gözlenen maksimum lüminesans şiddetinin 586 nm ve yarı maksimumdaki tam genişliğinin ise 84 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu polimer (**16**) için, fotolüminesans kuantum veriminin %39 ve uyarılmış-hal değerinin 3,61 ns olduğu belirlenmiştir.

Bütün simetrik polimerlerin fotolüminesans spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.37), sentezlenen simetrik polimerlerin (12-16) piklerinin şiddetinin ve kuantum verimlerinin önemli ölçüde arttığı ve alkoksi yan grubu propoksiden oktoksi grubuna doğru arttıkça daha yüksek emisyon dalga boylarına (574 ten 586 nm ye) kaydığı görülebilir, çünkü daha uzun alkoksi grupları daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir. Bu polimerlerin benzen halkalarının para-konumundaki yerlere elektronca zengin grupların bağlanması, ana piklerin şiddetinde bir artış sağlamış ve daha yüksek emisyon dalga boylarına kaymalarına neden olmuştur. Ayrıca, simetrik polimer zincirlerindeki artan konjuge π sistemi de emisyon dalga boyundaki artışı güçlü bir şekilde etkileyebilir. Yüksek kuantum verimi, uzun simetrik polimer zincirlerindeki kapsamlı π -elektron delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, simetrik polimerin floresans emisyon şiddeti, daha uzun simetrik polimer zincirlerinde olduğu gibi π bağlarının artmasıyla artar; daha uzun konjuge π sistemi, elektron delokalizasyonunu ve/veya polimerlerin uyarılmış halinden enerji transferini artırır. Bu da polimerlerin uyarılmış halinin radyasyonsuz geçişinde azalmaya ve floresans emisyonunda artışa sebep olmaktadır.

Gilch polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12-16) polimerleri için fotolüminesans verileri Tablo 4.12 de özetlenmiştir. Bütün simetrik polimerlerin fotolüminesans değerleri monomerlerinkine kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, Gilch polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen simetrik polimerlerin uzun konjuge π bağı sistemine ve alkoksi elektron verici gruplara sahip olmasıdır. Polimerdeki halkalı yapıya elektron veren alkoksi gruplarının yanı sıra polimer zincirlerindeki yüksek konjuge π bağı sistemi veya artan π bağı konjugasyonu bu simetrik polimerlerin π elektronlarının daha kolay geçişine yol açar ve sonuç olarak tüm simetrik polimerlerin fotolüminesansında önemli bir artış gerçekleşmektedir. Ayrıca, fotolüminesans değerlerindeki bu artış simetrik polimerler arasında da gözlenmiştir, çünkü polimer ana zincirine bağlı alkoksi yan grup zinciri uzadıkça simetrik polimerlerin fotolüminesansında artış olmuştur.

Tablo 4.12 Poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12-16**) simetrik polimerlerinin fotoluminesans verileri

Polimer	$\lambda_{\max}$ Ex (nm)	In Ex	$\lambda_{\max}$ Em (nm)	In Em	ϕ_f (%)	τ_f (ns)	ν_{ss} (cm ⁻¹)
12	469 (404;431;495)	647	574 (528;595;631)	640	32	3,01	4517
13	471 (405;432;497)	690	577 (529;599;633)	682	34	3,17	4560
14	473 (406;433;498)	732	580 (530;602;636)	723	36	3,32	4603
15	475 (407;434;502)	775	583 (532;605;639)	764	37	3,47	4646
16	477 (409;435;505)	819	586 (533;609;642)	806	39	3,61	4687

$\lambda_{\max}$ Ex: maksimum eksitasyon dalga boyu; In Ex: maksimum eksitasyon şiddeti;

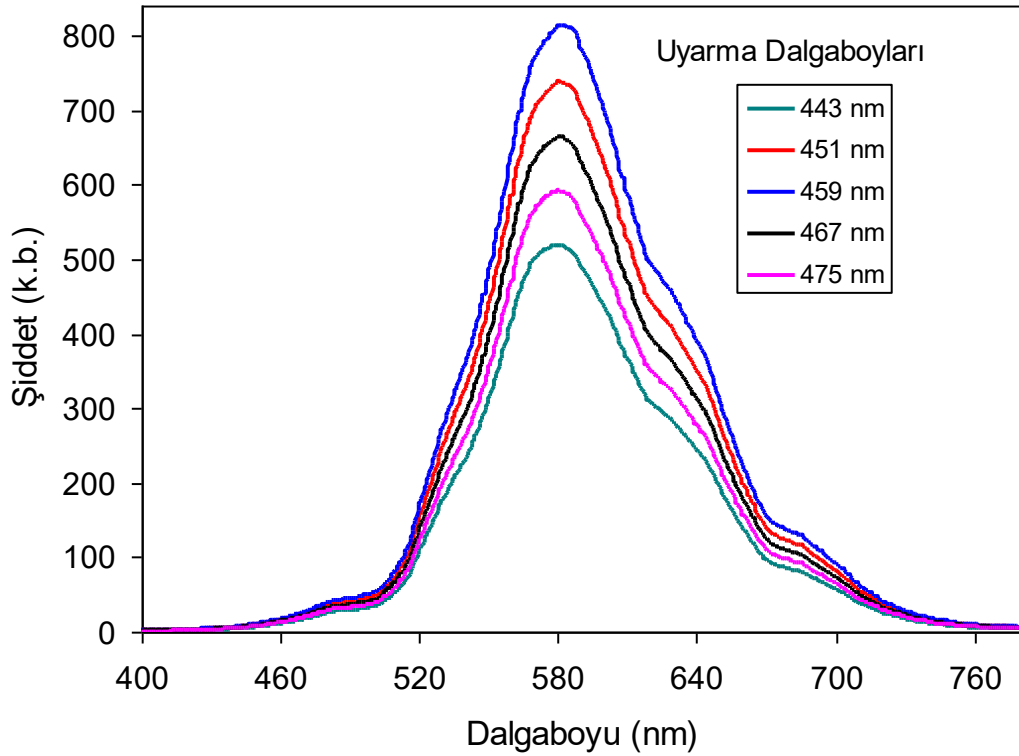
$\lambda_{\max}$ Em: maksimum emisyon dalga boyu; In Em: maksimum emisyon şiddeti;

ϕ_f : kuantum verimi; τ_f : uyarılmış-hal ömrü; ν_{ss} : Stoke kayması

Örnek olarak poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**) simetrik polimeri için Tablo 4.12 deki verilerden görülebileceği gibi, emisyon maksimumu ($\lambda_{\max}$) 586 nm de ve Stoke kayması (ν_{ss}) ~4687 cm⁻¹ (109 nm) iken, bu polimerin monomeri (**11**) ($\lambda_{\max}$) 449 nm ve Stoke kayması (ν_{ss}) ~5246 cm⁻¹ (122 nm) değerlerine sahiptir (Tablo 4.11). Simetrik polimerler için monomerlere kıyasla küçük Stoke kayması değerleri, dipol moment gibi elektronik özelliklerin, temel ve uyarılmış durumdaki değişimlerinin küçük olmasına bağlanmıştır. Bu küçük Stoke kaymasının, uyarılmış molekülün yapısal gevşemesini yansıtmaması, moleküler yapının uyarılma sonucunda değişmediğini göstermektedir. Ayrıca, simetrik polimerlerin Stoke kayması değerleri, simetrik polimerlerin yapısıyla ilişkili olduklarından yakın değerler göstermektedir. Ek olarak, 1,4-bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen (**7**) (86 nm) monomeri ve poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] simetrik polimeri (69 nm) için yarı maksimumdaki tam dalga boyu genişlikleri benzer değildir, diğer simetrik polimerlerin değerleri de monomerlerinkinden daha düşüktür.

Poli[2,5-bis(alkoksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (**12-16**) floresans davranışı da farklı uyarılma dalga boylarında incelenmiştir. Simetrik PPV polimerlerin (**12-16**) floresans davranışının uyarılma dalga boyuna bağlı olmadığı bulunmuştur, bu da

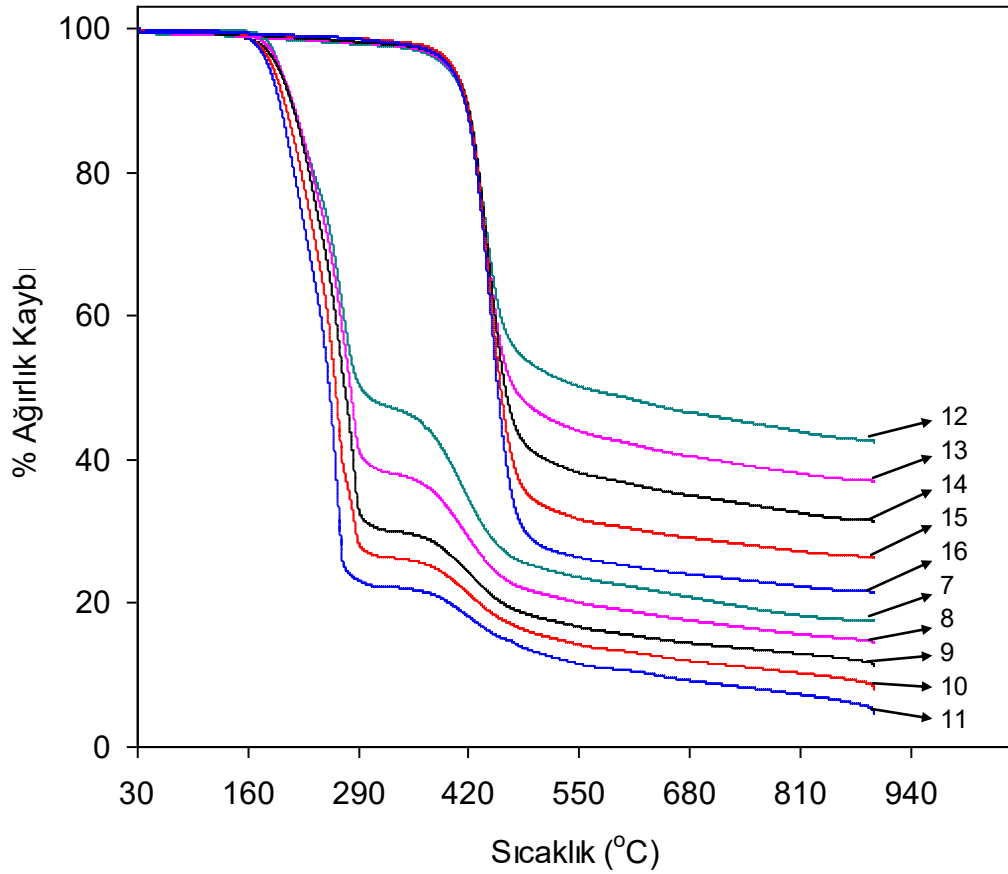
emisyona Kasha'nın uyarılma dalga boyu bağımsızlığı kuralı doğrultusunda ilk elektronik durumun en düşük titreşim seviyesinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [106]. Örnek olarak, poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) simetrik polimerinin CHCl_3 içinde farklı uyarılma dalga boylarındaki emisyon spektrumları Şekil 4.38 de sunulmuştur.



Şekil 4.38 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (16) simetrik polimerinin CHCl_3 içinde ($c = 1 \times 10^{-5}$ M) farklı uyarılma dalga boylarındaki emisyon spektrumları

4.10 Sentezlenen Simetrik Monomer ve Polimerlerin Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Bu çalışmada sentezlenen simetrik dialkoksi monomerleri ve simetrik dialkoksi polimerlerinin termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Bu bileşiklerin (%) kütle kaybı değerleri, 30-900 °C aralığında ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Simetrik dialkoksi monomerleri ve simetrik dialkoksi polimerlerinin termogravimetrik eğrilerini gösteren grafikler toplu halde Şekil 4.39 da sunulmuştur.



Şekil 4.39 Simetrik dialkoksi monomerleri (7-11) ve polimerlerinin (12-16) termogravimetrik eğrileri

Simetrik dialkoksi monomerleri ve simetrik dialkoksi polimerlerinin termogravimetrik eğrileri termal davranışları bakımından kıyaslandığında aşağıdaki yorum ve değerlendirmeler yapılabilir. Şekil 4.39 da görüldüğü gibi, simetrik dialkoksi monomerlerinin termogramları (termogramlar 7-11) için başlangıç bozunma sıcaklığı 164 °C civarında iken simetrik dialkoksi polimerlerinin termogramlarında (termogramlar 12-16) gözlenen başlangıç bozunma sıcaklığı 375 °C dolayındadır. Simetrik dialkoksi monomerlerinin kütle kayıpları büyük oranda 180-470 °C arasında gerçekleşirken, simetrik dialkoksi polimerleri için kütle kayıpları çoğunlukla 390-505 °C arasında gerçekleşmiştir. Simetrik dialkoksi monomerleri için 180-470 °C arasında gerçekleşen kütle kayıpları çoğunlukla simetrik dialkoksi monomerlerinin kimyasal yapılarının dekompoze olması sonucu oluşan CH_4 , $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_3$, CH_3Br , HBr , Br_2 , O_2 , H_2 gibi kimyasal yapıların yanması sonucunda uzaklaşmalarından kaynaklandığı söylenebilir. Simetrik

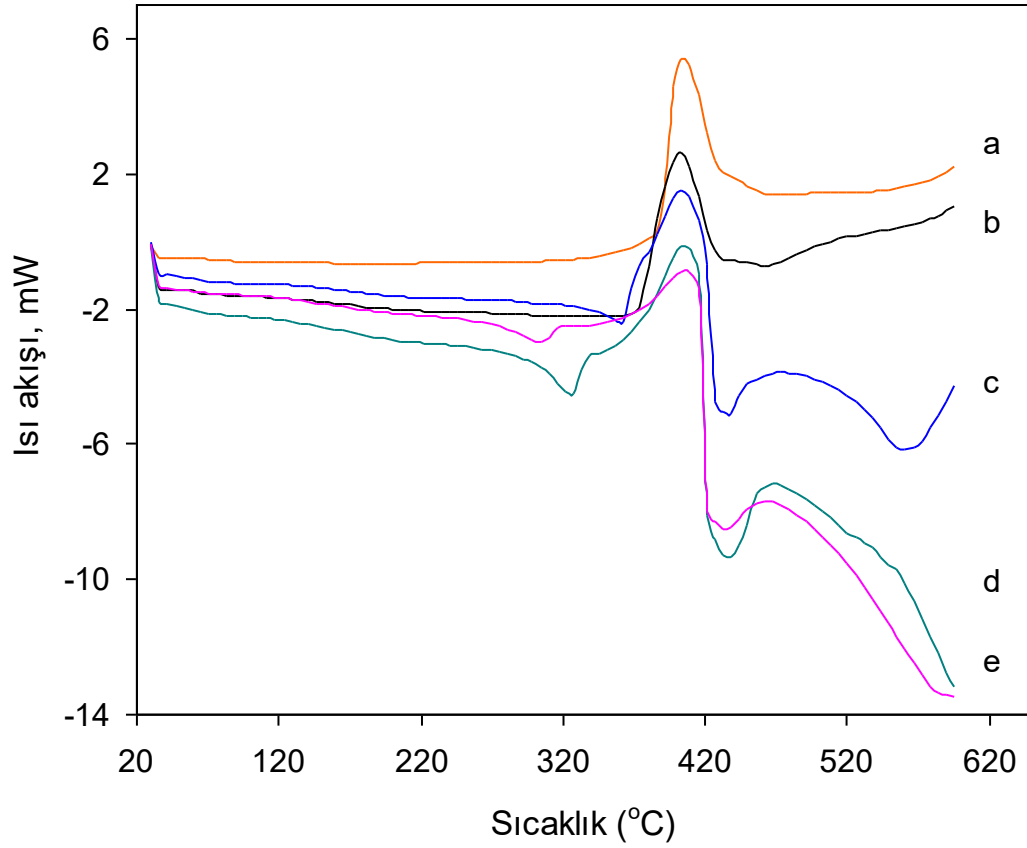
dialkoksi polimerleri için 390-505 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşen kütle kayıpları ise büyük oranda simetrik dialkoksi polimer zincirlerinde gerçekleşen ayrışma nedeniyle oluşan oligomerik ve monomerik kalıntılar ile birlikte CH₄, -CH₃, =CH₂, -OCH₃, O₂, H₂ gibi kimyasal yapıların yanması sonucunda uzaklaşmalarından ileri geldiği tahmin edilmektedir. Ayrıca, simetrik dialkoksi monomerleri için kütle kayıpları 180-310 °C ve 360-470 °C aralıklarında olmak üzere iki kademedeyi yoğun bir şekilde meydana gelirken, simetrik dialkoksi polimerleri için kütle kayıpları 390-505 °C aralığında tek aşamada meydana gelmiştir. Bunun nedeninin simetrik dialkoksi monomerleri için birinci kademedeyi alifatik alkoksi zincirleri ile alifatik brommetil yan gruplarının, ikinci kademedeyi ise daha kararlı olan aromatik halkanın bozunması sonucu meydana geldiği tahmin edilmektedir. Simetrik dialkoksi polimerlerinin uzun konjuge zincir yapılarına ve kararlı aromatik halkalara sahip olduğundan dolayı polimerlerin katı yapılarının bozunmasının tek aşamada meydana geldiği düşünülmektedir. Simetrik dialkoksi monomerleri ve simetrik dialkoksi polimerlerinin karşılaştırılması sonucu simetrik dialkoksi polimerlerinin simetrik dialkoksi monomerlerinden daha yüksek termal kararlılıklara sahip olduklarını açıkça göstermiştir.

Simetrik dialkoksi monomerlerinin kütle kayıpları geniş bir sıcaklık bölgesinde yavaşça gerçekleştiğinden, Şekil 4.39 da görüldüğü gibi düşüş aralıkları geniş olan termogramlar vermiştir. Simetrik dialkoksi polimerlerinde ise kütle kayıplarının oldukça dar bir sıcaklık bölgesinde hızlıca gerçekleşmiş ve sonuçta ani düşüş sergileyen termogramlar oluşturmuştur. Simetrik dialkoksi monomerlerinin (termogramlar 7-11) ilgili termogramlarının türev grafikleri incelendiğinde, simetrik dialkoksi monomerleri için yaklaşık olarak 240 °C ve 396 °C de kütle kayıplarının gerçekleştiği görülmüş ve maksimum kütle kaybının 240 °C dolayında olduğu gözlenmiştir. Simetrik dialkoksi polimerlerinde ise yaklaşık olarak sadece 429 °C de kütle kayıplarının gerçekleştiği görülmüş ve maksimum kütle kaybının 429 °C dolayında olduğu gözlenmiştir. Termogramlarda gözlenen 50–150 °C sıcaklık bölgesinde oluşan kütle kayıplarının nedeni simetrik dialkoksi monomerleri ve simetrik dialkoksi polimerlerdeki uzaklaştırılamamış su moleküllerinin bulunmasından ileri geldiği değerlendirilmektedir. Simetrik dialkoksi monomerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise alifatik alkoksi yan zincir gruplarının

uzamasıyla simetrik dialkoksi monomerlerinin termal kararlılıklarının azaldığı açıkça gözlenmiştir. Simetrik dialkoksi monomerlerinin (termogramlar 7-11) ilgili termogramlarından görülebildiği gibi, ölçüm sonucunda simetrik dialkoksi monomerlerinin geriye kalan kütle miktarları sırasıyla 17,59; 14,48; 11,23; 8,10 ve 4,66% olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde simetrik dialkoksi polimerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise alifatik alkoksi yan zincir gruplarının uzamasıyla simetrik dialkoksi polimerlerinin termal kararlılıklarının azaldığı açıkça gözlenmiştir. Simetrik dialkoksi polimerlerinin (termogramlar 12-16) ilgili termogramlarından görülebildiği gibi, ölçüm sonucunda simetrik dialkoksi polimerleri için sırasıyla 42,52; 36,93; 31,46; 26,40 ve 21,54% geriye kalan kütle miktarları gözlenmiştir.

4.11 Sentezlenen Simetrik Polimerlerinin Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Ölçümleri

Bu çalışmada sentezlenen simetrik dialkoksi PPV polimerlerinin ısı değişimlerinin süreci azot atmosferi ortamında DSC cihazı kullanılarak izlenmiştir. DSC verileri, 30-600 °C arasında ve 10 °C/dk ısıtma hızında ölçümler yapılarak elde edilmiştir. Simetrik dialkoksi PPV polimerlerinin DSC taramaları Şekil 4.40 da karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 4.40 da kolayca görülebileceği gibi, polimerlerin DSC grafiklerinde (a) ve (b) için çok net olmayan, ancak (c), (d) ve (e) için gözlemlenebilen erime sıcaklıkları 304-334 °C aralığında gözlemlenmiştir. Bu durum, bu polimerlerin düşük kristallik yüzdesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu polimerler için camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 67-108 °C aralığında gözlenmiştir. Bu sonuçlar, daha uzun esnek alkil veya alkoksi sübstitüentleri içeren PPV türevlerinin düşük T_g veya düşük morfolojik stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu polimerler için başlangıç sıcaklıkları 342-389 °C aralığında gözlenmiştir. DSC grafikleri ekzotermik pikler ortaya çıkarmış ve karşılık gelen pik ekzoterm sıcaklıkları 403-409 °C aralığında gözlenmiştir. Simetrik dialkoksi PPV polimerlerinin entalpi değerleri 220,41-599,98 J/g aralığında, entropi değerleri ise 0,567-1,754 J/g °C aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlara göre simetrik PPV türevlerinin yapısındaki esnek alkil veya alkoksi zincir uzunlukları arttıkça entalpi ve entropi değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Simetrik dialkoksi polimerlerin (12-16) hesaplanan DSC verileri toplu halde Tablo 4.13 te verilmiştir.



Şekil 4.40 Simetrik dialkoksi PPV polimerlerinin DSC grafikleri; (a) poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**12**), (b) poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**13**), (c) poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**14**), (d) poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**15**), (e) poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen] (**16**)

Tablo 4.13 Simetrik dialkoksi polimerlerin (**12-16**) hesaplanan DSC verileri

Polimer	T_g (°C)	T_e (°C)	T_b (°C)	T_{max} (°C)	ΔH_p (J/g)	ΔS_p (J/g°C)
12	108	306	389	409	220,41	0,567
13	101	310	375	403	269,57	0,719
14	89	334	362	405	318,86	0,881
15	74	328	350	407	419,73	1,199
16	67	304	342	408	599,98	1,754

T_g = Camı geçiş sıcaklığı; T_e = Erime sıcaklığı; T_b = Başlangıç sıcaklığı; T_{max} = Maksimum pik sıcaklığı; ΔH_p = Polimer entalpisi; ΔS_p = Polimer entropisi

BÖLÜM 5

ASİMETRİK PPV TÜREVLERİ

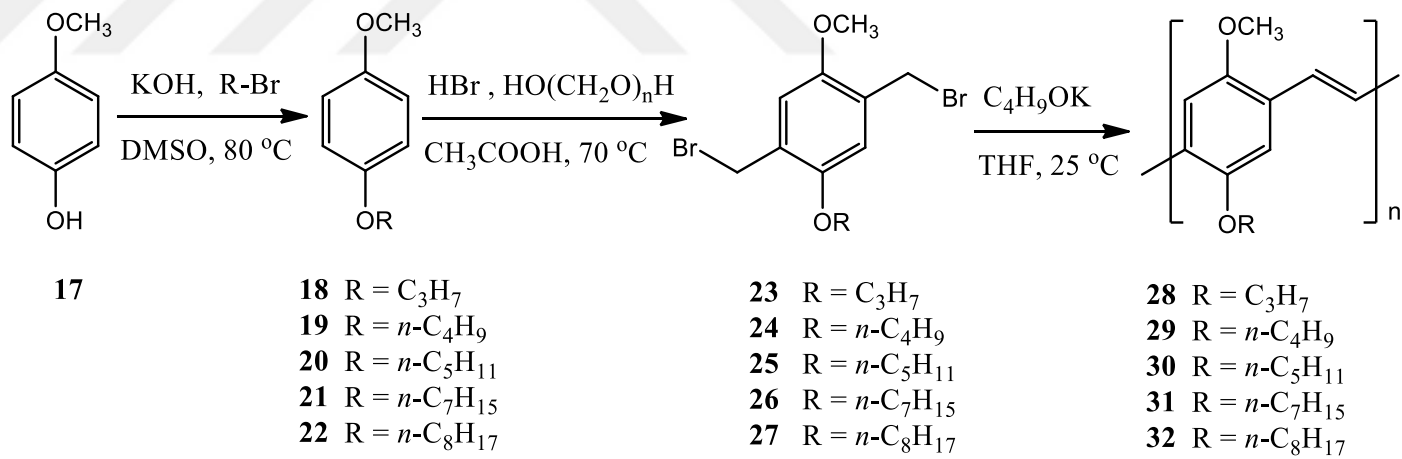
5.1 Asimetrik PPV Türevlerinin Sentezleri ve Yapısal Çalışmaları

Farklı asimetrik alkoksi yan zincir uzunluklarına sahip bir dizi poli(*p*-fenilenvinilen) türevi (**28-32**), modifiye edilmiş Gilch polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [8,25,89,90]. Bu polimer serisi, aromatik halkaya bağlı bulunan alkoksi gruplarından metoksi grubunun sabit kalmasıyla, diğer alkoksi grubundaki karbon zinciri uzunluğunun küçük propoksi grubundan başlanarak, daha büyük karbon zinciri uzunluğuna sahip oktoksi grubuna kadar değiştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu polimerlerin sentezinde, ilk önce başlangıç maddesi olarak ticari olarak temin edilebilen 4-metoksifenol (**17**) kullanılarak, 1-alkoksi-4-metoksi benzen bileşikleri (**18-22**) sentezlenmiştir [8,91]. Daha sonra, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerleri (**23-27**), karşılık gelen 1-alkoksi-4-metoksi benzen bileşiklerinin bromometilasyonu yoluyla sentezlenmiştir [89]. Son adımda ise 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerleri, potasyum *tert*-bütoksit (PTB) eşliğinde, modifiye edilmiş Gilch yöntemiyle asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerleri (**28-32**) sentezlenmiştir [8,25,89,90].

Daha önce de belirtildiği gibi bu asimetrik PPV türevleri serisi, polimerin ana zincirinde metoksi grubunun sabit olarak kalması ve diğer alkoksi grubunun artan zincir uzunluğu ile oluşturulmuştur. Metoksi grubu, elektron veren bir grup olarak bilinir ve bu nedenle orto ve para yönlendirme yapar, böylece asimetrik ürünlerin verimlerinde, diğer alkoksi grubunun zincir uzunluğu sırasına göre ardışık artışlar gözlenir. Sentezlenen bileşiklerin verimi karşılaştırıldığında, 1-alkoksi-4-metoksi benzen ara ürünleri arasında en yüksek verime, 1-oktoksi-4-metoksi benzen (**22**), monomerlerde 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (**27**) ve polimerlerde ise poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (**32**) sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, zincir uzunluğundaki sekiz karbondan daha fazla artışın, olası

elektronik etkiler ve sterik engeller nedeniyle verimde düşüslere yol açtığı rapor edilmiştir [89]. Gilch yöntemiyle, PPV polimerlerinin sentez tepkimelerinde, reaksiyon sıcaklığı ve ortamdaki alkali derişimi önemli rol oynar. Bu çalışmada polimerleşme tepkimesi 0 °C de başlatılıp, daha sonra 25 °C de oda sıcaklığında devam ettirilmiştir. Başlatıcı olarak güçlü bir aktif baz olarak bilinen potasyum *tert*-bütoksit (PTB) kullanılmıştır. Potasyum *tert*-bütoksit'in THF çözücüsü içerisinde çözeltisi hazırlandıktan sonra reaksiyon ortamına ilave edilerek polimerleşme tepkimesi başlatılmıştır. Tepkime sonunda sentezlenen polimerlerin verimlerinin kabul edilebilir düzeyde (%37-57) olduğu söylenebilir. Elde edilen polimerlerin oda sıcaklığında THF ve kloroformda iyi çözüldüğü gözlemlenmiştir. Bununla birlikte kısa bir propoksi yan zincirine sahip olan poli(2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen) (**28**) polimeri, daha uzun yan zincirlere sahip diğer dört polimere (**29-32**) kıyasla önemli ölçüde daha az çözüldüğü görülmüştür. Sentezlenen bütün ara ürünler, monomerler ve poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin reaksiyon şeması Şekil 5.1 de gösterilmiştir.

Sentezlenen bileşikler farklı spektroskopik, mikroskobik ve kromatografik yöntemlerle analiz edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapı tayininde FT-IR, NMR, LC-MC ve elementel analiz yöntemleri kullanılmış olup, termal özellikleri TGA ve DSC yöntemleri, optiksel özellikleri UV-Vis ve fotoluminisans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle belirlenmiştir. Polimerlerden elde edilen ince filmlerin morfolojisi SEM yöntemiyle incelenmiş olup, iletkenlikleri ise dört nokta prob ölçüm sistemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki verilerle karşılaştırılarak değerlendirmeler yapılmıştır. Sentezlenen bütün bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri ise Tablo 5.1 de toplu halde verilmiştir.



Şekil 5.1 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen)] polimerlerinin sentez şeması

Tablo 5.1 Sentezlenen bütün bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

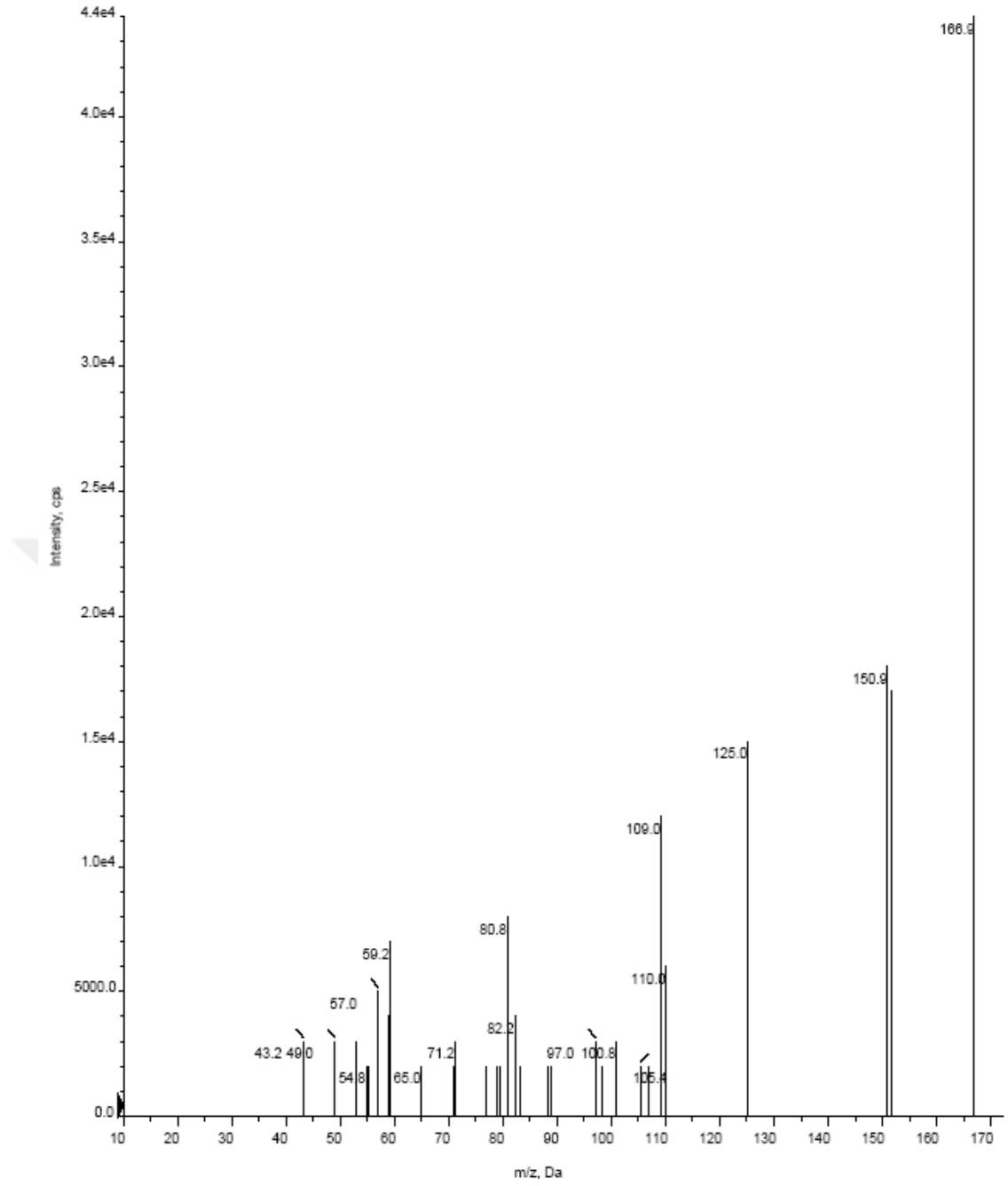
Bileşik	Verim (%)	R.T (°C)	E.N (°C)	Ürün rengi	Fiziksel hali
MPrB (18)	72	80	—	Sarı	Sıvı
MBB (19)	68	80	—	Sarı	Sıvı
MPenB (20)	65	80	—	Sarı	Sıvı
MHB (21)	70	80	34-35	Beyaz	Katı
MOB (22)	75	80	29-31	Beyaz	Katı
BBrMPrB (23)	74	70	99-101	Beyaz	Katı
BBrMBB (24)	78	70	97-100	Beyaz	Katı
BBrMPenB (25)	75	70	101-103	Beyaz	Katı
BBrMHB (26)	72	70	84-85	Beyaz	Katı
BBrMOB (27)	78	70	77-80	Beyaz	Katı
PPV-As-Pr (28)	40	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-As-B (29)	37	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-As-Pen (30)	52	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-As-H (31)	45	25	—	Kırmızı	Katı
PPV-As-O (32)	57	25	—	Kırmızı	Katı

5.2 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Kütle Spektrumları (LC-MS)

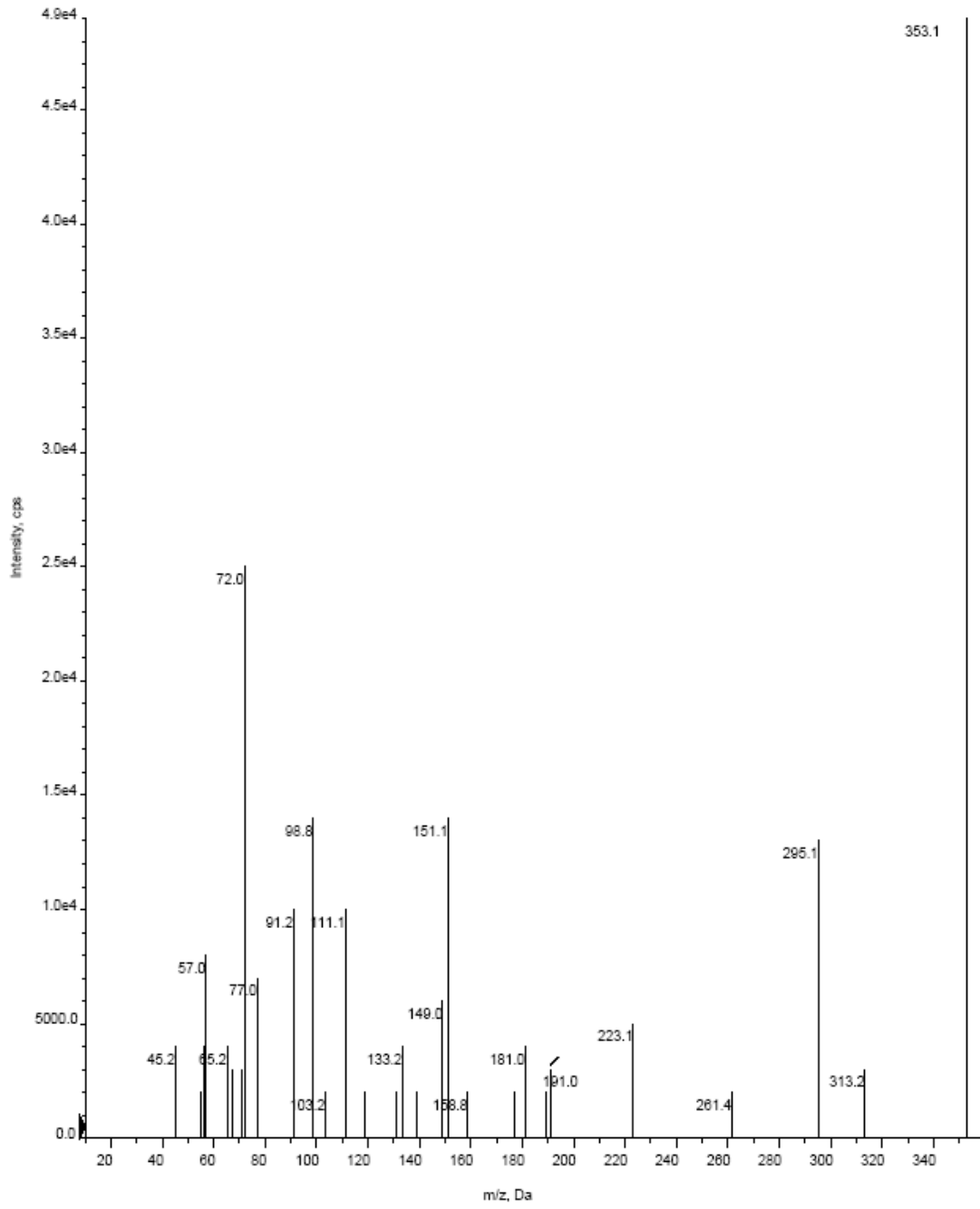
Bileşik 4-metoksifenol (17) ve sentezlenen türevleri (18-22) ve asimetrik monomerlerinin (23-27), metanol çözücüsü içerisinde 200 ppb derişimde çözeltileri hazırlandıktan sonra MS spektrumları alınmıştır. Alınan kütle spektrumlarındaki veriler, bu maddelerin kimyasal yapılarını aydınlatacak şekilde, molekülün beklenen mol kütlesi değerlerini, ayrılma fraksiyonlarını ve yüzde dağılımlarını net olarak vermiştir. Aşağıda örnek olarak 1-propoksi-4-metoksi benzen (18), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (23) kütle spektrumu sırasıyla Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 de gösterilmiştir. 4-Metoksifenol (17) ve türevleri olan, 1-bütoksi-4-metoksi benzen (19), 1-pentoksi-4-metoksi benzen, (20) 1-heptoksi-4-metoksi

benzen (**21**), 1-oktoksi-4-metoksi benzen (**22**), ve asimetrik monomerler 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen (**24**), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen (**25**), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen (**26**) ve 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (**27**) kütle spektrumları sırasıyla Ek 40-48 de gösterilmiştir.





Şekil 5.2 1-Propoksi-4-metoksi benzenin'in (18) kütle spektrumu



Şekil 5.3 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (23) kütle spektrumu

5.3 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin NMR Analizi

Ticari olarak temin edilen 4-metoksifenol (**17**), sentezlenen ara ürünler (**18-22**), monomerler (**23-27**) ve asimetrik PPV polimerlerin (**28-32**) ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alınarak bileşiklerin analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerin, bileşiklerin kimyasal yapılarına uyumlu olduğu ve buna göre bileşiklerin sentezinin gerçekleştiği belirlenmiştir.

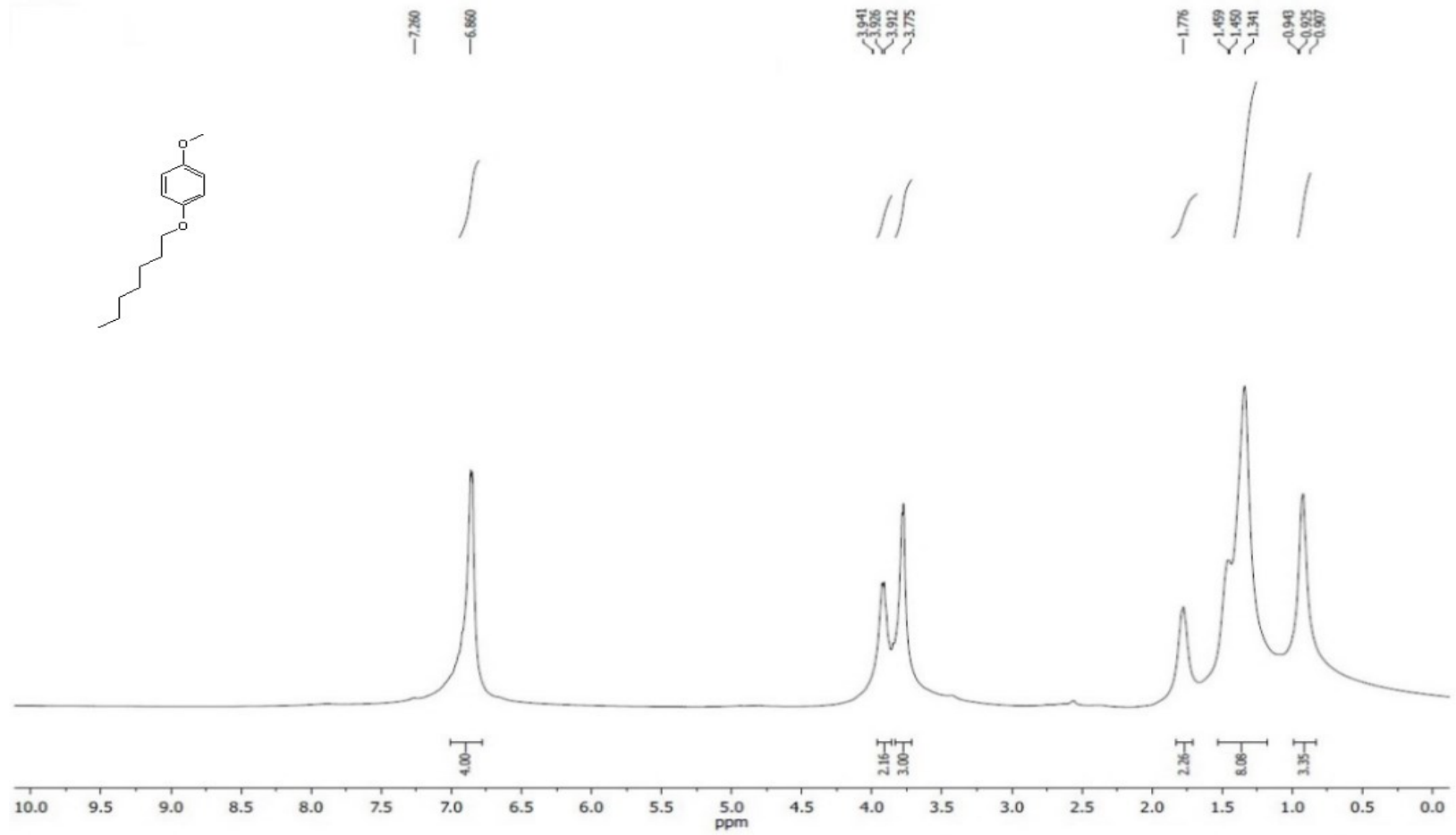
Sentezlenen asimetrik ara ürünlerin (**18-22**) ^1H NMR spektrumlarında, alifatik protonların, δ 0.91-3.94 ppm bölgesinde, aromatik protonların ise δ 6.82-6.86 ppm bölgesinde pik verdiği gözlenmiştir. Örnek olarak 1-heptoksi-4-metoksi benzen'in (**21**) ^1H NMR spektrumu Şekil 5.4 de verilmiştir. Bu spektrumda, heptoksi grubunda bulunan alifatik protonlar (CH_3-) δ 0.91-0.94 ppm, komşu alifatik protonlar ($-\text{CH}_2-$) δ 1.34-1.78 ppm, metoksi ($\text{CH}_3-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar δ 3.78 ppm ve ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar ise δ 3.91-3.94 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Benzen halkasındaki aromatik protonlarda δ 6.86 ppm de pik verdiği gözlenmiştir. Bu bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarında ise alifatik karbonların δ 10.5-69.9 ppm bölgesinde, aromatik karbonların ise δ 114.5-153.8 ppm bölgesinde pik verdiği gözlemlenmiştir. Örnek olarak 1-heptoksi-4-metoksi benzen'in (**21**) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5.5 de verilmiştir. Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, heptoksi grubundaki alifatik karbonun (CH_3-) δ 14.1 ppm, komşu alifatik karbonların ($-\text{CH}_2-$), δ 22.6-31.8 ppm, metoksi ($\text{CH}_3-\text{O}-$) grubundaki alifatik karbonun δ 55.7 ppm ve ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik karbonun δ 68.7 ppm de pik verdiği belirlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan aromatik karbonlar ise δ 114.6-153.7 ppm bölgesinde pik vermişlerdir. Bulunan sonuçların bileşiklerin kimyasal yapısıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ticari olarak temin edilen 4-metoksifenol (**17**) ve sentezlenen diğer ara bileşikler 1-propoksi-4-metoksi benzen (**18**), 1-bütoksi-4-metoksi benzen (**19**), 1-pentoksi-4-metoksi benzen (**20**), ve 1-oktoksi-4-metoksi benzen'in (**22**); ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 49-58 de verilmiş olup, spektrumlardaki pikler materyal ve metod bölümünde ayrıntılı bir şekilde yazılmıştır.

Sentezlenen monomerlerin (**23-27**) ^1H NMR spektrumlarında, alifatik protonların δ 0.87-4.74 ppm bölgesinde, aromatik protonların ise δ 6.81-6.88 ppm bölgesine pik

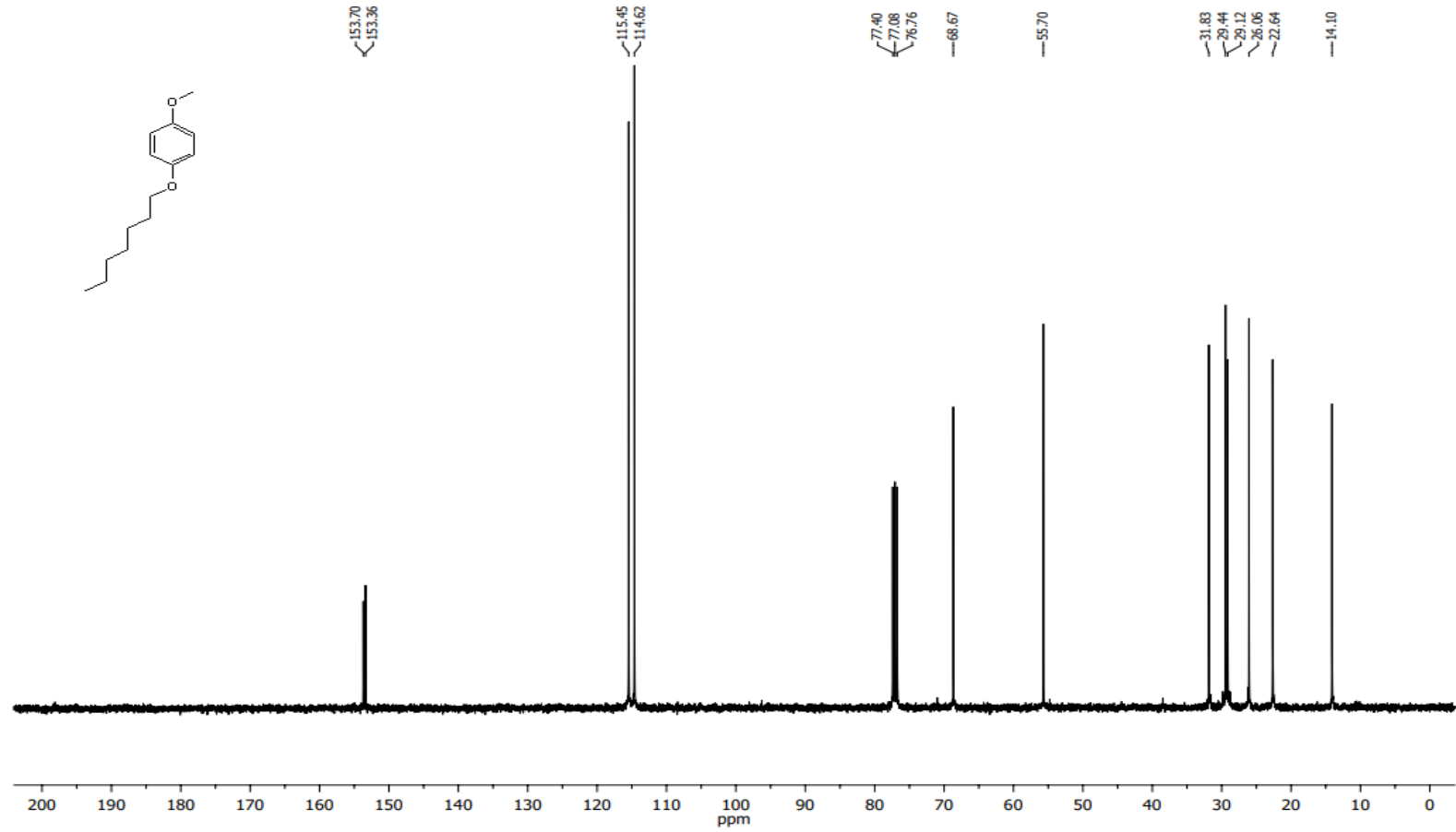
verdiği gözlemlenmiştir. Örnek olarak 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in (26) ^1H NMR spektrumu Şekil 5.6 da verilmiştir. Bu spektrumda, bileşikte bulunan heptoksi grubundaki alifatik protonlar (CH_3-) δ 0.89-0.92 ppm de, komşu alifatik protonlar ($-\text{CH}_2-$) δ 1.32-1.85 ppm de, metoksi ($\text{CH}_3-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar δ 3.86 ppm de, ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar δ 3.97-4.01 ppm de ve ($-\text{CH}_2-\text{Br}$) grubundaki alifatik protonlar ise δ 4.52-4.54 ppm de pik vermiştir. Benzen halkasındaki aromatik protonlar ise δ 6.86 ppm de pik vermiştir. Monomerlerin ^{13}C NMR spektrumlarında ise alifatik karbonların δ 10.7-70.6 ppm bölgesinde, aromatik karbonların ise δ 113.7-151.2 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Örnek olarak 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in (26) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5.7 de verilmiştir. Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, heptoksi grubundaki alifatik karbonun (CH_3-) δ 14.1 ppm de pik verdiği gözlenirken, komşu alifatik karbonların ($-\text{CH}_2-$) δ 22.6-31.8 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. ($-\text{CH}_2-\text{Br}$) grubundaki alifatik karbonların ise δ 28.6-28.7 ppm bölgesinde pik verdiği gözlenmiştir. Metoksi ($\text{CH}_3-\text{O}-$) grubundaki alifatik karbonun δ 56.3 ppm ve ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik karbonun δ 69.1 ppm de pik verdiği belirlenmiştir. Aromatik karbonların ise δ 113.8-151.1 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Monomerler için vinilik hidrojenler ve vinilik karbonlar için hiçbir pik gözlenmemiştir. Bu sonuçlar bromometilasyon reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Sentezlenen diğer monomerler 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen (23), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen (24), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen (25), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27); ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 59-66 de verilmiştir. Bu spektrumların verileri materyal ve metod bölümünde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Asimetrik PPV polimerlerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, δ 0.86-4.44 ppm bölgesinde alifatik protonların ve δ 7.19-7.20 ppm bölgesinde aromatik protonların pik verdiği gözlemlenmiştir. Terminal ve internal vinilik protonların pikleri sırasıyla δ 6.61-6.63 ppm ve δ 7.43-7.52 ppm bölgelerinde gözlenmiştir. Örnek olarak poli(2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen)'in (31), ^1H NMR spektrumu Şekil 5.8 de verilmiştir. Bu spektrumda heptoksi grubunda bulunan

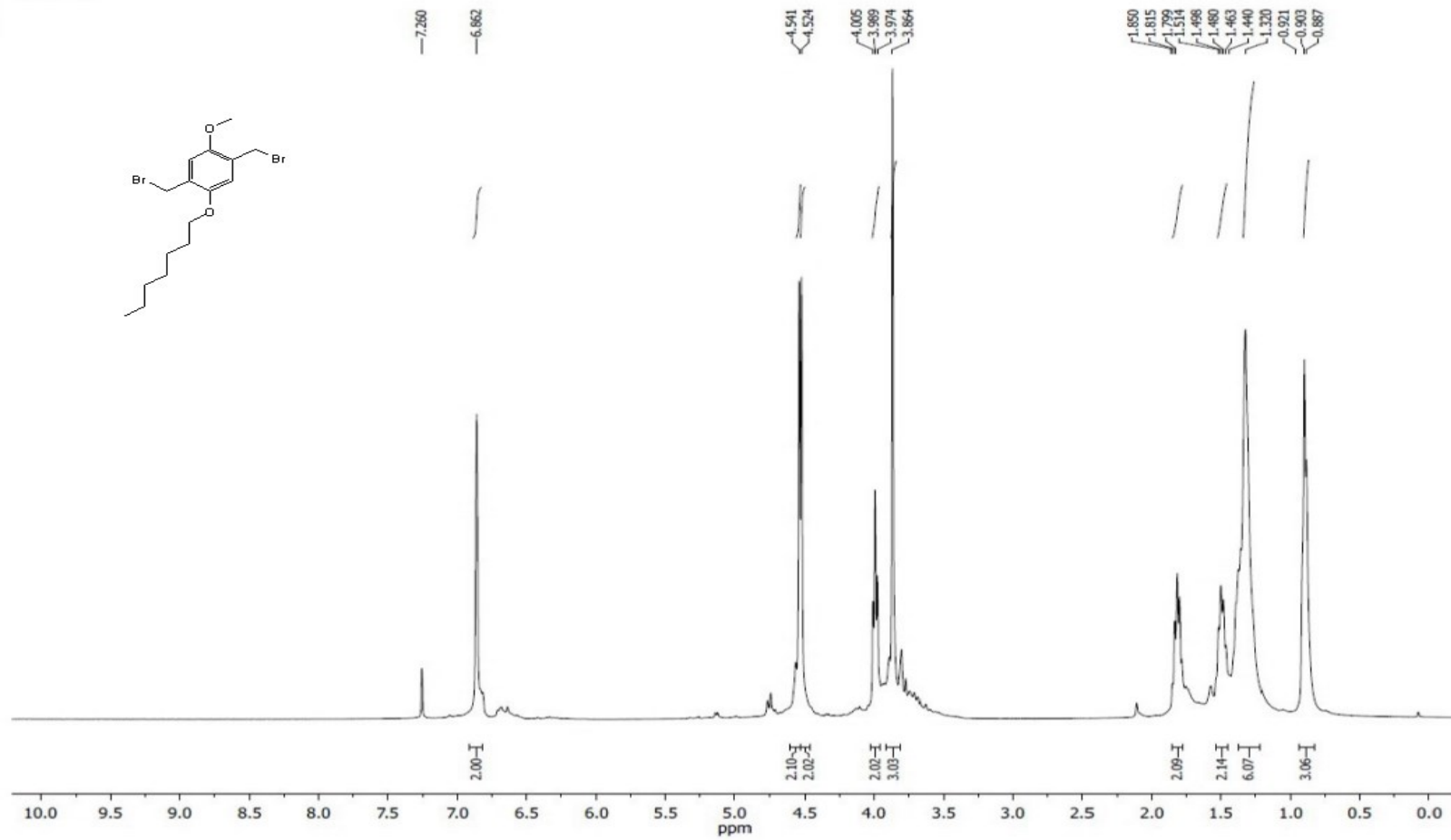
alifatik protonlar (CH_3 -) δ 0.89-1.05 ppm de gözlenirken, δ 1.12-2.00 ppm deki pikler komşu alifatik protonları ($-\text{CH}_2-$) temsil eder. Metoksi ($\text{CH}_3-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar δ 3.95 ppm de singlet pik vermiştir. Spektrumda ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grubundaki alifatik protonlar ise δ 4.03-4.16 ppm de multiplet pik vermiştir. Spektrumda δ 6.63 ppm deki singlet pik vinilik grubun terminal protonunu temsil ederken, δ 7.52 ppm deki singlet pik ise vinilik grubun internal protonunu temsil eder. Aromatik protonlar ise δ 7.19 ppm de singlet pik vermiştir. Asimetrik polimerlerin ^{13}C NMR spektrumlarında, beklendiği gibi alifatik karbonların δ 14.2-69.8 ppm bölgesinde, aromatik karbonların ise δ 108.9-151.6 ppm bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Terminal vinilik ve internal vinilik karbonların ise sırasıyla δ 123.1-123.4 ve δ 127.1-127.5 ppm bölgelerinde pik verdiği belirlenmiştir. Proton bağlı bulunmayan karbonlar, proton bağlı olanlara göre daha yüksek pik değerlerine sahiptir. Örnek olarak poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (**31**) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5.9 da verilmiştir. Bu polimerde heptoksi yan zincirinde bulunan alifatik karbon (CH_3 -) δ 14.2 ppm de gözlenirken, komşu alifatik karbonlar ($-\text{CH}_2-$) δ 22.7-31.9 ppm de pik vermiştir. Metoksi ($\text{CH}_3-\text{O}-$) grubundaki alifatik karbon δ 56.3 ppm de gözlenmiştir. ($-\text{OCH}_2-$) grubundaki alifatik karbon δ 69.6 ppm de pik vermiştir. Spektrumda δ 108.9 ve 110.7 ppm deki pikler ise aromatik karbonları temsil eder. Vinilik grubun terminal ve internal karbonları sırasıyla δ 123.1 ve 127.2 ppm de gözlenmiştir. İki aromatik quaternary karbon ise δ 151.2 ppm de pik vermiştir. Elde edilen verilerin polimerlerin kimyasal yapısıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen diğer asimetrik PPV türevi polimerler poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**), poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (**29**), poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (**30**), poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (**32**); ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 67-74 de gösterilmiştir. Bu spektrumların verileri materyal ve metod bölümünde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



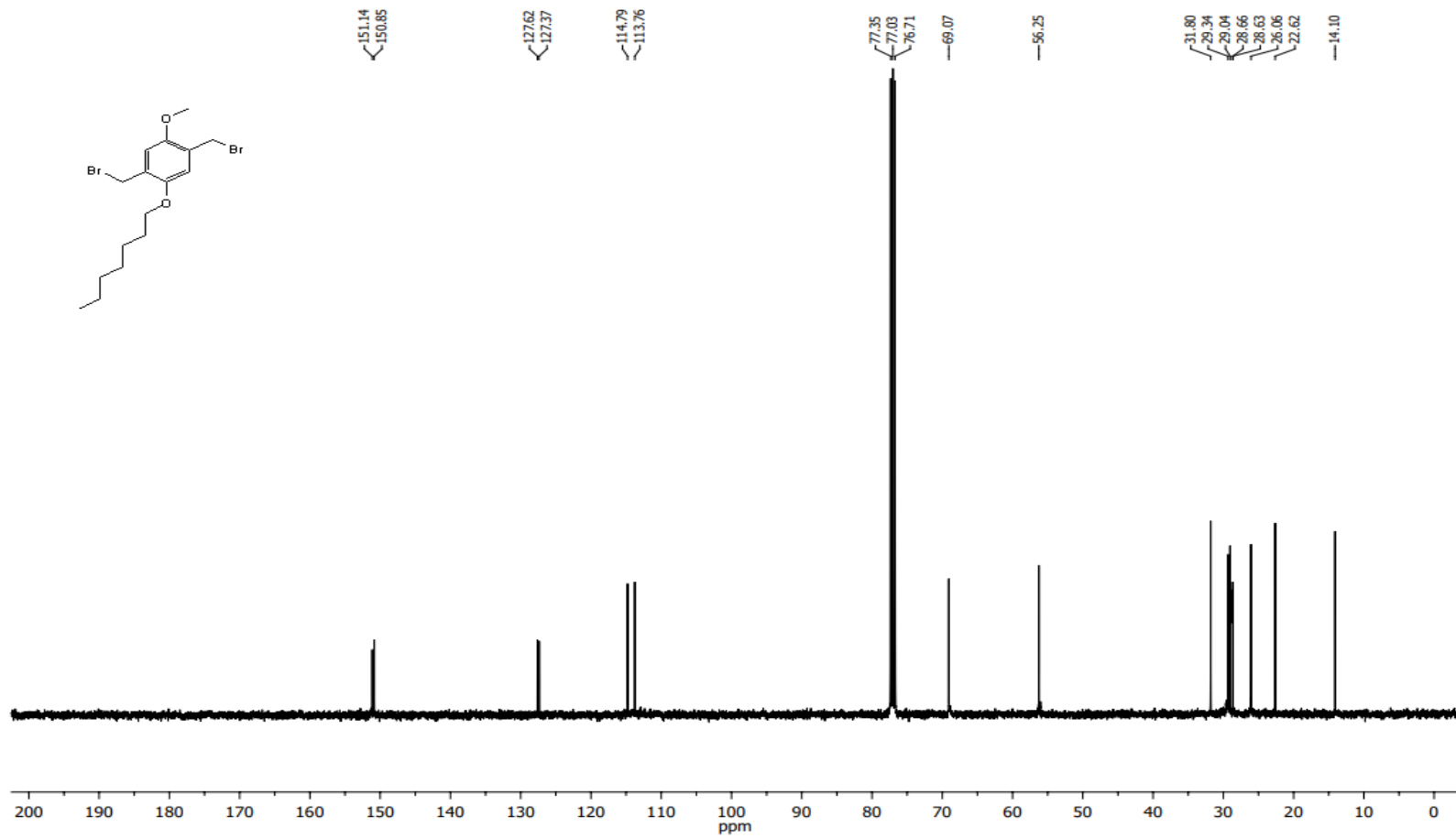
Şekil 5.4 1-Heptoksi-4-metoksibenzen'in (21) ¹H NMR spektrumu



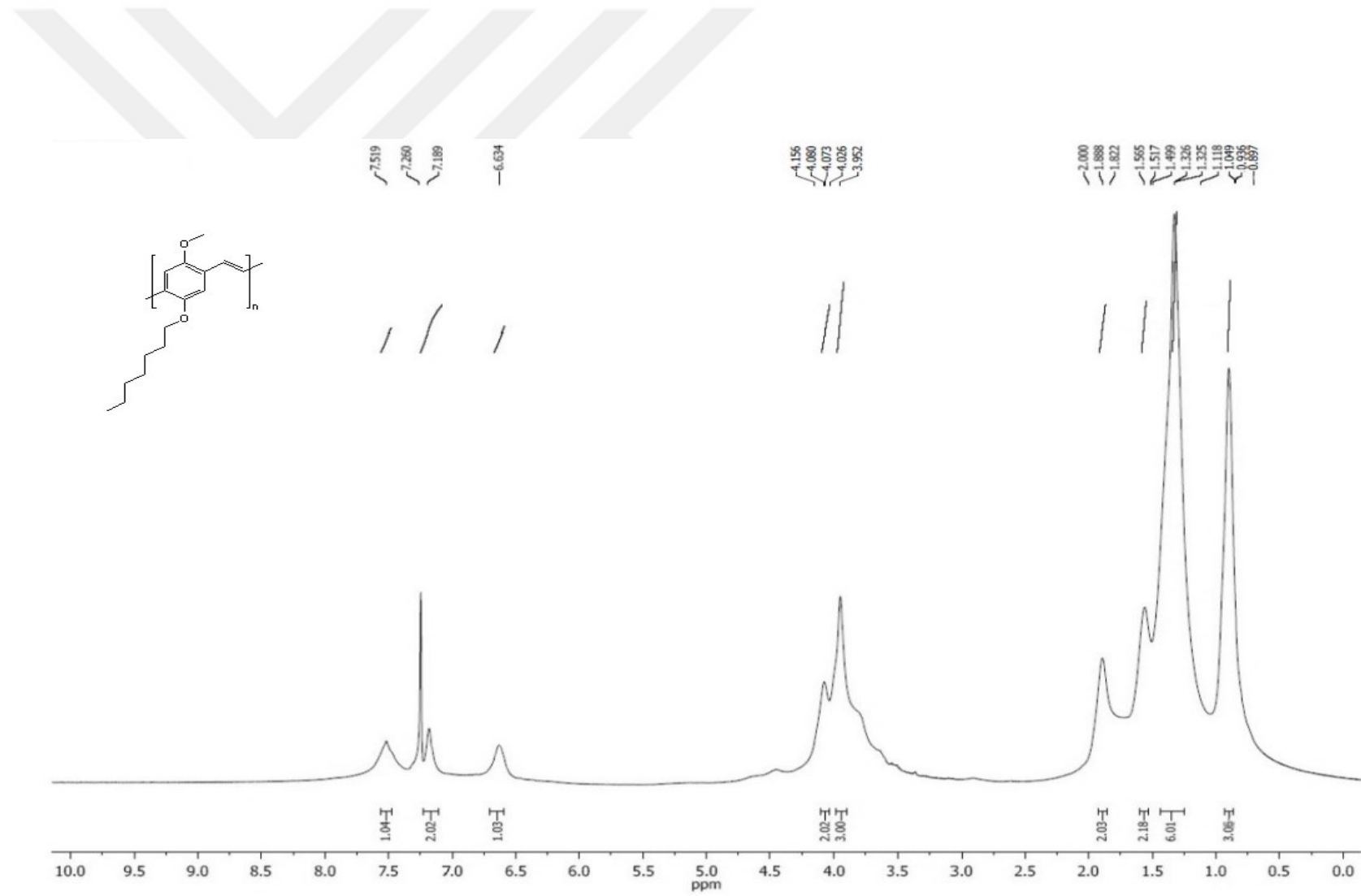
Şekil 5.5 1-Heptoksi-4-metoksibenzen'in (21) ^{13}C NMR spektrumu



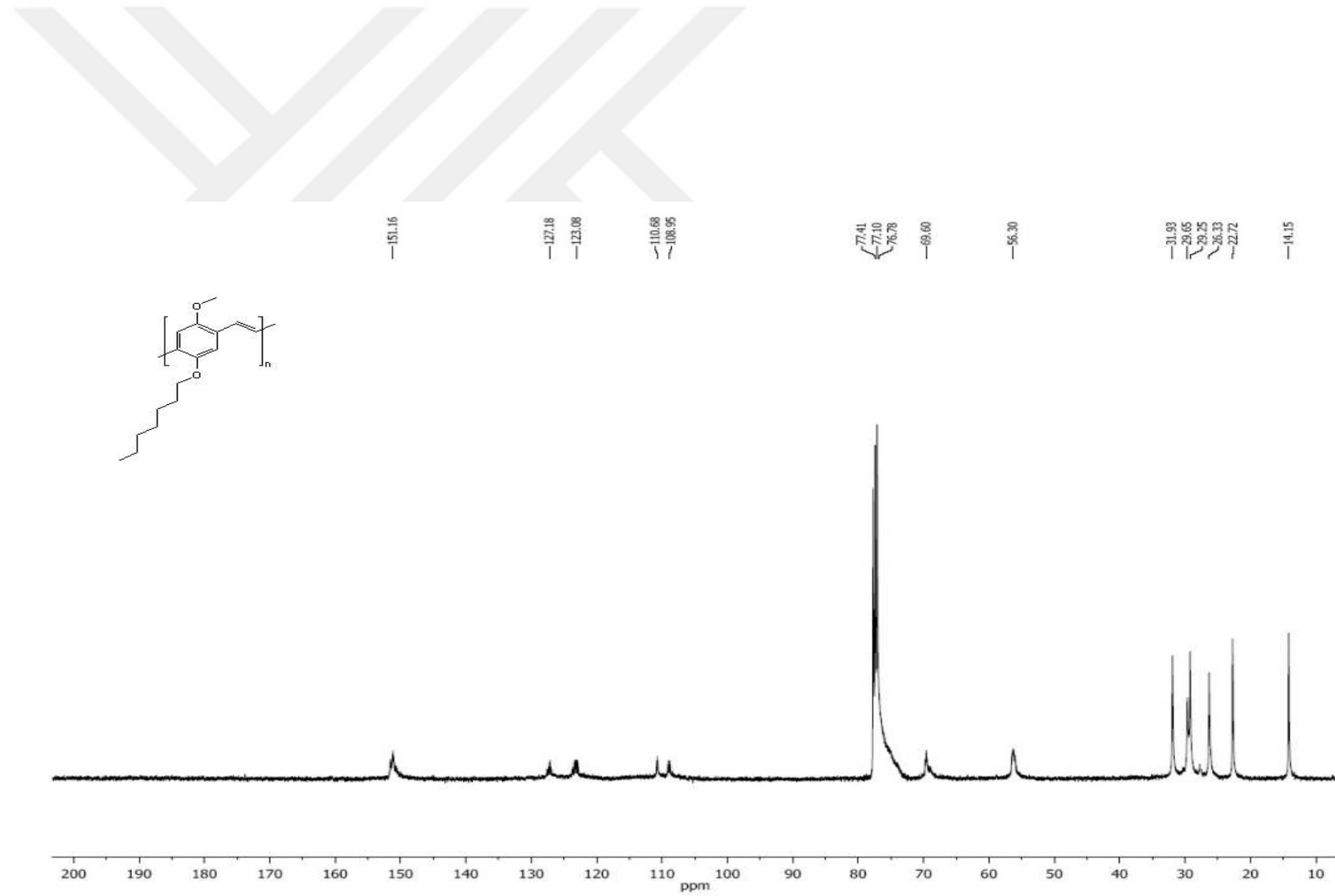
Şekil 5.6 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksibenzen'in (26) ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.7 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksibenzen'in (26) ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.8 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (31) ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.9 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (31) ^{13}C NMR spektrumu

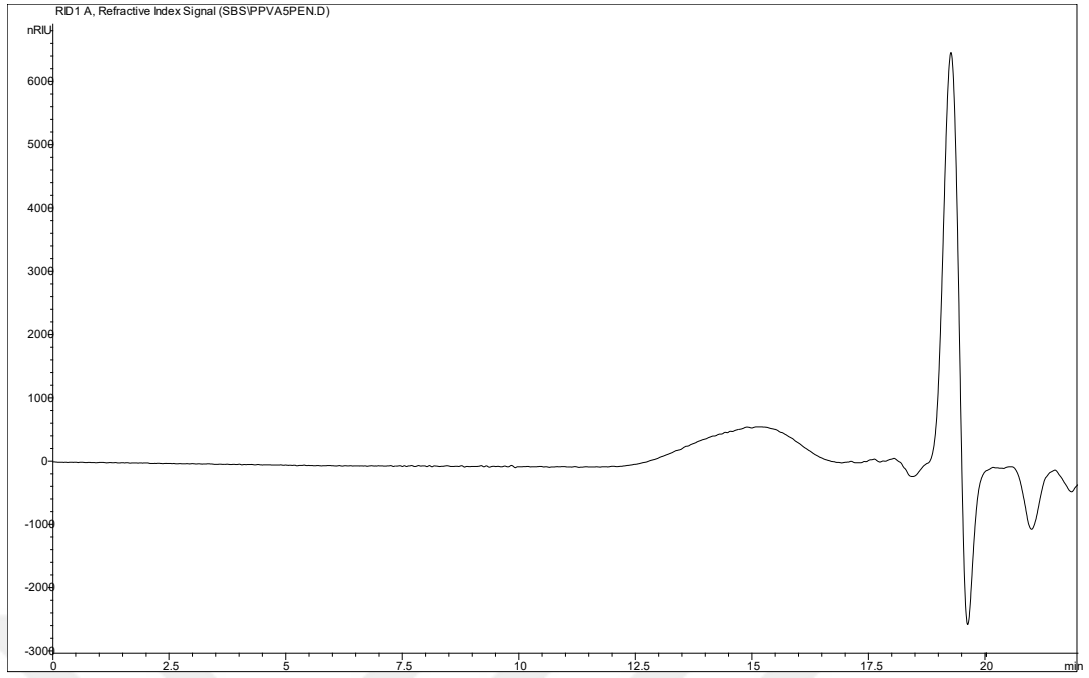
5.4 Asimetrik PPV Türevlerinin GPC Analizi

Asimetrik PPV türevlerinin ortalama moleköl ağırlıklarının belirlenmesi için refraktifindeks (RI) ve UV dedektöre sahip Agilent 1200 GPC cihazı kullanılmıştır. GPC’de sürükleyici faz olarak THF çözücüsü ve kalibrasyon için standart olarak polimetilmetaakrilat polimeri kullanılmıştır. Asimetrik PPV polimerleri için GPC ile belirlenen sayıca ortalama moleköl ağırlıklarının ($\overline{M}_n$), 10,180–16,250 aralığında. ağırlıkça ortalama moleköl ağırlıklarının ($\overline{M}_w$) 33,230–65,800 aralığında ve z-ortalama moleköl ağırlıklarının ($\overline{M}_z$) ise 39,750–76,670 aralığında olduğu bulunmuştur. Polimerlerin, polimerizasyon derecesinin ($\overline{DP}_n$) 43-66 aralığında ve polidispersite indekslerinin (PDI) ise 2,89-4,05 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Aşağıda Tablo 5.2 de tüm asimetrik PPV türevlerinin elde edilen GPC sonuçları özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde bu tür polimerlerin bildirilen değerleriyle uyumludur [8,29]. Aşağıda örnek olarak Şekil 5.10 da poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]’in (30) GPC elüsyon grafiği verilmiştir. Diğer polimerler, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28), poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29), poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) ve poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]’in (32) GPC elüsyon grafikleri Ek 75-78 de gösterilmiştir.

Tablo 5.2 Asimetrik PPV türevlerinin ölçülen GPC verileri

Polimerler	C atomlarının sayısı *	$\overline{M}_n$	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	PDI
PPV-As-Pr (28)	3	10,180	53	33,230	39,750	3,26
PPV-As-B- (29)	4	12,850	62	37,150	45,200	2,89
PPV-As-Pen (30)	5	14,290	65	49,940	60,900	3,50
PPV-As-H (31)	7	16,250	66	65,800	76,670	4,05
PPV-As-O (32)	8	11,400	43	38,100	43,850	3,34

*: Aromatik halkaya bağlı olan alkoksi grubundaki karbon (C) atomlarının sayısı



Şekil 5.10 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (30) GPC elüsyon grafiği

5.5 Asimetrik Bileşiklerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Bu çalışmada 4-metoksifenol (17) bileşiği ve sentezlenen türevlerinin (18-22) FT-IR analizleri yapılmış ve spektrumları Şekil 5.11 de gösterilmiştir. 4-Metoksifenol (17) ve türevlerinin (18-22) spektrumlarının karşılaştırılması sonucu, bütün önemli piklerin şiddetinin fark edilir oranda değişime uğradığını, 4-metoksifenol türevi bileşiklerin pik şiddetlerinde artış görüldüğü ve 4-metoksifenol bileşiğine ait olan piklere göre keskinleştiği anlaşılmıştır. Ayrıca, Williamson eter sentezi ile 4-metoksifenol türevlerinin oluşması üzerine yeni pikler ortaya çıkmış ve bazı pikler kaybolmuştur, bu da tüm reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. 4-Metoksifenol (17) bileşiğinin FT-IR spektrumundan görülebileceği gibi, 4-metoksifenolün kimyasal yapısına uygun bütün pikler görülmüştür. Bu piklerin değerleri, 4-metoksifenolün kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla yorumlanabilir. 4-Metoksifenol bileşiği FT-IR'de farklı önemli bölgelere sahiptir.

O-H titreşimleri genellikle $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında ölçülür [92]. Bu çalışmada, $3530-3030\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge 4-metoksifenol (17) bileşiği için O-H geniş band gerilme bölgesidir. 4-Metoksifenol (17) bileşiğinin bu bölgedeki absorbansı orta

veya güçlü şiddette olmakla beraber, zayıf omuz pikleri ile birlikte görülmüştür. Ana absorpsiyon pikleri 3385 ile 3342 cm^{-1} de, omuzlar ise 3503 cm^{-1} ve 3432 cm^{-1} de yer almaktadır. Spektrumda 3385 ve 3342 cm^{-1} deki güçlü pikler 4-metoksifenolün hidroksil grubundaki O-H gerilmesinin farklı modlarına aittir. O-H bağlarının düzlem içi eğilme titreşimi 1360-1210 cm^{-1} aralığında meydana gelmiştir. O-H bağlarının orta ve güçlü düzlem içi eğilme titreşimleri beklenen aralıkta yaklaşık 1299 ve 1274 cm^{-1} de bulunur. Aynı şekilde, O-H bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimleri 905-705 cm^{-1} de gözlenmiştir [93]. Eldeki molekülde, O-H bağlarının güçlü düzlem dışı eğilme titreşimleri yaklaşık 821 ve 805 cm^{-1} de gözlenmiştir ve bu da beklenen aralıkta bulunmuştur.

Benzen ve türevleri olan aromatik organik bileşikler için C-H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir [94,95]. Bu çalışmada, 4-metoksifenol molekülünün aromatik halkaları, 3101-2801 cm^{-1} bölgesinde C-H gerilme titreşimlerine sahiptir. 4-Metoksifenol'ün bu bölgedeki absorpsiyonu 3033, 3013 ve 2951 cm^{-1} de gözlemlenebilir. 4-Metoksifenolün aromatik halkasındaki C-H gerilme titreşimlerine ait 3033, 3013 ve 2951 cm^{-1} de güçlü üç pik gözlenmiştir. Gerilme titreşimlerinin tamamı beklenen bölgenin ortasında gözlenmektedir. Bu görüş, bu gerilmelerin atomların yer değiştirmelerinden etkilenmediğini açıkça göstermektedir.

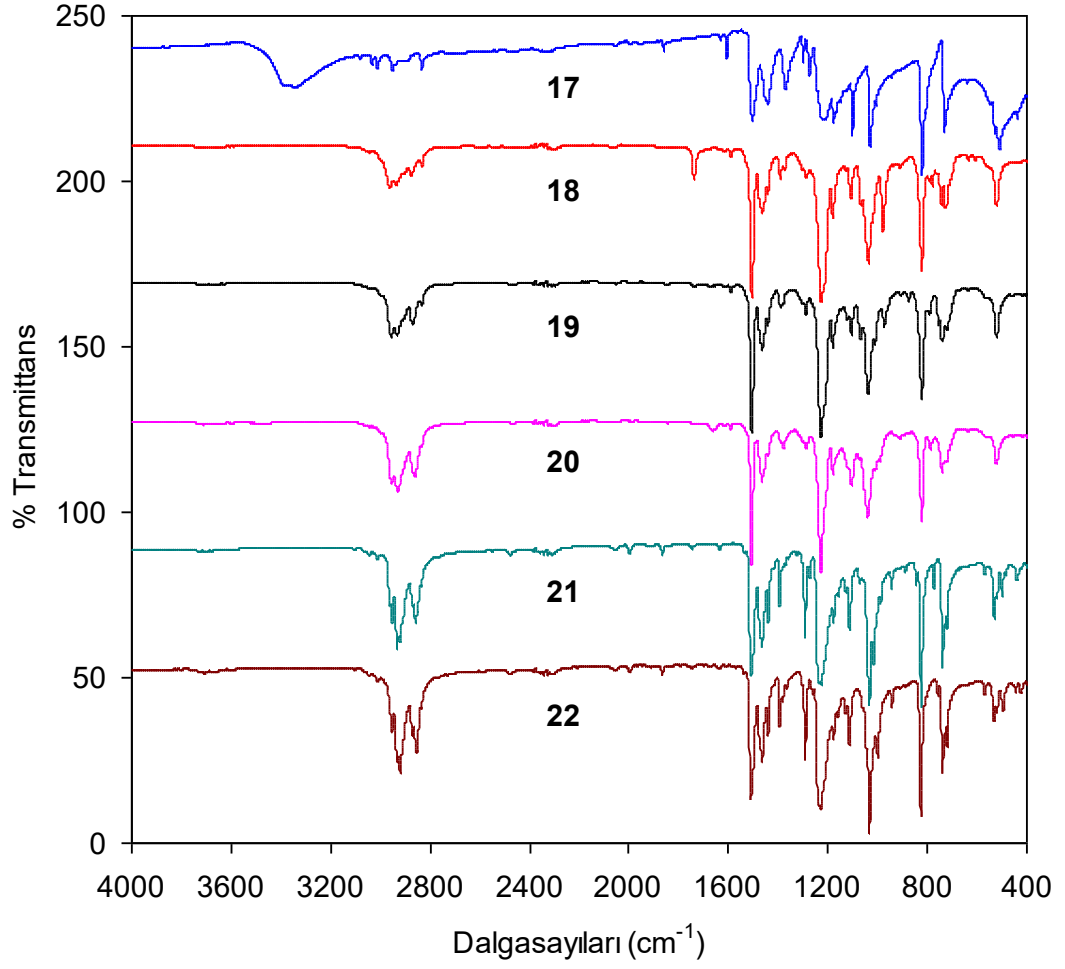
Normalde, aromatik bileşikler için en güçlü absorpsiyonlar, sırasıyla C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri nedeniyle 1300-1000 cm^{-1} ve 1000-750 cm^{-1} bölgelerinde meydana gelir [96,97]. Bu çalışmada, özellikle 1301-1001 cm^{-1} arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye ve 1001-630 cm^{-1} bölgesi ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem dışı eğilmesine aittir. 4-Metoksifenol bileşiği için ana absorpsiyon bandları 1178, 1166, 1148, 1123, 1101, 1006, 731 ve 640 cm^{-1} de bulunmaktadır. 4-Metoksifenolün FT-IR spektrumunda aromatik halka için güçlü, orta ve zayıf C-H düzlem içi eğilme titreşimleri yaklaşık 1178, 1166, 1148, 1123, 1101 ve 1006 cm^{-1} de bulunmuştur. Aromatik halka yapısı için güçlü ve zayıf C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri yaklaşık 731 ve 640 cm^{-1} de gözlenmiştir. 3000-2850 cm^{-1} aralığındaki bölge, alifatik alkan zincirlerindeki C-H gerilme titreşimleri bölgesine aittir. Bu çalışmada 3001-2825 cm^{-1} bölgesi, 4-metoksifenol bileşiğinin alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Spektrumda 2834 cm^{-1} de gözlenen güçlü pik, C-H gerilme titreşimlerini

göstermektedir. Yaklaşık 1370 cm^{-1} 'deki güçlü pik ise 4-metoksifenol bileşiğinin alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H eğilme moduna aittir.

Halka gerilme titreşimleri benzen ve türevlerinin spektrumunda çok önemlidir ve aromatik halkanın karakteristik özelliğidir. Yarım daire gerilmesi olarak bilinen C=C ve C-C halka gerilme titreşimleri genellikle $1650\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir. Özellikle, benzen türevlerinde $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ [98] ve $1500\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ [99] bölgeleri arasındaki bandlar genellikle sırasıyla C=C ve C-C gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu çalışmada, $1652\text{-}1431\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge aromatik halka gerilmesidir, özellikle, C=C gerilme titreşimleri $1652\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve C-C gerilme titreşimleri ise $1492\text{-}1431\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde temsil edilmektedir. Aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimi 1633 , 1607 ve 1505 cm^{-1} de zayıf, orta ve güçlü şiddette gözlenmiştir. Aromatik halkadaki C-C gerilme titreşimi ise yaklaşık 1441 cm^{-1} de güçlü şiddette bulunmuştur.

1227 ile 952 cm^{-1} arasındaki bölge 4-metoksifenol bileşiğindeki, C-O-C asimetric ve simetric bağ gerilmesidir, özellikle, 4-metoksifenol bileşiğindeki C-O-C bağlarının asimetric gerilmesi $1227\text{-}1157\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve simetric gerilmesi ise $1157\text{-}952\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunur. Yaklaşık 1223 ve 1030 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pikler, 4-metoksifenol bileşiğinde sırasıyla C-O-C asimetric ve simetric bağ gerilmesidir.

Aromatik halkadaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri $651\text{-}401\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. Eldeki bileşikte, C-C-C düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırasıyla 529 , 509 cm^{-1} ve 438 cm^{-1} de güçlü ve orta şiddette görülmüştür. 4-Metoksifenol (**17**) için tüm gözlenen piklerin FT-IR verileri Tablo 5.3 de özetlenmiştir.



Şekil 5.11 4-Metoksifenol (**17**) ve türevlerinin (**18-22**) FT-IR spektrumları

Tablo 5.3 4-Metoksifenol (17) için FT-IR verileri

Bağ veya Bileşik türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
O-H (Bileşik ve Bağ)	3600-3000 (Gerilme)	3530-3030 (Gerilme) 3503, 3432, 3385, 3342	z-z-g-g
	1350-1200 (Eğilme) düzlem içi eğilme	1360-1210 (Eğilme) 1299, 1274	o-g
	900-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	905-705 (Eğilme) 821, 805	g-g
C-H (Aromatik halka)	3100-3000 (Gerilme)	3101-2801 (Gerilme) 3033, 3013, 2951	g-g-g
	1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme	1301-1001 (Eğilme) 1178, 1166, 1148, 1123, 1101, 1006	g-g-o-z- g-z
	1000-750 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	1001-630 (Eğilme) 731, 640	g-z
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3001-2825 (Gerilme) 2834	g
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1652-1492 (Gerilme) 1633, 1607, 1505	z-o-g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1492-1431 (Gerilme) 1441	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	651-401 (Eğilme) 529, 509, 438	g-g-o
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1370	g
C-O-C (Asimetrik ve simetrik bağ gerilmesi)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilmesi)	1227-1157 1223	g
	1150-950 (Simetrik bağ gerilmesi)	1157-952 1030	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

4-Metoksifenol bileşiği türevlerinin (18-22, Şekil 5.11) FT-IR spektrumlarından görülebileceği gibi, 4-metoksifenol türevi bileşiklerin kimyasal yapılarına uygun piklerin tamamı görülmüştür. Aşağıda 4-metoksifenol türevlerinden 1-oktoksi-4-metoksi benzen (22) bileşiğinin FT-IR spektrumundan elde edilen piklerin verileri yorumlanmıştır. Bu yorumlar genelde bütün 4-metoksifenol türevleri için kullanılmıştır.

4-Metoksifenolün (17) hidroksil grubundaki O-H gerilmesinin farklı modlarına ait 3385 ve 3342 cm^{-1} deki güçlü pikler, tüm 4-metoksifenol türevleri (18-22) için kaybolmuştur. Bu piklerin kaybolması, 4-metoksifenolün hidroksil grubunun kaybolduğunu ve başarılı bir alkilasyon reaksiyonu sonucunda yeni bir C-O bağının oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, C-O-C bağlarına sahip tüm 4-metoksifenol türevleri için yaklaşık 1228 ve 1033 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü yeni pikler, 4-metoksifenol türevlerinde sırasıyla C-O-C asimetric ve simetric bağ gerilmesini göstermiştir. Ortaya çıkan bu yeni pikler, alkilasyon tepkimelerinin başarıyla gerçekleştirildiği yeni bir C-O bağı oluşumunun ek kanıtları olarak yorumlanabilir.

3003-2843 cm^{-1} bölgesi, alifatik alkan zincirlerinde C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2933, 2920, 2872 ve 2855 cm^{-1} de gözlenen güçlü pikler, 4-metoksifenol türevlerinin alifatik alkil zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerinin farklı modlarını göstermektedir. Bu piklerin 2933, 2920, 2872 ve 2855 cm^{-1} deki şiddetleri, monomerlerdeki aromatik halka yapısının para-pozisyonlarında propil grubundan başlanarak, oktil grubuna kadar karbon zinciri eklenmesinden itibaren kademeli olarak artmıştır. Yaklaşık 1440 ve 1414 cm^{-1} deki güçlü ve zayıf pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_2$)- zincirlerindeki C-H eğilme modunu göstermektedir. Yaklaşık 1394 ve 1382 cm^{-1} deki güçlü ve orta şiddetteki pikler alifatik alkil zincirlerindeki ($-\text{CH}_3$) C-H eğilme moduna aittir.

Aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimleri bölgesi, 3107-2907 cm^{-1} aralığında görülmektedir. 4-Metoksifenol türevlerinin bu bölgedeki absorpsiyonu yaklaşık 3088, 3042, 3009 ve 2953 cm^{-1} de zayıf, orta ve güçlü pikler ile gözlemlenebilir. 1300-700 cm^{-1} bölgesi, aromatik halkalarda bulunan C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilmesine aittir. Özellikle, 1307-1007 cm^{-1} arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye ve 1007-716 cm^{-1} bölgesi ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem

dışı eğilmesine aittir. 4-Metoksifenol türevleri için ana absorpsiyon bandları 1291, 1178, 1112, 1000, 942, 825, 739 ve 720 cm^{-1} de bulunmaktadır. 1291, 1178 ve 1112 cm^{-1} de gözlenen güçlü pikler aromatik halkalardaki C-H düzlem içi eğilme modlarından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1000, 942, 825, 739 ve 720 cm^{-1} de gözlenen orta ve güçlü şiddetteki piklerin aromatik halkalardaki C-H düzlem dışı eğilme modlarını göstermektedir.

1650 ile 1430 cm^{-1} arasındaki bölge aromatik halka gerilmesidir, bu çalışmada, C=C gerilme titreşimleri 1656-1496 cm^{-1} bölgesinde ve C-C gerilme titreşimleri ise 1496-1434 cm^{-1} bölgesinde bulunmaktadır. 1640 ve 1508 cm^{-1} deki zayıf ve güçlü pikler aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerini işaret etmektedir. 1464 cm^{-1} de gözlenen güçlü pik, 4-metoksifenol türevlerinin aromatik halkalarındaki C-C gerilme titreşimleriyle ilişkilidir.

654-404 cm^{-1} arasındaki bölge, 4-metoksifenol türevlerinin aromatik halkalarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 569, 531, 494, 445 ve 424 cm^{-1} deki güçlü, orta ve zayıf absorpsiyon modları 4-metoksifenol türevlerinin aromatik halka yapılarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olabilir. Diğer 4-metoksifenol türevi bileşiklerin (18-21) FT-IR spektrumları da bütün bu tanımlanan piklere yakın değerler vermiştir ve bunların yorumları da aynı şekilde yapılabilir. Aşağıda örnek olarak, 4-metoksifenol türevlerinden 1-oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) için FT-IR verileri Tablo 5.4 de özetlenmiştir. Diğer 4-metoksifenol türevleri; 1-propoksi-4-metoksi benzen (18), 1-bütoksi-4-metoksi benzen (19), 1-pentoksi-4-metoksi benzen (20) ve 1-heptoksi-4-metoksi benzen'in (21) elde edilen spektrumlarındaki veriler bu tez çalışmasının materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 5.4 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) için tüm FT-IR verileri

Bağ türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (Aromatik halka)	3100-2900 (Gerilme) 1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme 1000-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	3107-2907 (Gerilme) 3088, 3042, 3009, 2953 1307-1007 (Eğilme) 1291, 1260, 1178, 1160, 1128, 1112 1007-716 (Eğilme) 1000, 942, 825, 757, 739, 720	z-z-o-g g-z-g-z-z-g g-o-g-z-g-g
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3003-2843 (Gerilme) 2933, 2920, 2872, 2855	g-g-g-g
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1656-1496 (Gerilme) 1640, 1508	z-g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1496-1434 (Gerilme) 1464	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	654-404 (Eğilme) 569, 531, 494, 445, 424	z-g-o-z-z
-CH ₂ - (Alifatik, Alkan)	1465 (Eğilme)	1440, 1414	g-z
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1394, 1382	g-o
C-O-C (Asimetrik ve simetrik bağ gerilmesi)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilmesi) 1150-950 (Simetrik bağ gerilmesi)	1238-1158 1228 1158-954 1033	g g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Asimetrik monomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.12 de gösterilmiştir. 4-Metoksifenol türevleri (18-22) ve asimetrik monomerleri (23-27) spektrumlarının

karşılaştırılması, bazı piklerin şiddetinin değiştiğini, yani asimetrik monomerler için bazı piklerin şiddetinin arttığını ve 4-metoksifenol türevlerine kıyasla daha keskin hale geldiğini göstermiştir. Ayrıca, brommetilasyon reaksiyonu ile asimetrik monomerlerin oluşması üzerine yeni pikler ortaya çıkmış ve bazı pikler kaybolmuştur, bu da tüm reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca, asimetrik monomerlerin kimyasal yapılarından beklenen piklerin tamamı görülmüştür. Bu piklerin verileri, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (**27**) monomerinin, FT-IR spektrumundan alınan verileri özelinde, bütün asimetrik monomerlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için aşağıdaki gibi yorumlanabilir.

Spektrumlar incelendiğinde, gözlenen en çarpıcı fark, tüm asimetrik monomerler için yaklaşık 672 cm^{-1} de ortaya çıkan ve C-Br bağının gerilme titreşimlerini gösteren yeni güçlü bir pikin ortaya çıkmasıdır. Gözlenen bu yeni pik, brommetilasyon tepkimelerinin başarıyla gerçekleştiğini ve sonuçta asimetrik monomerlerin oluştuğunu göstermiştir. $3108\text{-}2908\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimlerine aittir. Asimetrik monomerlerin bu bölgedeki absorpsiyonu yaklaşık 3093 , 3013 , 3049 ve 2955 cm^{-1} de zayıf ve güçlü pikler ile gözlemlenebilir. Aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme modları $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede görülmektedir. Bu çalışmada, $1308\text{-}1008\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye ve $1008\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ bölgesi ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem dışı eğilmesine aittir. Asimetrik monomerler için ana absorpsiyon bandları 1315 , 1229 , 1179 , 1107 , 1050 , 883 , 871 ve 717 cm^{-1} de bulunmaktadır. 1315 , 1229 , 1179 , 1107 ve 1050 cm^{-1} deki güçlü pikler aromatik halkalardaki C-H düzlem içi eğilme modlarından kaynaklanmaktadır. 883 , 871 ve 717 cm^{-1} de gözlenen orta ve güçlü pikler ise aromatik halkalardaki C-H düzlem dışı eğilme modlarından kaynaklanmaktadır.

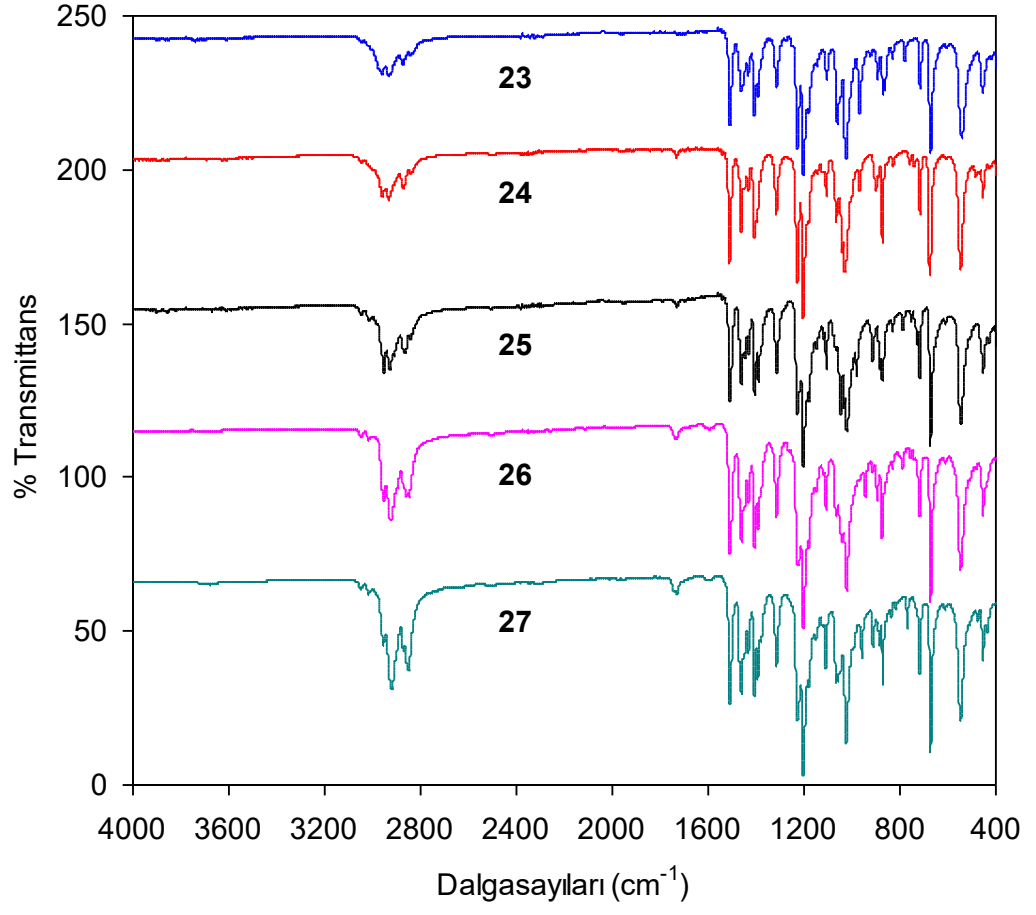
$3004\text{-}2844\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, alifatik alkan zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2936 , 2923 , 2872 ve 2851 cm^{-1} de gözlenen güçlü şiddetteki pikler, asimetrik monomerlerin alifatik alkil zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerinin farklı modlarını göstermektedir. Bu piklerin 2936 , 2923 , 2872 ve 2851 cm^{-1} deki şiddetleri, asimetrik monomerlerin aromatik halka yapısının para-pozisyonuna propoksi grubundan oktoksi grubuna kadar karbon zinciri eklenmesinden itibaren kademeli

olarak artmıştır. Yaklaşık 1447, 1432 ve 1407 cm^{-1} deki orta ve güçlü pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_2-$) zincirlerindeki C-H eğilme modunu göstermektedir. Yaklaşık 1393 ve 1382 cm^{-1} de gözlenen güçlü ve orta şiddetteki piklerin varlığı, asimetrik monomerlerin alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H eğilme modunu göstermektedir.

1650 ile 1430 cm^{-1} arasındaki bölge, aromatik halka gerilmesine aittir. Bu çalışmada C=C gerilme titreşimleri 1657-1497 cm^{-1} bölgesine ve C-C gerilme titreşimleri ise 1497-1432 cm^{-1} bölgesine aittir. 1510 cm^{-1} deki güçlü pik aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimini işaret etmektedir. 1461 cm^{-1} de gözlenen güçlü pik, asimetrik monomerlerin aromatik halkalarındaki C-C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.

1213 ile 951 cm^{-1} arasındaki bölge, asimetrik monomerlerdeki C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmesidir, özellikle C-O-C bağlarının asimetrik gerilmesi 1213-1153 cm^{-1} bölgesinde ve simetrik gerilmesi ise 1153-951 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Yaklaşık 1203 ve 1023 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü piklerin varlığı, asimetrik monomerlerin C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmesine aittir.

656-406 cm^{-1} arasındaki bölge, asimetrik monomerlerin aromatik halkalarındaki C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 611, 546 ve 452 cm^{-1} de görülen zayıf ve güçlü absorpsiyon modları, asimetrik monomerlerin aromatik halkalarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olabilir. Diğer asimetrik monomerlerin (**23-26**) FT-IR spektrumlarında tüm bu açıklanan piklere benzer şekilde pikler oluşmuştur ve bunların açıklamaları da benzer şekilde yapılabilir. Aşağıda örnek olarak, asimetrik monomerlerden 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksibenzen (**27**) için FT-IR verileri Tablo 5.5 de özetlenmiştir. Diğer monomerler; 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen (**23**), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen (**24**), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen (**25**) ve 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in (**26**) elde edilen spektrumlarındaki veriler bu tez çalışmasının materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 5.12 Asimetrik monomerler (23-27) için FT-IR spektrumları

Tablo 5.5 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) FT-IR verileri

Bağ türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (Aromatik halka)	3100-2900 (Gerilme)	3108-2908 (Gerilme) 3093, 3013, 3049, 2955	z-z-z-g
	1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme	1308-1008 (Eğilme) 1315, 1229, 1179, 1149, 1107, 1050	g-g-g-z-g-g
	1000-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	1008-705 (Eğilme) 958, 912, 883, 871, 834, 769, 717	z-z-o-g-z-z-g
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3004-2844 (Gerilme) 2936, 2923, 2872, 2851	g-g-g-g
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1657-1497 (Gerilme) 1510	g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1497-1432 (Gerilme) 1461	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	656-406 (Eğilme) 611, 546, 452	z-g-g
-CH ₂ - (Alifatik, Alkan)	1465 (Eğilme)	1447, 1432, 1407	o-o-g
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1393, 1382	g-o
C-O-C (Asimetrik ve simetrik bağ gerilmesi)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilmesi)	1213-1153 1203	g
	1150-950 (Simetrik bağ gerilmesi)	1153-951 1023	g
C-Br (Alifatik, Alkan)	690-515 (Gerilme)	691-516 (Gerilme) 672	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Asimetrik polimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.13 de gösterilmiştir. Asimetrik monomerler ve polimerlerin spektrumlarının karşılaştırılması, bazı piklerin şiddetinin değiştiğini, yani asimetrik polimerler için bazı piklerin şiddeti artarken ve daha keskin hale gelirken, asimetrik polimerler için bazı piklerin şiddetinin azaldığını ve asimetrik monomerlerinkine kıyasla daha geniş hale geldiğini göstermiştir. FT-IR spektrumlarında daha geniş piklerin gözlemlenmesi, rigid yapıları ve uzun konjuge zincirleri nedeniyle polimerler için yaygındır. Ayrıca, Gilch polimerizasyon reaksiyonları ile asimetrik polimerlerin oluşması üzerine yeni pikler ortaya çıkmış ve bazı pikler kaybolmuştur, bu da tüm polimerizasyon reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca, asimetrik polimerlerin kimyasal yapılarını açıklamada yardımcı olacak bütün önemli pikler spektrumlarda ortaya çıkmıştır. Bu piklerin verileri, poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimerinin FT-IR spektrumundan alınan verileri özelinde, bütün asimetrik polimerlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için aşağıdaki gibi yorumlanabilir.

Asimetrik monomerlerdeki (23-27) C-Br bağ gerilme titreşimlerine ait 672 cm^{-1} deki güçlü pik, tüm asimetrik polimerler (27-32) için kaybolmuştur. Bu pikin kaybolması, asimetrik monomerlerin Br atomlarının elimine edildiğini ve başarılı Gilch polimerizasyon reaksiyonları sonucunda yeni alifatik alken ($-\text{HC}=\text{CH}-$) çift bağının oluştuğunu göstermiştir.

Bütün asimetrik polimerler için FT-IR spektrumlarında, gözlenen en çarpıcı fark, yaklaşık 965 cm^{-1} de ortaya çıkan ve alifatik alken (s, trans- $\text{HC}=\text{CH}-$) bağının düzlem dışı eğilme modunu gösteren yeni bir güçlü pikin oluşmasıdır. Gözlenen bu yeni pikin varlığı, Gilch polimerizasyonu tepkimelerinin başarıyla gerçekleştiğini ve sonuç olarak asimetrik polimerlerin oluştuğunu göstermiştir.

$3105\text{-}2905\text{ cm}^{-1}$ bölgesi aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Asimetrik polimerlerin bu bölgedeki absorpsiyonu yaklaşık 3084 , 3052 ve 2948 cm^{-1} de zayıf, orta ve güçlü pikler ile gözlemlenebilir. $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme modlarını göstermektedir. Bu çalışmada, $1303\text{-}1003\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge düzlem içi eğilmeye ve $1003\text{-}717\text{ cm}^{-1}$ bölgesi ise aromatik halkalardaki C-H bağlarının düzlem dışı eğilmesine aittir. Asimetrik polimerler için ana absorpsiyon bandları 1250 , 1050 ,

1016, 851 ve 721 cm^{-1} de bulunur. Yaklaşık 1250, 1050 ve 1016 cm^{-1} deki güçlü pikler aromatik halkalardaki C-H düzlem içi eğilme modlarından kaynaklanmaktadır. 851 ve 721 cm^{-1} de gözlenen güçlü ve orta şiddetteki piklerin varlığı, asimetrik polimerlerin aromatik halka yapılarındaki C-H düzlem dışı eğilme modlarından kaynaklanmaktadır.

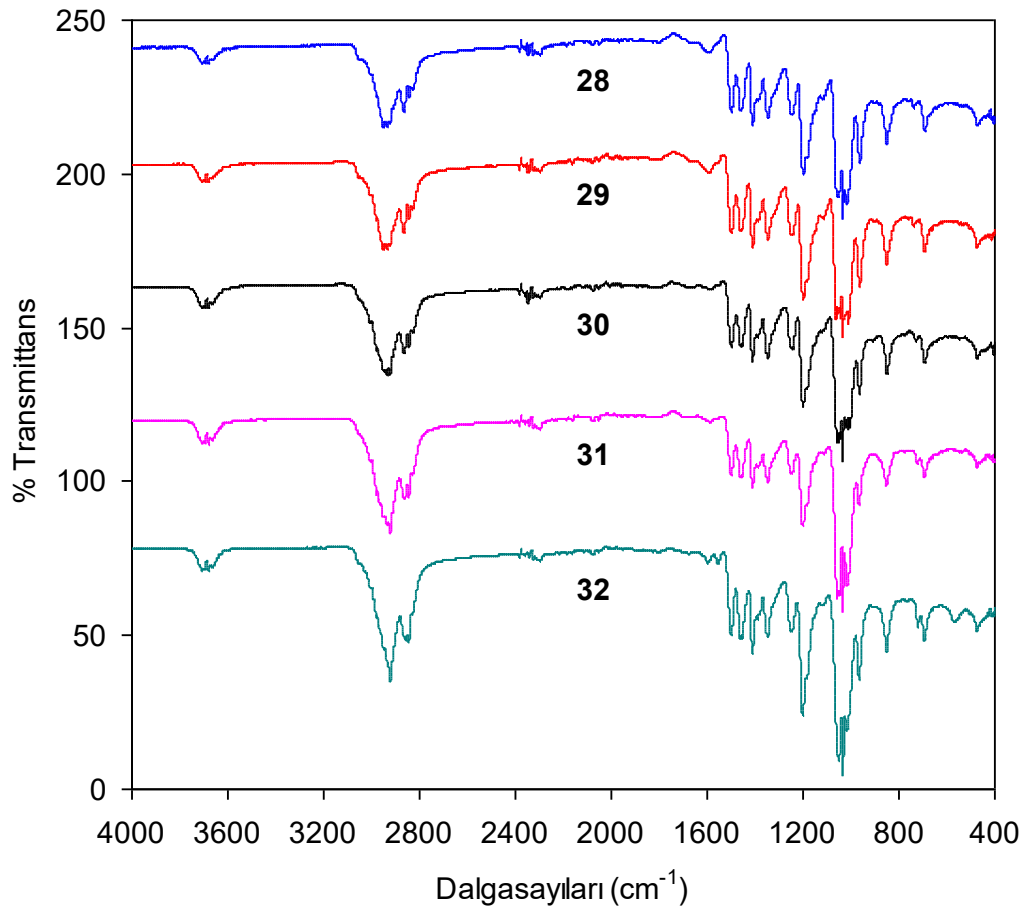
3002-2820 cm^{-1} bölgesi, alifatik alkan zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2922, 2854, 2844 ve 2823 cm^{-1} de görülen güçlü piklerin varlığı, asimetrik polimerlerin alifatik alkil zincirlerindeki C-H gerilme titreşimlerinin farklı modlarını göstermektedir. Bu piklerin 2922, 2854, 2844 ve 2823 cm^{-1} deki şiddetleri, asimetrik polimerlerin ana zincirinde bulunan aromatik halkanın para-pozisyonuna propoksi grubundan başlanarak oktoksi grubuna kadar karbon zinciri eklenmesinden itibaren kademeli olarak artmıştır. Yaklaşık 1451 ve 1411 cm^{-1} deki güçlü pikler alifatik alkil ($-\text{CH}_2-$) zincirlerindeki C-H eğilme modunu işaret etmektedir. Yaklaşık 1385 ve 1347 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü şiddetteki pikler, asimetrik polimerlerin alifatik alkil ($-\text{CH}_3$) zincirlerindeki C-H eğilme modunu göstermektedir.

1651 ile 1433 cm^{-1} arasındaki bölge aromatik halkanın gerilmesini gösterir, özellikle aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimleri 1651-1491 cm^{-1} bölgesinde ve C-C gerilme titreşimleri ise 1491-1433 cm^{-1} bölgesinde bulunur. Spektrumda 1499 cm^{-1} deki güçlü pik aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1462 cm^{-1} de gözlenen güçlü pik ise asimetrik polimerlerin aromatik halkalarındaki C-C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.

1211 ila 953 cm^{-1} arasındaki bölge, asimetrik polimerlerde C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmesidir, özellikle 1211-1151 cm^{-1} bölgesi C-O-C bağlarının asimetrik gerilmesini ve 1151-953 cm^{-1} bölgesi ise simetrik gerilmesini göstermektedir. Yaklaşık 1201 ve 1033 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pikler, asimetrik polimerlerde C-O-C asimetrik ve simetrik bağ gerilmeleridir.

697-407 cm^{-1} arasındaki bölge, asimetrik polimerlerin aromatik halkalarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 693 ve 474 cm^{-1} deki güçlü ve orta şiddetteki absorpsiyon modları, asimetrik polimerlerin aromatik halka yapılarındaki C-C-C bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait olabilir. Diğer asimetrik polimerlerin (28-31) FT-IR

spektrumlarında tüm bu açıklanan piklere benzer şekilde pikler oluşmuştur ve açıklamaları da benzer şekilde yapılabilir. Aşağıda örnek olarak, asimetric polimerlerden poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) için FT-IR verileri Tablo 5.6 da özetlenmiştir. Diğer polimerler; poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**), poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (**29**), poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (**30**) ve poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (**31**) elde edilen spektrumlarındaki veriler bu tez çalışmasının materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



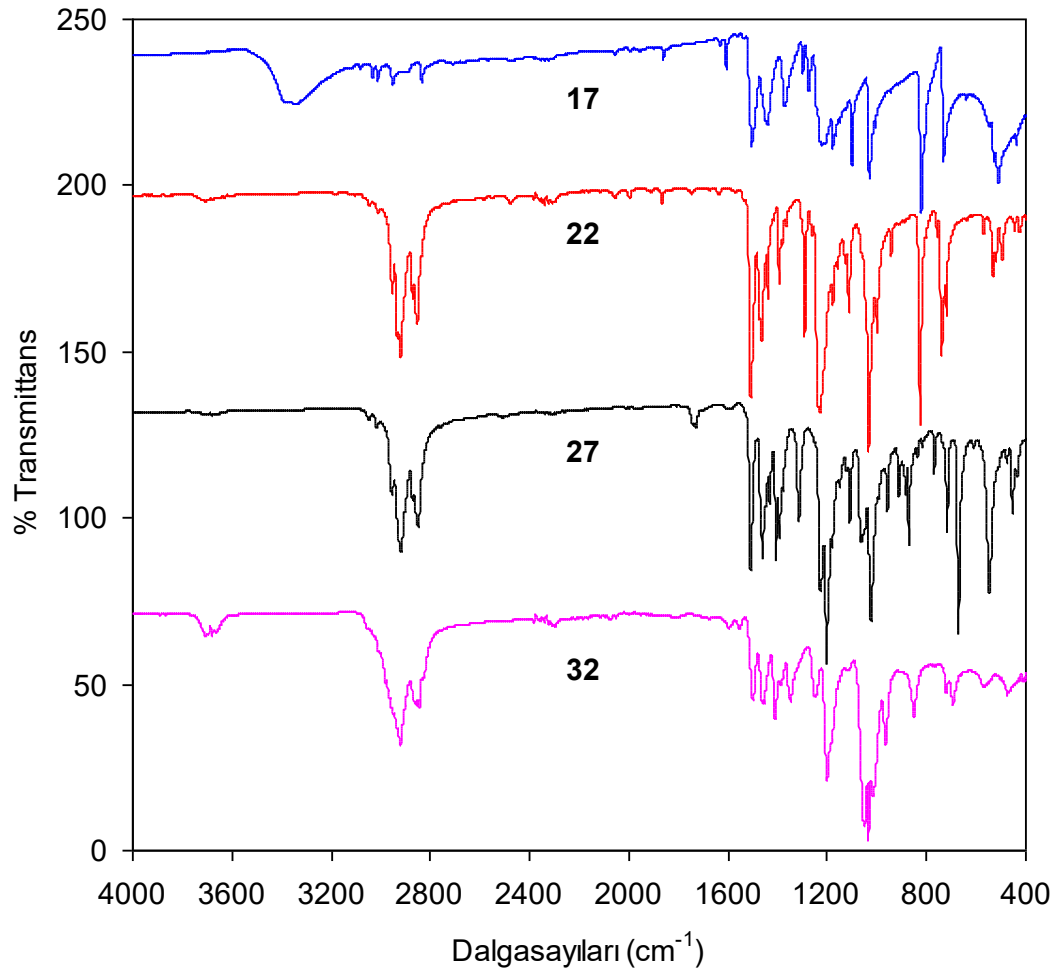
Şekil 5.13 Asimetric polimerlerin (**28-32**) FT-IR spektrumları

Tablo 5.6 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) için FT-IR verileri

Bağ türü	Dalga sayısının referansı (cm ⁻¹) [100]	Gözlemlenen dalga sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (Aromatik halka)	3100-2900 (Gerilme)	3105-2905 (Gerilme) 3084, 3052, 2948	z-o-g
	1300-1000 (Eğilme) düzlem içi eğilme	1303-1003 (Eğilme) 1250, 1050, 1016	g-g-g
	1000-700 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	1003-717 (Eğilme) 851, 721	g-o
C-H (Alifatik, Alkan)	3000-2850 (Gerilme)	3002-2820 (Gerilme) 2922, 2854, 2844, 2823	g-g-g-g
C=C (Aromatik halka)	1650-1500 (Gerilme)	1651-1491 (Gerilme) 1499	g
C-C (Aromatik halka)	1500-1430 (Gerilme)	1491-1433 (Gerilme) 1462	g
C-C-C (Aromatik halka)	650-400 (Eğilme) düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi	697-407 (Eğilme) 693, 474	g-o
-CH ₂ - (Alifatik, Alkan)	1465 (Eğilme)	1451, 1411	g-g
-CH ₃ (Alifatik, Alkan)	1450, 1375 (Eğilme)	1385, 1347	g-g
C-O-C (Asimetrik ve simetrik bağ gerilmesi)	1200-1150 (Asimetrik bağ gerilmesi)	1211-1151 1201	g
	1150-950 (Simetrik bağ gerilmesi)	1151-953 1033	g
trans-HC=CH- (Alifatik, Alken)	990-800 (Eğilme) düzlem dışı eğilme	992-802 (Eğilme) 965	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Aşağıda, 4-metoksifenol (**17**) ve bir türevi 1-oktoksi-4-metoksi benzen'nin (**22**) ile bir asimetrik monomer olan 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (**27**) ve asimetrik polimer poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'nin (**32**) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.14 de gösterilmiştir. Bu FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması, bazı piklerin şiddetinin nasıl değiştiğini, yani bazı piklerin şiddeti artarken ve daha keskin hale gelirken, bazı piklerin şiddetinin azaldığını ve daha geniş hale geldiğini görme ve analiz etme fırsatı vermiştir. Ayrıca, kaybolan ve ortaya çıkan yeni pikler net bir şekilde görülebilir.



Şekil 5.14 4-Metoksifenol (**17**), 1-oktoksi-4-metoksi benzen (**22**), 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (**27**) ve poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'nin (**32**) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

5.6 Asimetrik PPV Polimerlerinden Üretilen Filmlerin İletkenlik Ölçümleri

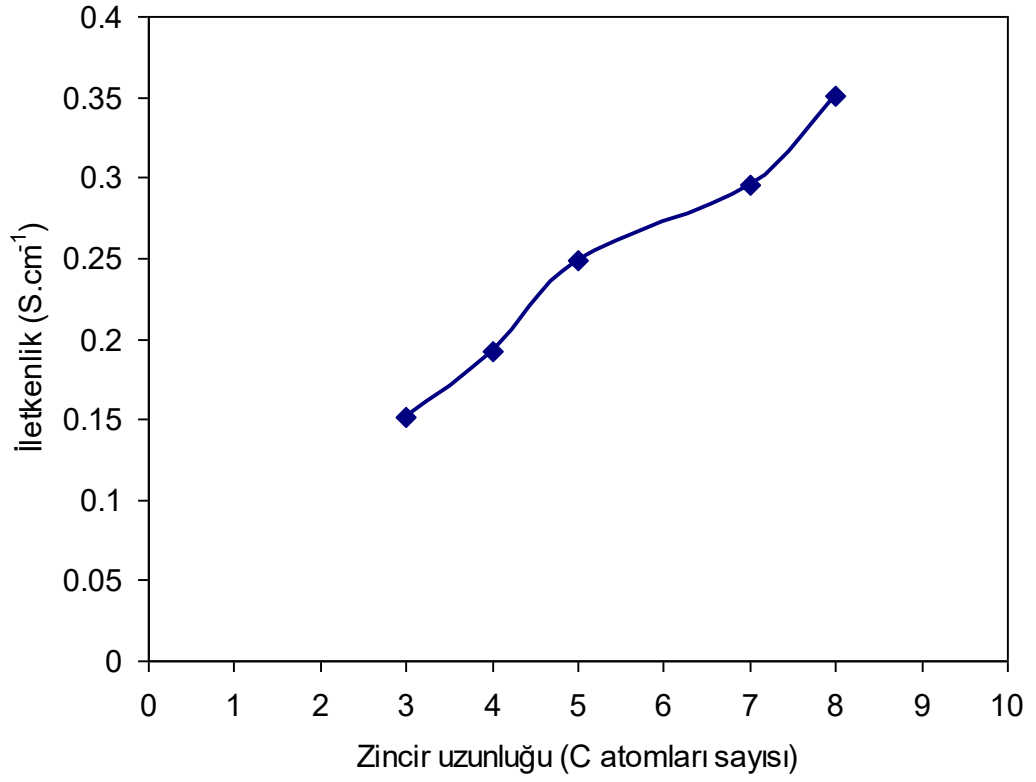
Bu çalışmada sentezlenen asimetrik PPV türevi polimerlerin filmlerinin iletkenlik ölçümü sırasında dış taraftaki iki proba akım uygulanmış (0,13-1,3 μA) ve iç taraftaki iki prob arasında gerilim ölçülmüştür. İletkenliği ölçülen polimer filmlerinin çalışma aralığı (0.00049-0.08679 mV) bölgesinde ohmik olduğu görülmüştür. HCl ile doyurulmuş (doplanmış) poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimeri filminin ve poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimeri filminin özdirençleri (resistivite) sırasıyla 6,58715831 ve 2,85539064 Ωcm olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre yapılan hesaplamalarda poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimerinin iletkenlik değeri $0,151810530 \text{ Scm}^{-1}$ ve poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimerinin ise $0,350214778 \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik değeri gösterdiği belirlenmiştir. Bu iletkenlik ölçüm sonuçları daha önce yapılan ve literatürlerde belirtilen bu tür PPV polimerleri elektriksel iletkenlik değerleri ile uyum içindedir [56,101-104]. Oda sıcaklığındaki dirençleri göz önünde bulundurulduğunda poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimeri filminin direnci, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimer filminin direncinden yaklaşık iki buçuk kat daha az değer gösterdiği bulunmuştur. İletkenlik değerindeki bu artışın nedeni, polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla polimer zincirleri üzerindeki konjugasyonun kararlılığının artması veya polimer zincirlerinin açılarak sindiyo taktik bir yapıya yaklaşması sonucu elektronların veya yükün polimer zincirleri boyunca delokalizasyonunun daha rahat olmasından kaynaklanıyor olabilir. İlaveten, bu polimer zincirleri üzerindeki konjugasyonun kararlılığının artması veya polimer zincirlerinin açılarak sindiyo taktik bir yapıya yaklaşması polimer ana zincir iskelet yapısı ile dopant maddesi arasında daha kolay yük transferi meydana gelmesine neden olabilir. HCl ile doplanmış asimetrik polimerlerin filmleri için iletkenlik, özdirenç ve film kalınlığı değerleri Tablo 5.7 de verilmiştir.

Tablo 5.7 Hazırlanan asimetrik PPV polimerleri filmlerin ölçülen iletkenliklerinin ve film kalınlıklarının değerleri

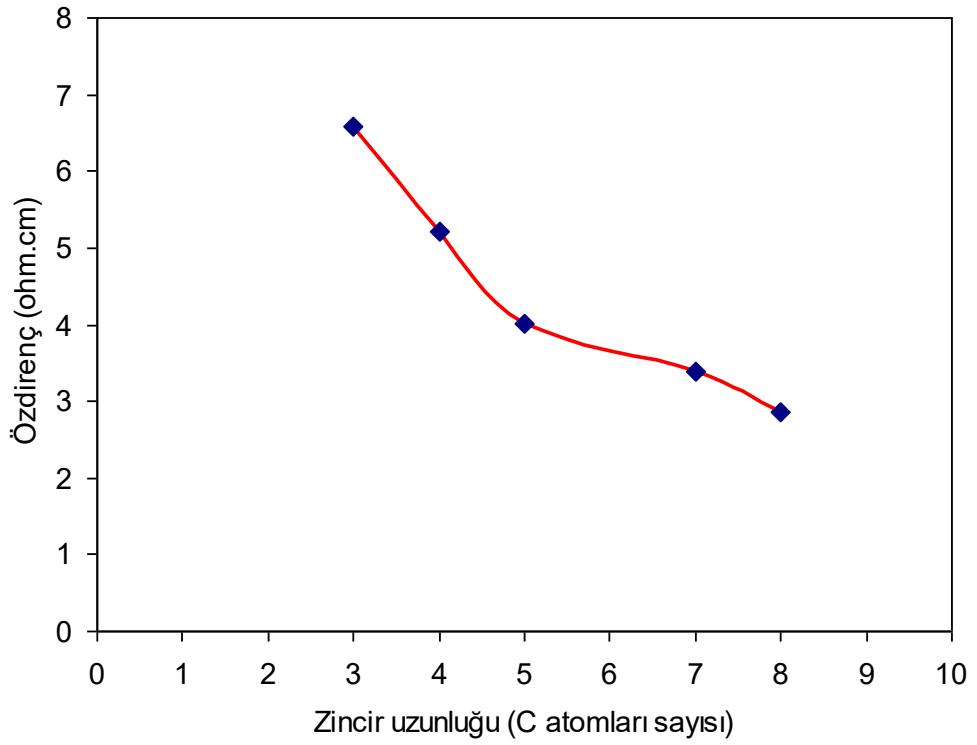
Filmler	C atomları sayısı *	İletkenlik (S/cm)	Özdirenç (Ω cm)	Film kalınlığı ortalama (μ m)
PPV-As-Pr (28)	3	0,151810530	6,58715831	7
PPV-As-B (29)	4	0,191714526	5,21608882	8
PPV-As-Pen (30)	5	0,248520487	4,02381312	9
PPV-As-H (31)	7	0,295889425	3,37964088	9
PPV-As-O (32)	8	0,350214778	2,85539064	10

*: Aromatik halkaya bağlı olan alkoksi grubundaki karbon (C) atomlarının sayısı

Asimetrik polimerlerin filmlerinin iletkenlikleri ve özdirençleri polimer yan grubu zincir uzunluğu artışına göre grafikleri hazırlanmış ve Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 da verilmiştir. Şekil 5.15 de görüldüğü gibi asimetrik polimerleri filmlerinin iletkenlikleri polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla önemli derecede bir artış göstermiştir. Asimetrik polimerlerin filmlerinin iletkenliklerindeki bu yükselmenin meydana gelmesinin nedeni polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla polimerlerin çözünürlüğünde önemli bir artış olmakta ve sonuçta daha kaliteli filmlerin ve film yüzeylerinde mikro çatlakların oluşmamasından kaynaklanıyor olabilir. Polimer yan grubu zincir uzunluğunun artmasıyla bu tür polimerlerin çözünürlüğünde önemli bir artış meydana geldiği daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [29,91]. Asimetrik polimerlerin filmlerinin SEM migrografları incelendiğinde kısa yan grubu zincir uzunluğuna sahip olan polimer filmler içerisindeki kümeleşmeler veya mikro çatlaklar açıkça görülmektedir (Şekil 5.17 ve 5.18). Bu SEM analiz sonuçları ise daha zayıf nitelikte mikrofilmlerin oluştuğunu açıklamaktadır. Diğer yandan, yan grubu zincir uzunluğu arttıkça sonuçta morfolojik ve iletkenlik açısından daha kaliteli filmler oluştuğu gözlenmiştir Benzeri yorumları Şekil 5.16 da özdirençlerdeki değişimi veren grafik için de kullanabiliriz.



Şekil 5.15 Asimetrik polimerleri (28-32) filmlerin iletkenlikleri



Şekil 5.16 Asimetrik polimerleri (28-32) filmlerin özdirençleri

5.7 Asimetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Morfolojik Çalışmaları

Morfolojik çalışmalar için asimetrik PPV polimerlerin filmleri kloroform (CHCl_3) çözücüsünde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu filmlerin yüzeylerinin morfolojilerini gösteren fotoğrafları değişik magnifikasyonlarda alınarak ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Asimetrik PPV polimerleri filmlerin morfolojileriyle ilgili fotoğraflar Şekil 5.17-5.26 da gösterilmiştir.

Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimerinden alınan SEM fotoğraflarından görülebileceği gibi bu polimerden üretilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.17, a ve b). Bu morfolojik veriler çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve orta kalitede filmler oluştuğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimeri filmlerinin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 5.18, a). Ayrıca, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimeri filmlerin yüzey morfolojileri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, filmlerde zayıf kristalik yapıların da meydana geldiğinin görülmesidir (Şekil 5.18, b).

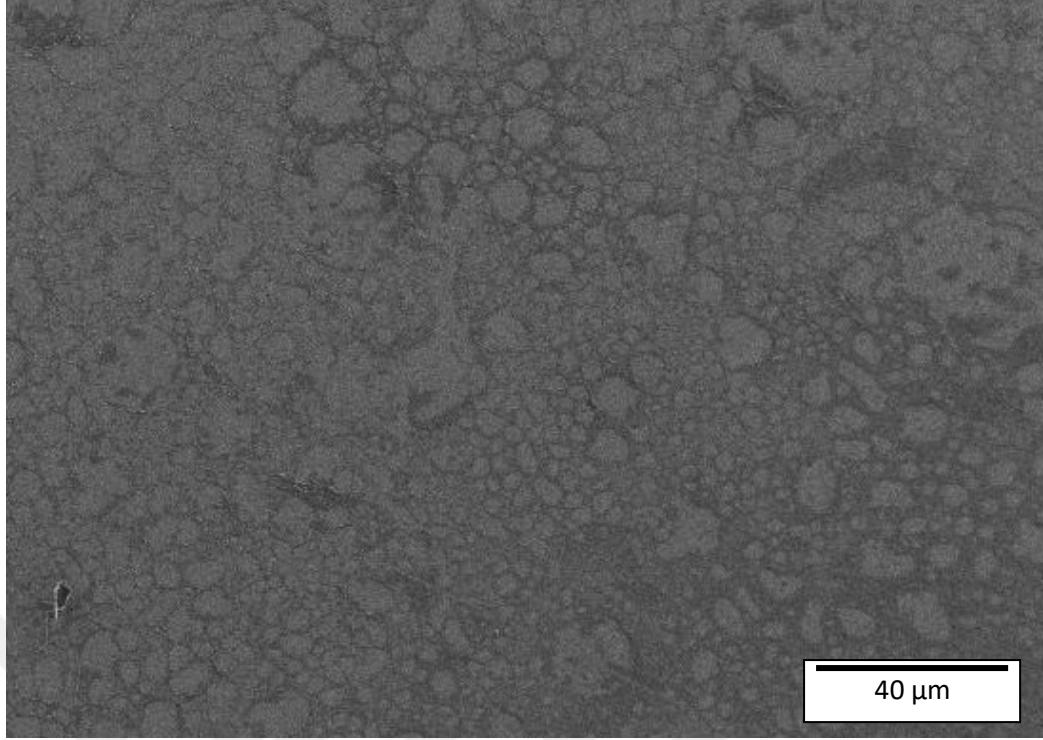
Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) polimerinden alınan SEM fotoğraflarından, bu polimerden üretilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.19, a ve b). Elde edilen morfolojik veriler, çözücü ile polimer molekülleri arasında uygun etkileşimler gerçekleştiğini ve orta kalitede filmler oluştuğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 5.20, a). Ayrıca, poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) polimeri filmlerin yüzey morfolojileri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, çok iyi kristalik yapıların, filmlerin bazı kısımlarında oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.20, b).

Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) polimerinden alınan SEM fotoğraflarından görülebileceği gibi bu polimerden üretilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.21, a ve b). Bu morfolojik veriler çözücü ve polimer molekülleri arasında uygun etkileşimler gerçekleştiğini ve iyi nitelikte filmler oluştuğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, poli[2-metoksi-5-

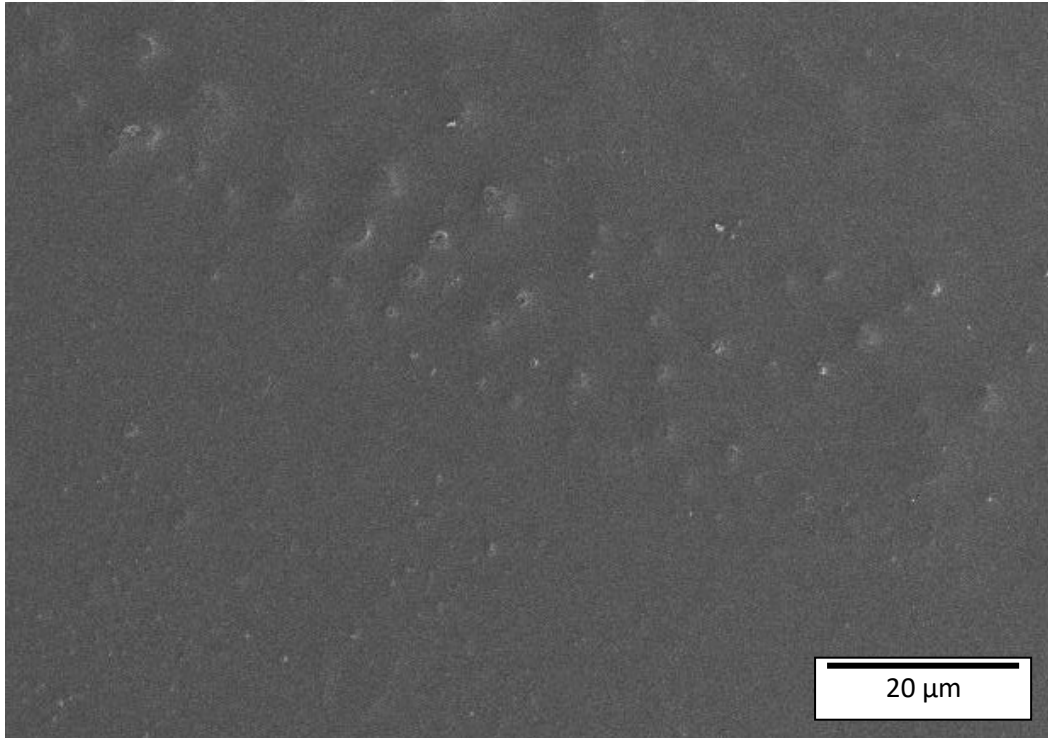
pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdıkları gözlenmiştir (Şekil 5.22, a). Ayrıca, poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) polimeri filmlerin yüzey morfolojileri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, çok iyi kristalik yapıların, filmlerin bazı kısımlarında oluştuğunun görülmüştür (Şekil 5.22, b).

Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) polimerinden alınan SEM fotoğraflarından görülebileceği gibi bu polimerden üretilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.23, a ve b). Bu morfolojik veriler çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşimler gerçekleştiğini ve kalitesi iyi olan filmler oluştuğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdıkları gözlenmiştir (Şekil 5.24, a). Ayrıca, poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (31) polimeri filmlerin yüzey morfolojileri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, polimerin filmlerin bazı bölgelerinde çok zayıf kristalik yapıların meydana geldiği rahatlıkla görülmektedir (Şekil 5.24, b).

Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimerinden alınan SEM mikroflarından, bu polimerden üretilen filmin katı, düzgün ve homojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.25, a ve b). Bu morfolojik veriler çözücü ile polimer molekülleri arasında uygun etkileşimler gerçekleştiğini ve niteliği iyi olan filmler oluştuğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimeri filmlerin bazı bölgelerinde safsızlıkların bulunması nedeniyle küçük defektler oluşturdıkları gözlenmiştir (Şekil 5.26, a). Ayrıca, poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimeri filmlerin yüzey morfolojileri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, polimerik filmlerin bazı bölgelerinde çok zayıf kristalik yapıların meydana geldiği rahatlıkla görülmektedir (Şekil 5.26, b).

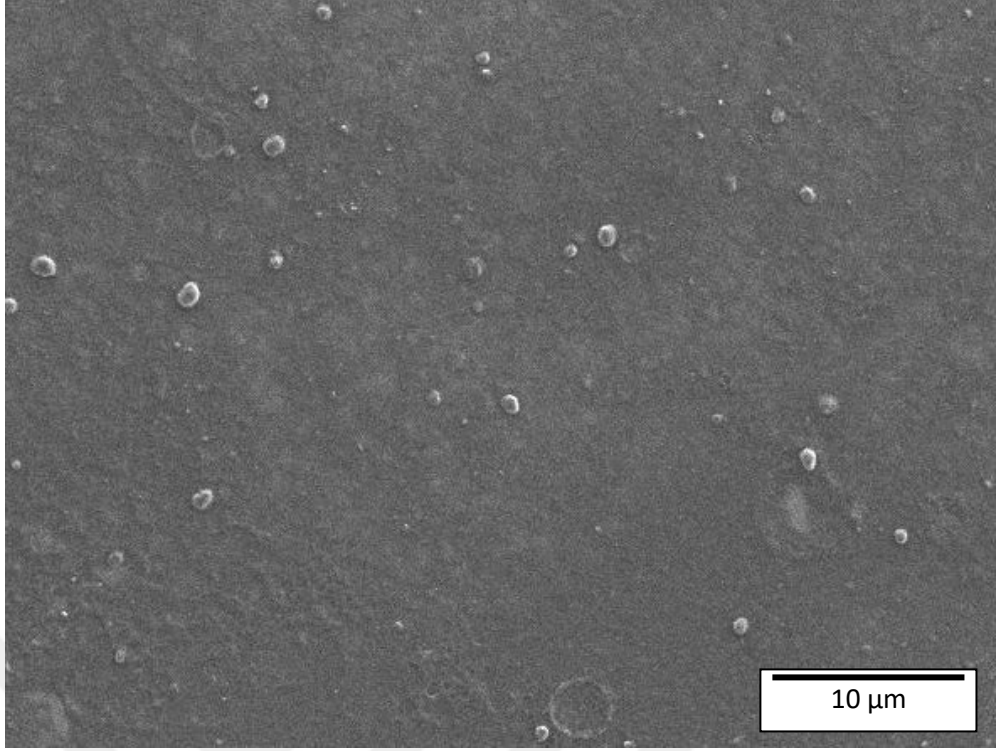


(a)

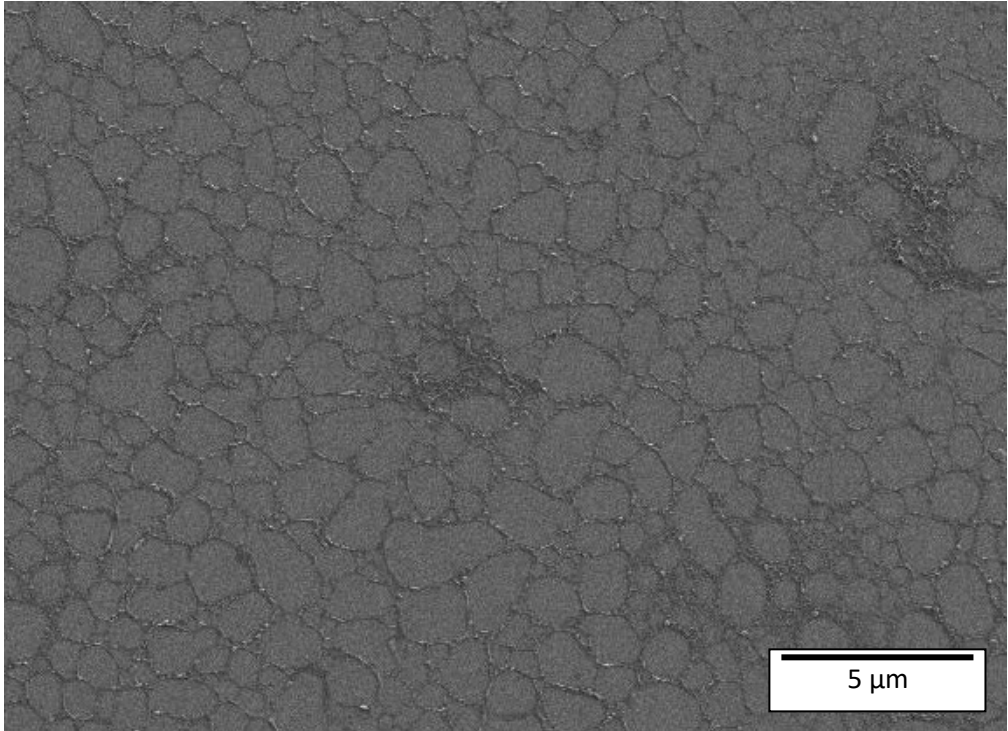


(b)

Şekil 5.17 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

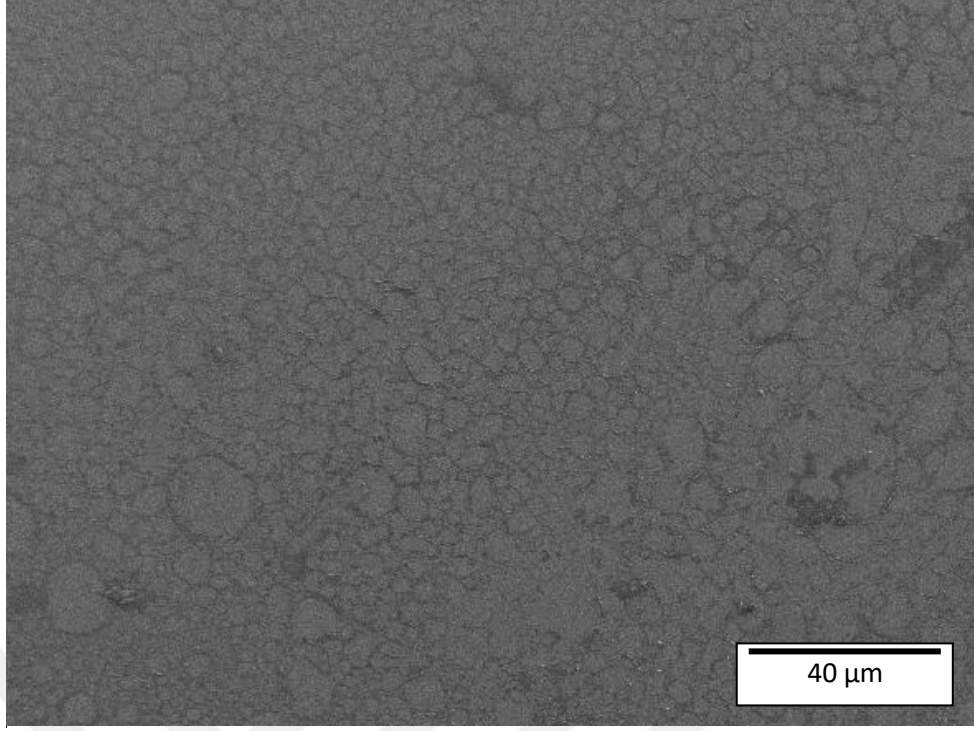


(a)

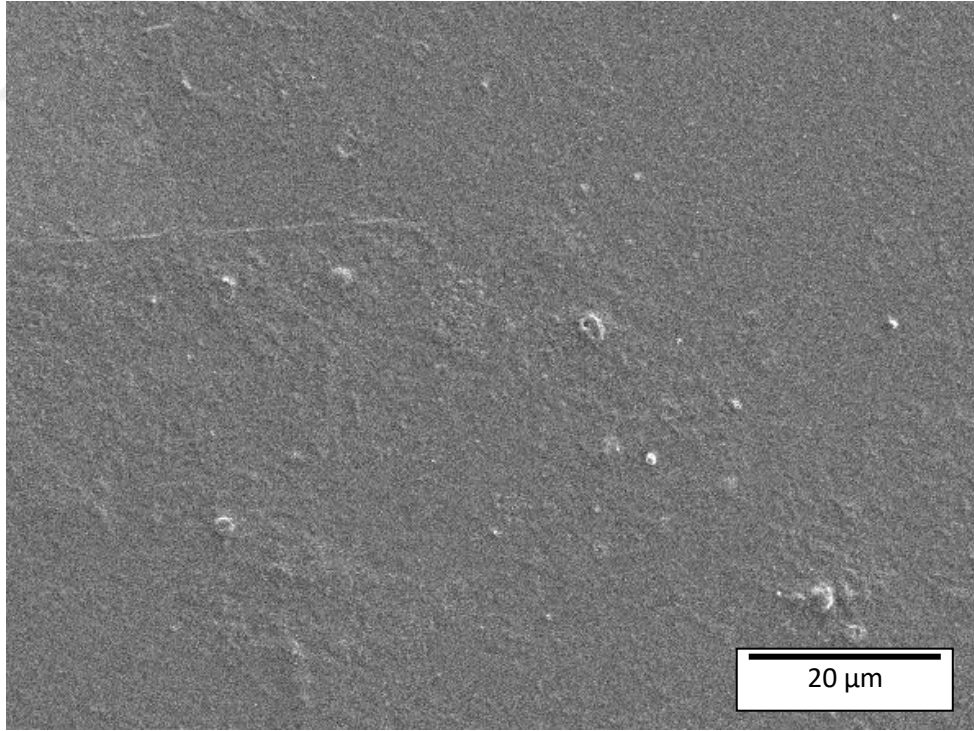


(b)

Şekil 5.18 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

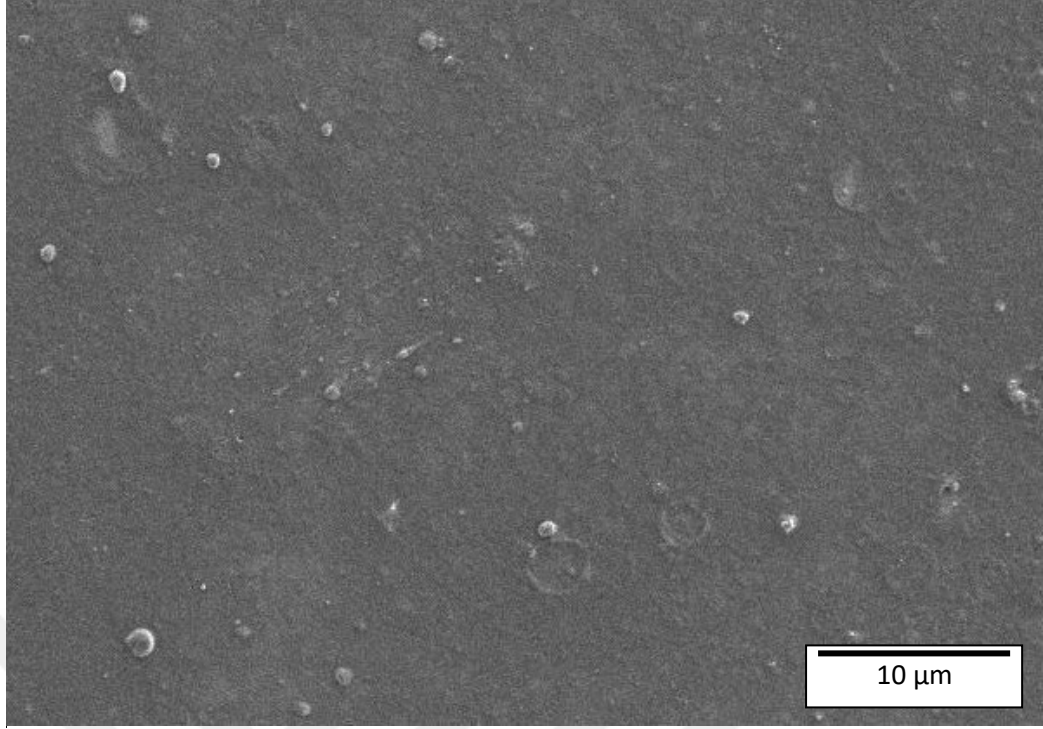


(a)

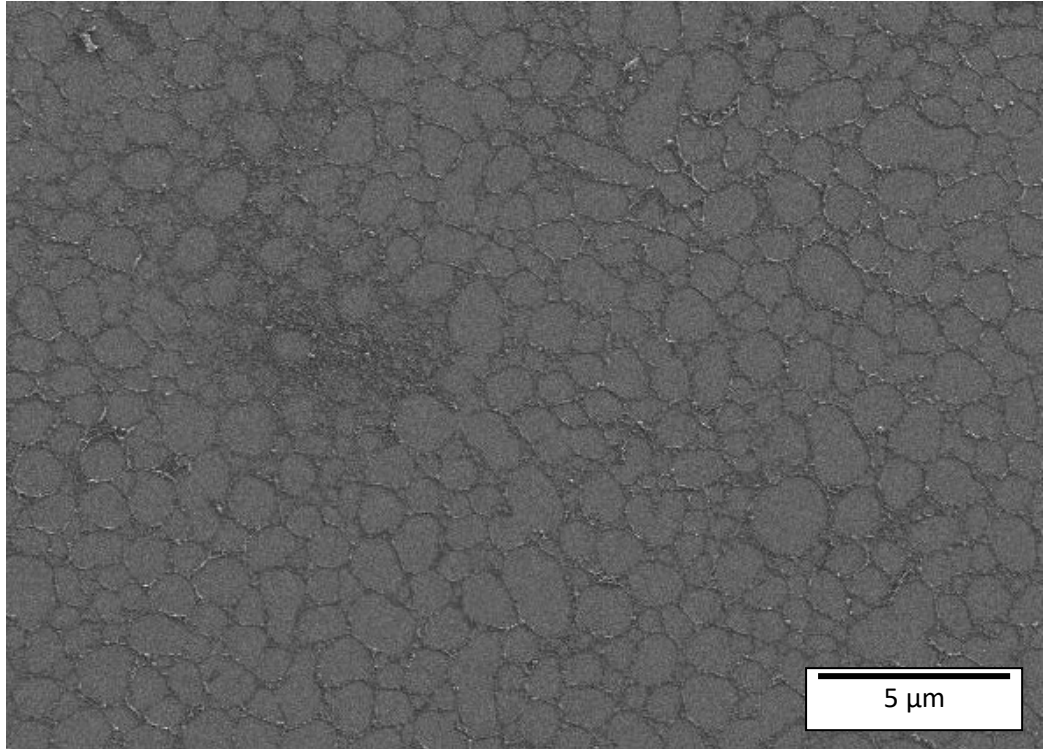


(b)

Şekil 5.19 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (**29**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

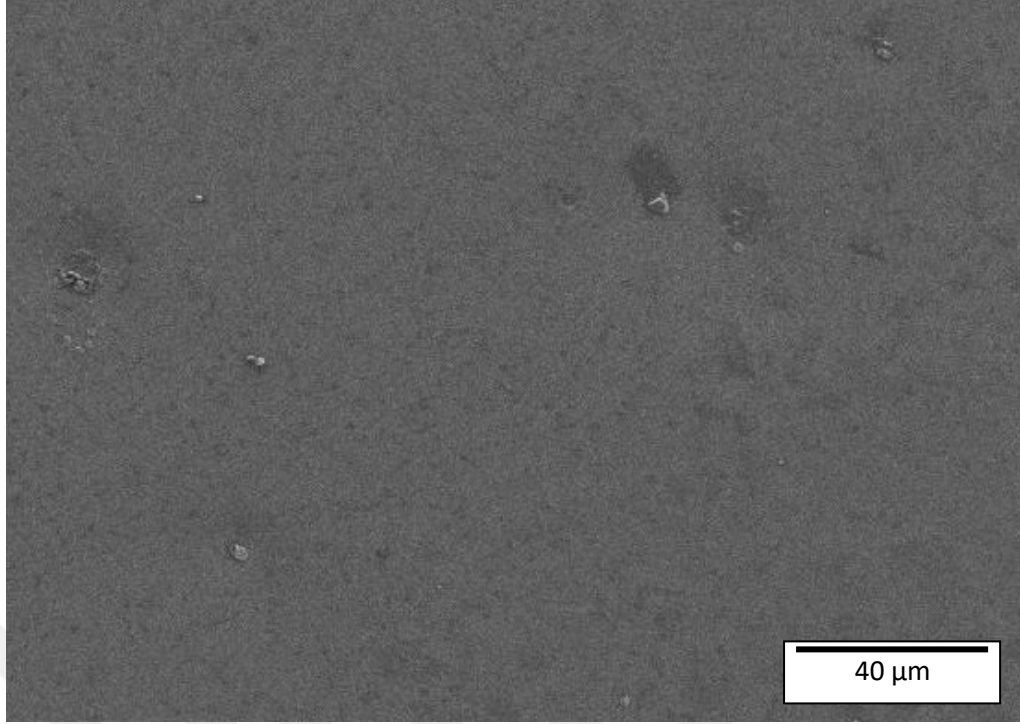


(a)

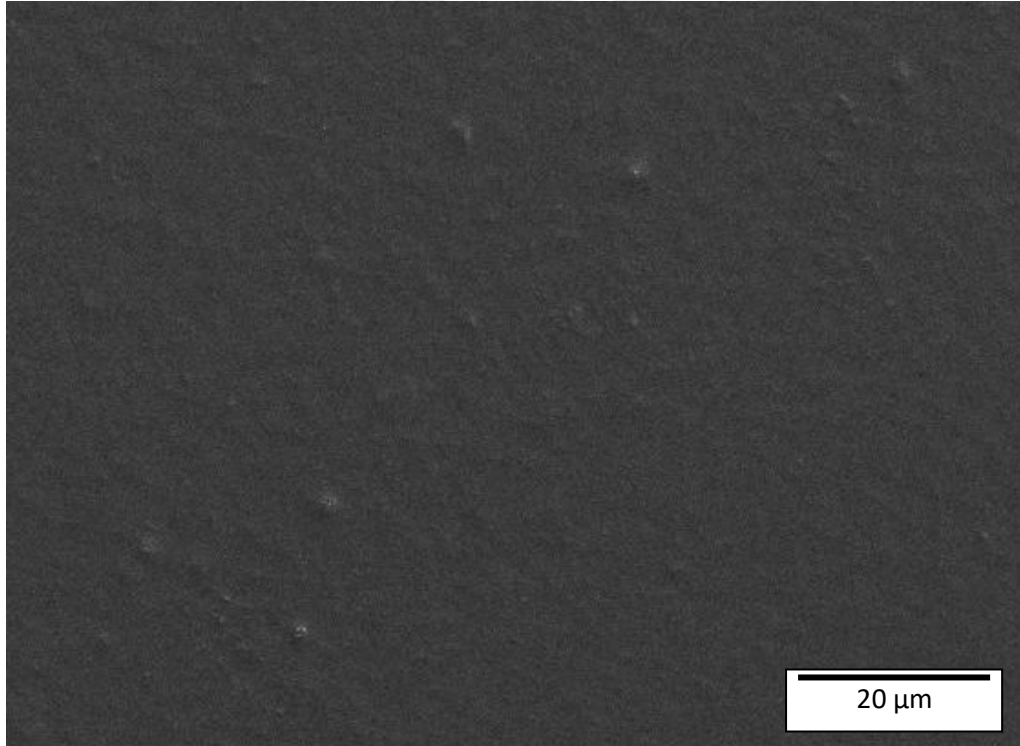


(b)

Şekil 5.20 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (**29**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

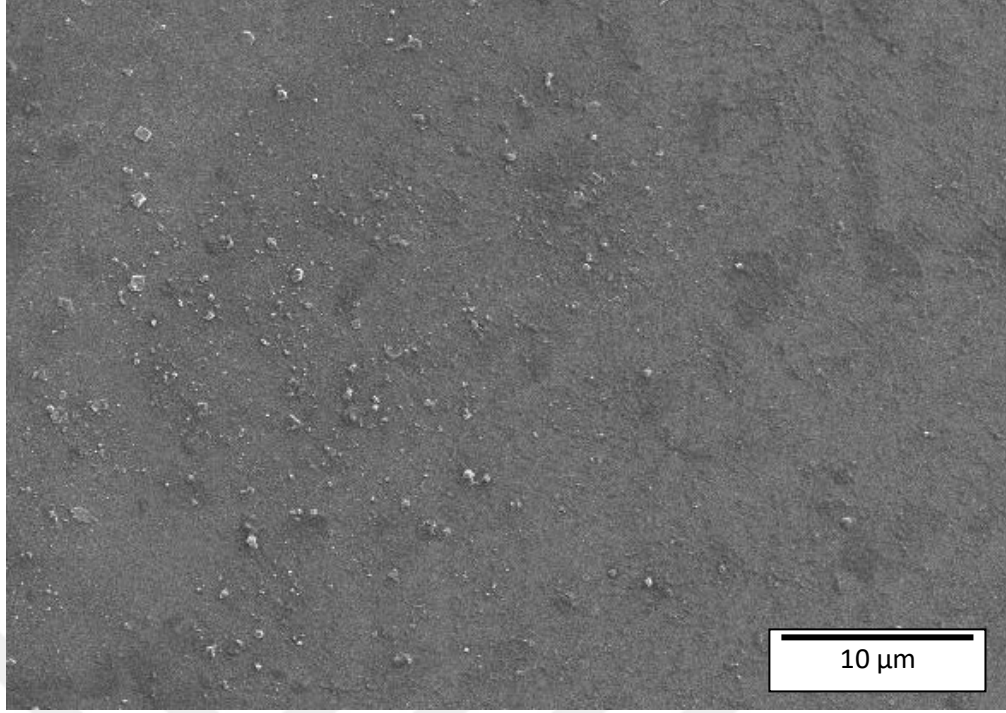


(a)

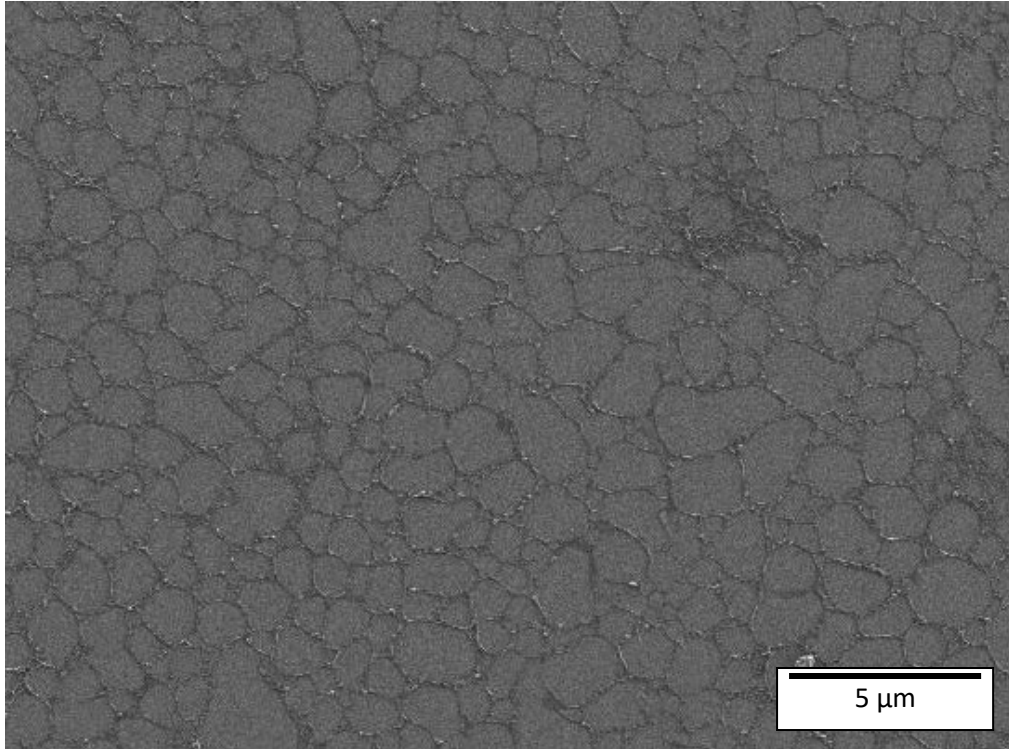


(b)

Şekil 5.21 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (**30**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

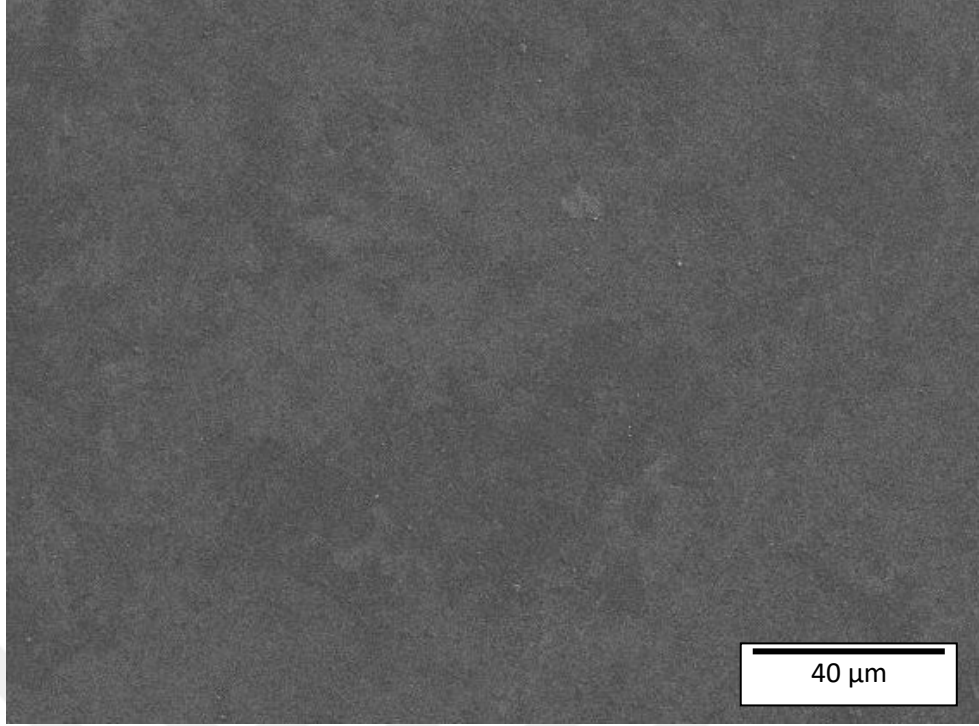


(a)

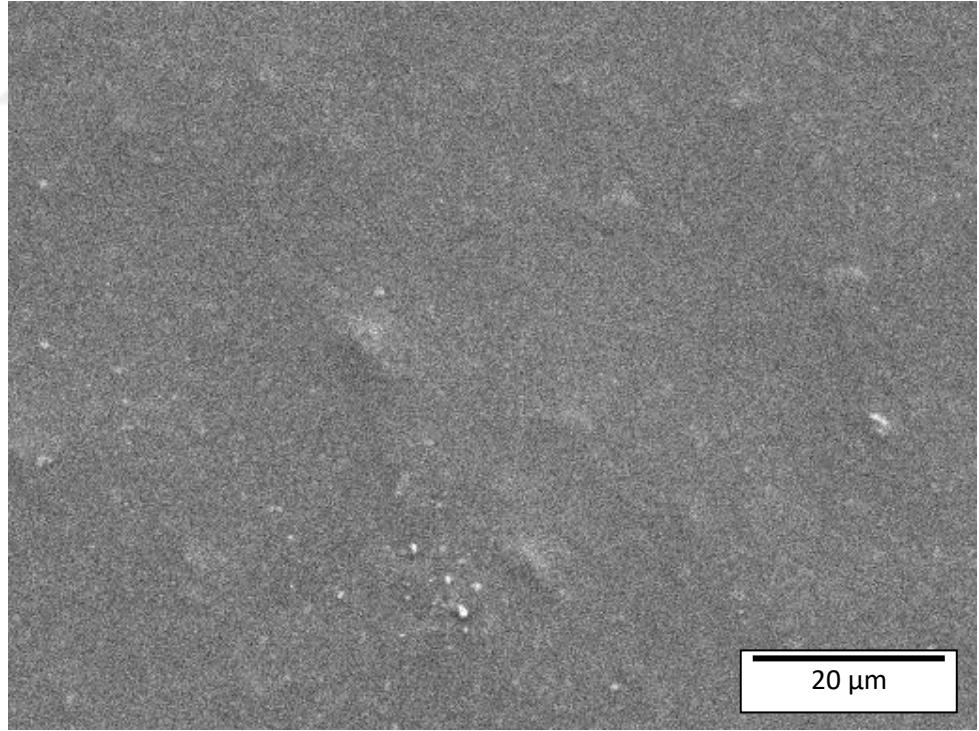


(b)

Şekil 5.22 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (**30**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

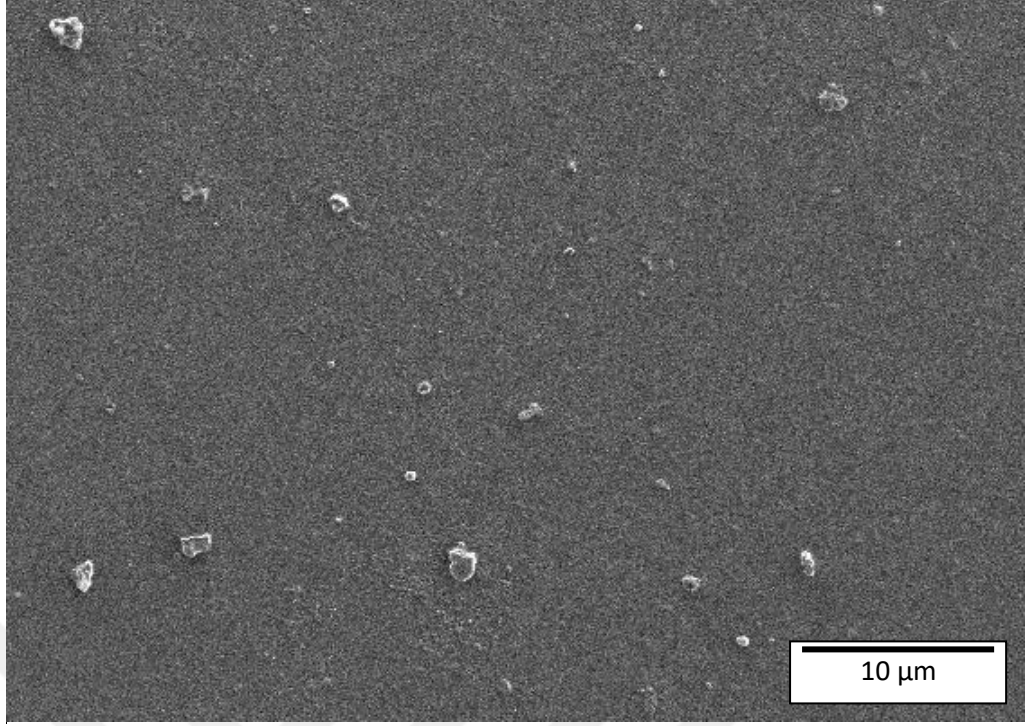


(a)

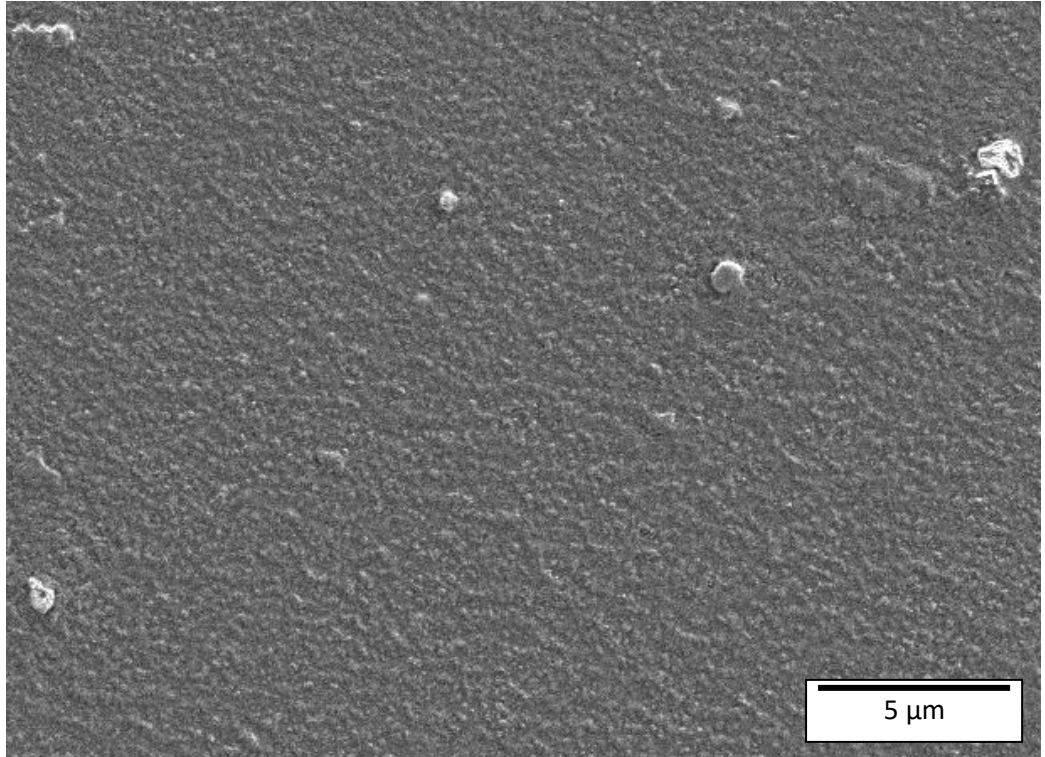


(b)

Şekil 5.23 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (**31**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

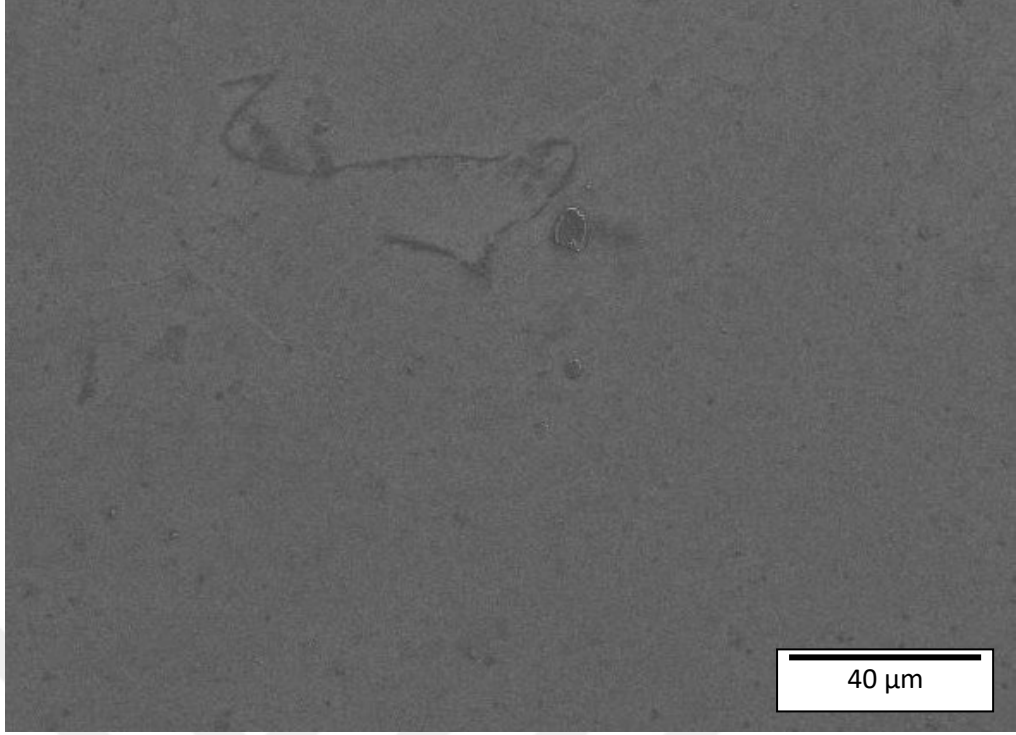


(a)

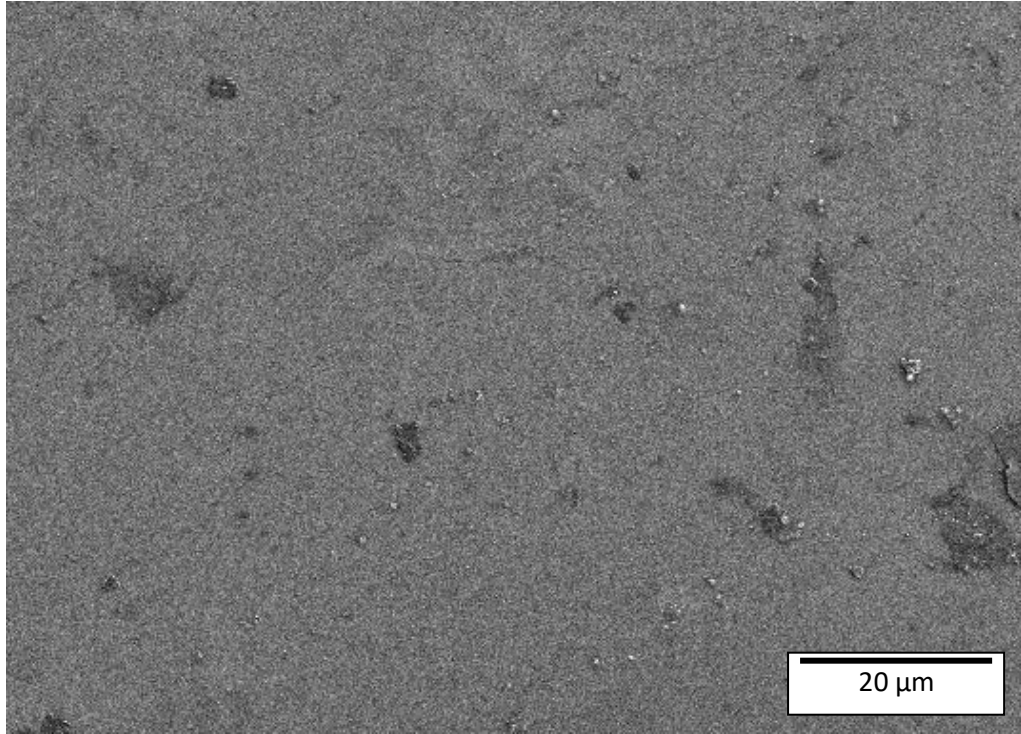


(b)

Şekil 5.24 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (**31**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

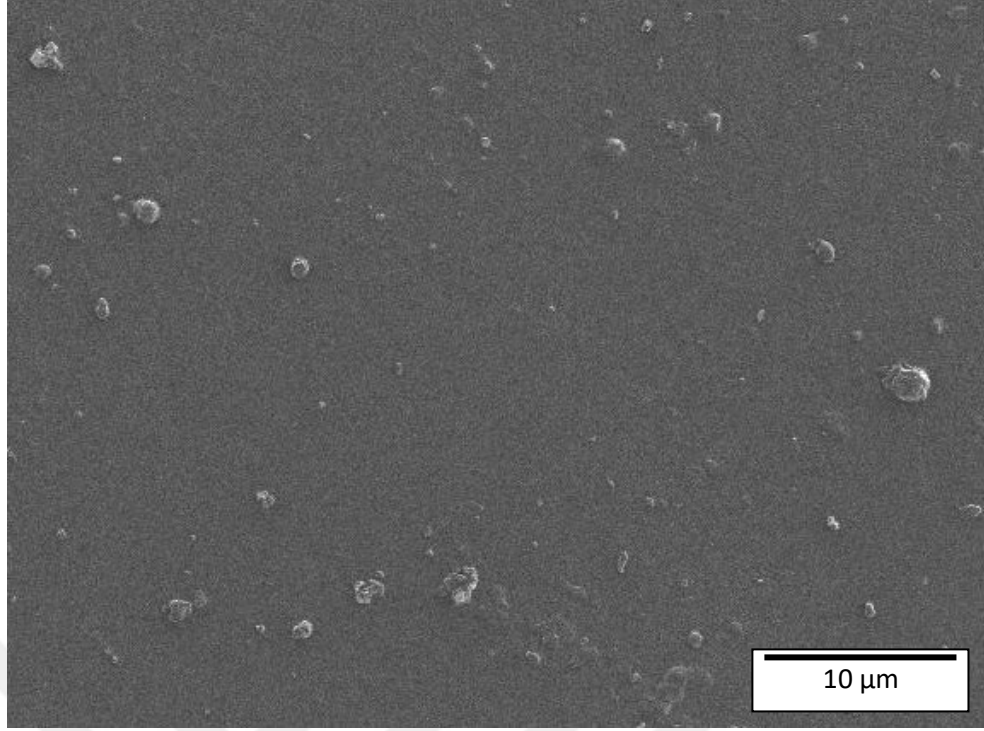


(a)

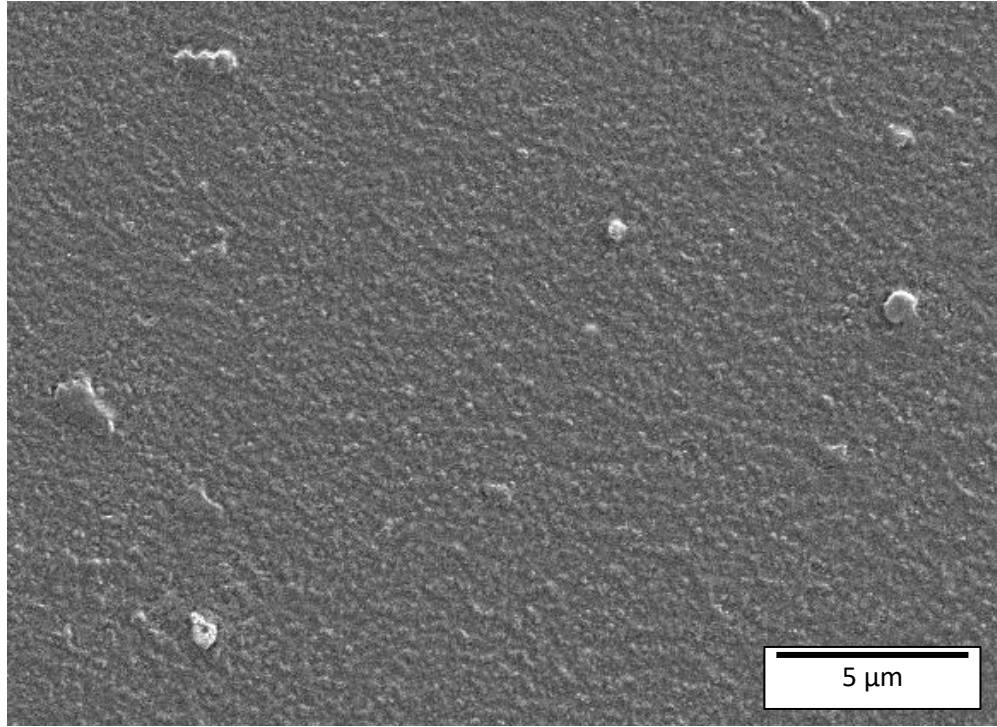


(b)

Şekil 5.25 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları



(a)



(b)

Şekil 5.26 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

5.7.1 Asimetrik PPV Polimerleri Filmlerinin Yan-Kesit (Cross-section) İncelemeleri

Bu tez çalışmasında asimetrik PPV polimerlerin (28-32) filmleri kloroform (CHCl_3) çözücüsünde hazırlanmış ve yan-kesitleri (cross-section) SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin kalınlıkları, alınan yan-kesitleri fotoğraflarından ölçüm yapılarak ortalama bir değer olarak belirlenmiştir. Tayin edilen bu ortalama film kalınlıkları ise iletkenlik verilerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Ölçülen film kalınlık değerleri Tablo 5.7 de gösterilmiştir.

Şekil 5.27 (a) poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneğini, Şekil 5.27 (b) ise bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsünü vermektedir. SEM resimleri poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) polimeri filmlerindeki yan-kesitleri yoğunluğu ve homojenliğinin zayıf derecede olduğu, bazı bölgelerinde defektlerin bulunduğu ve gözenekli bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu morfolojik veriler çözücü ve polimer molekülleri arasında uygun etkileşmeler gerçekleşmediğini ve kalitesi zayıf olan filmlerin oluştuğunu ifade etmektedir.

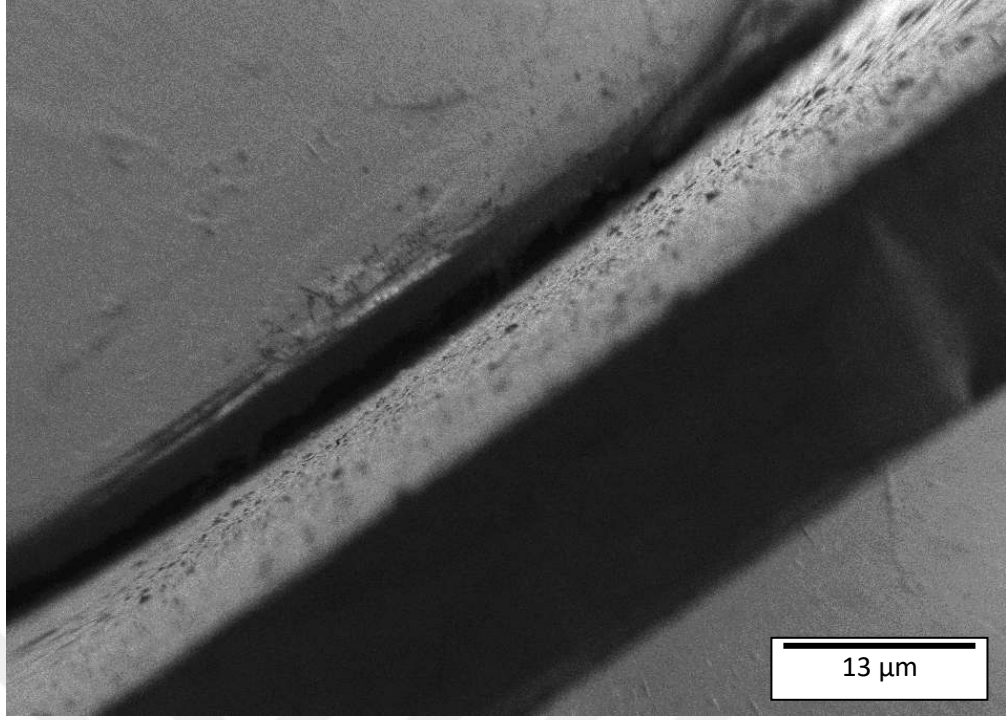
Şekil 5.28 (a) poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneğini, Şekil 5.28 (b) ise bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsünü vermektedir. SEM görüntüleri poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (29) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğu ve homojenliğinin orta derecede olduğu, mat görünüme ve biraz gözenekli bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen morfolojik veriler çözücü ile polimer molekülleri arasında uygun etkileşmeler gerçekleştiğini ve orta kalitede filmlerin oluştuğunu ifade etmektedir.

Şekil 5.29 (a) poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneğini, Şekil 5.29 (b) ise bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsünü vermektedir. SEM resimleri poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (30) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğu ve homojenliğinin iyi derecede olduğu, saydam görünüme ve keskin bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen morfolojik veriler çözücü ile

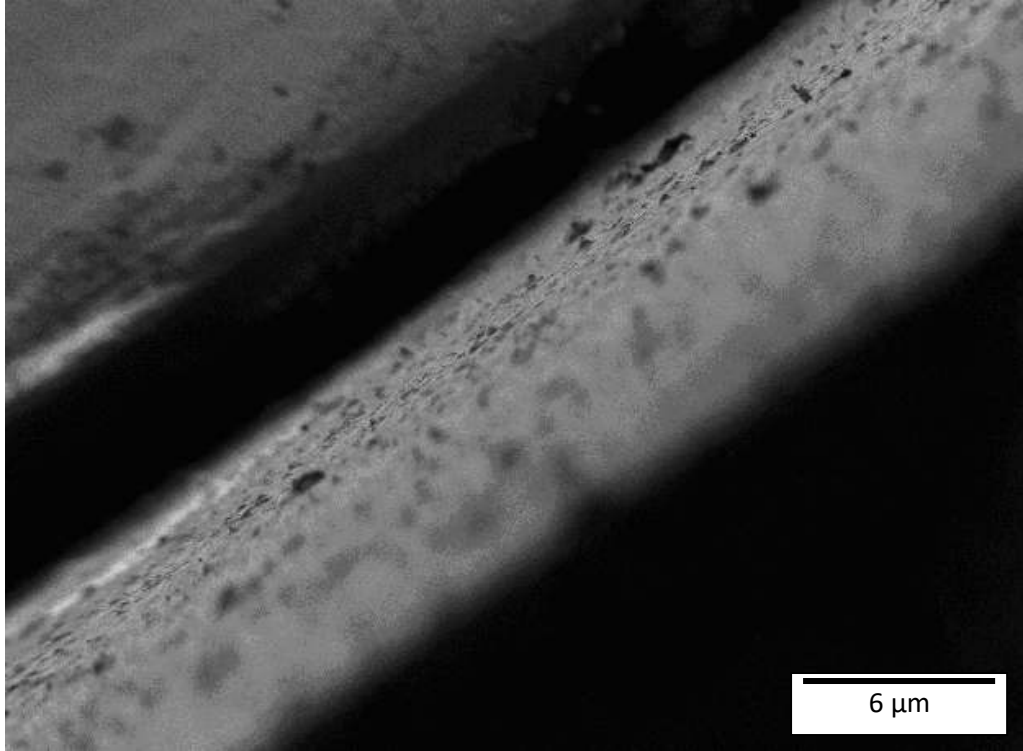
polimer molekülleri arasında uygun etkileşmeler gerçekleştiğini ve iyi kalitede filmlerin oluştuğunu ifade etmektedir.

Şekil 5.30 (a) poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (**31**) filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneğini, Şekil 5.30 (b) ise bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsünü vermektedir. SEM resimleri poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (**31**) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğu ve homojenliğinin orta derecede olduğu, mat görünüme ve biraz gözenekli bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu morfolojik veriler çözücü ile polimer molekülleri arasında olumlu etkileşmeler gerçekleştiğini ve orta kalitede filmlerin oluştuğunu ifade etmektedir.

Şekil 5.31 (a) poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) filmlerinin yan-kesitlerini gösteren fotoğrafik örneğini, Şekil 5.31 (b) ise bu yan-kesit fotoğrafının yüksek çözünürlükte elde edilmiş görüntüsünü vermektedir. SEM görüntüleri poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) polimeri filmlerinin yan-kesitleri yoğunluğu ve homojenliğinin iyi derecede olduğu, saydam görünüme ve keskin bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu morfolojik veriler çözücü ile polimer molekülleri arasında uygun etkileşmeler gerçekleştiğini ve iyi kalitede filmlerin oluştuğunu ifade etmektedir.

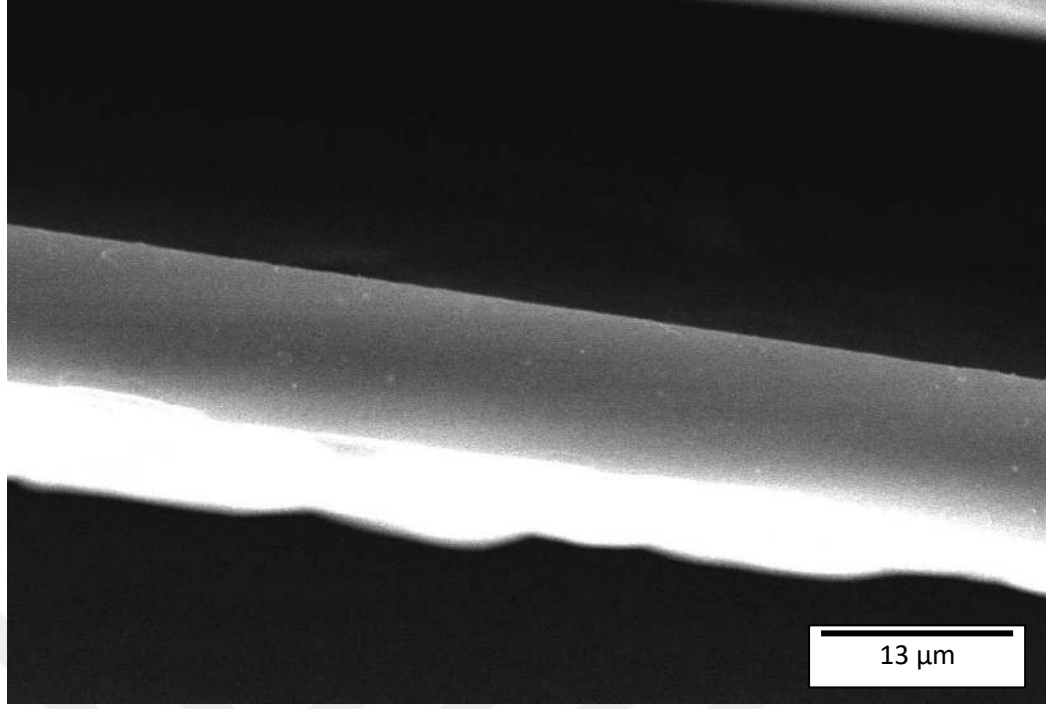


(a)

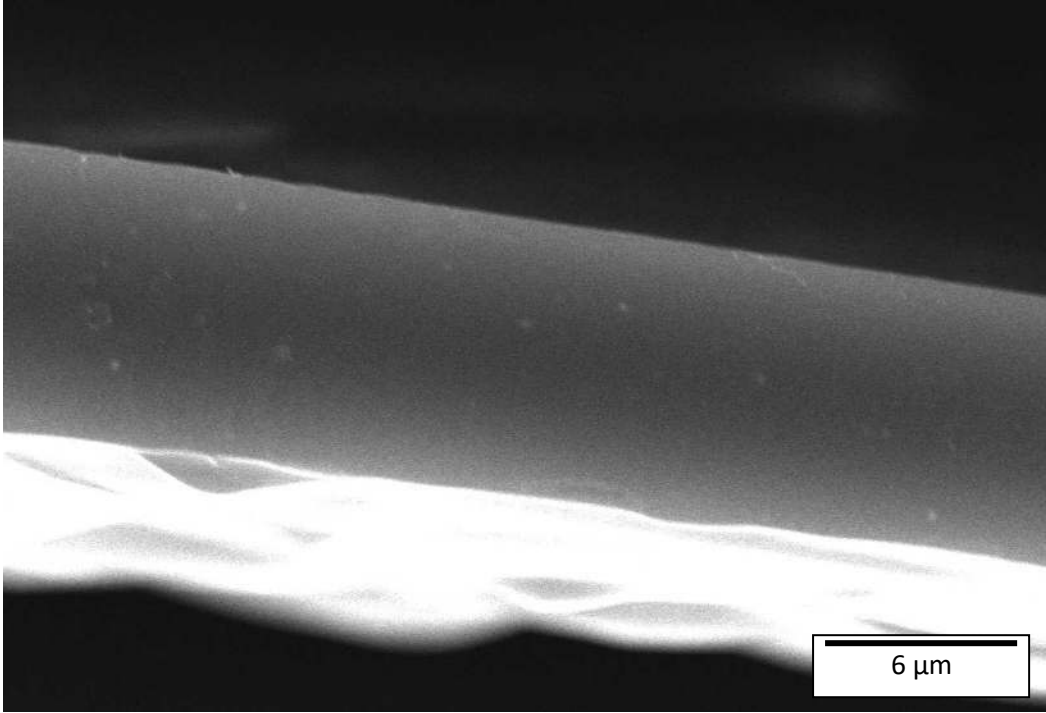


(b)

Şekil 5.27 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

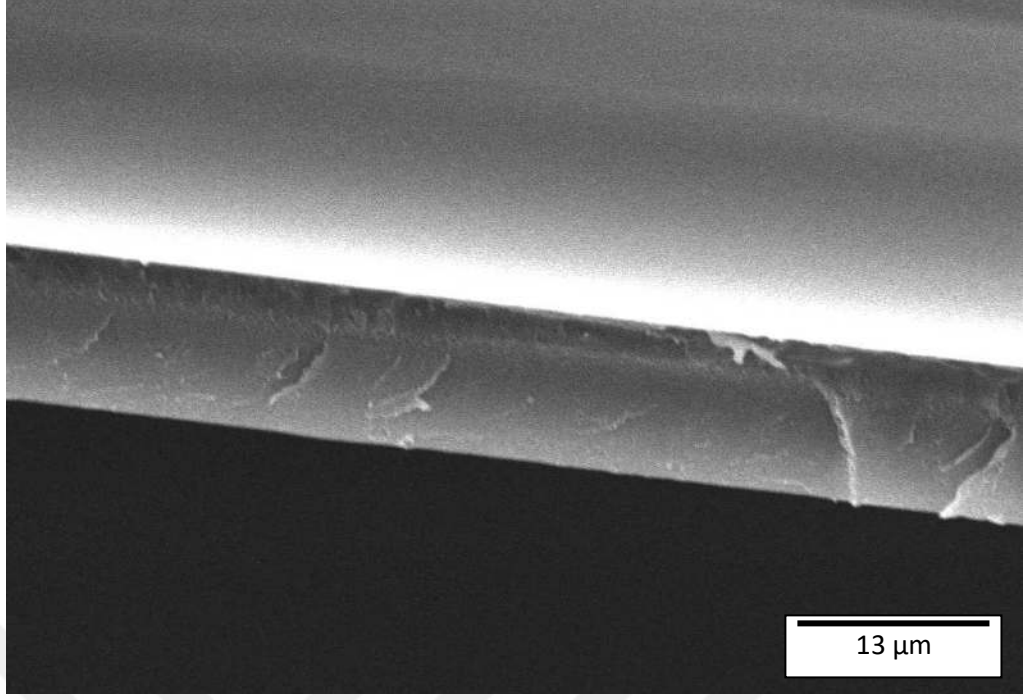


(a)

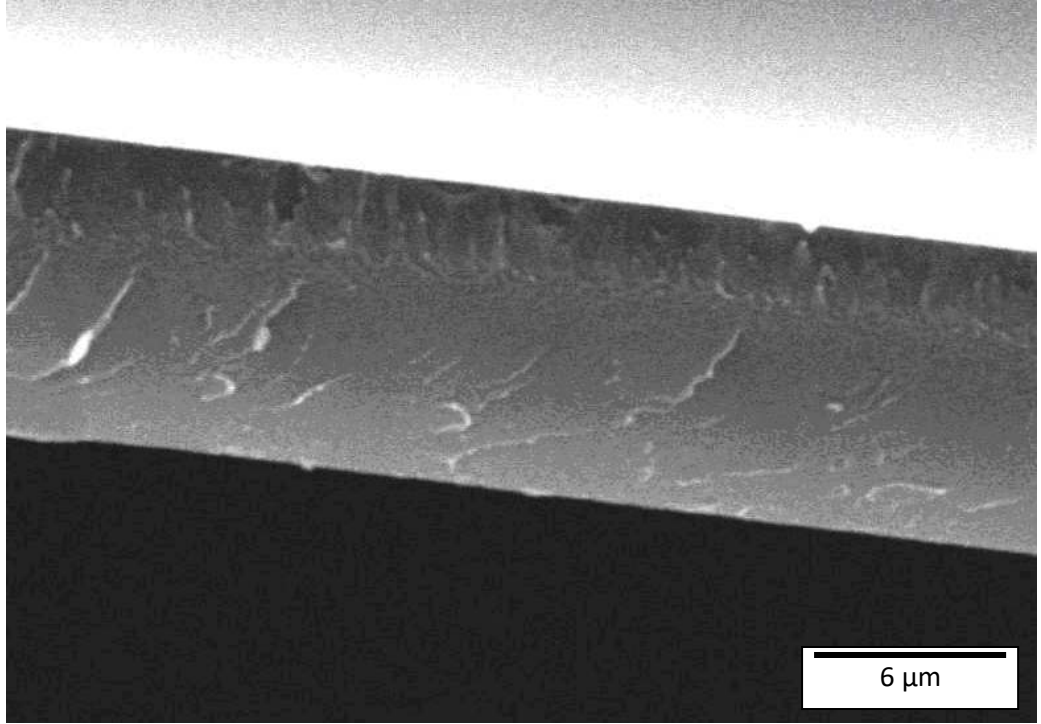


(b)

Şekil 5.28 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (**29**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

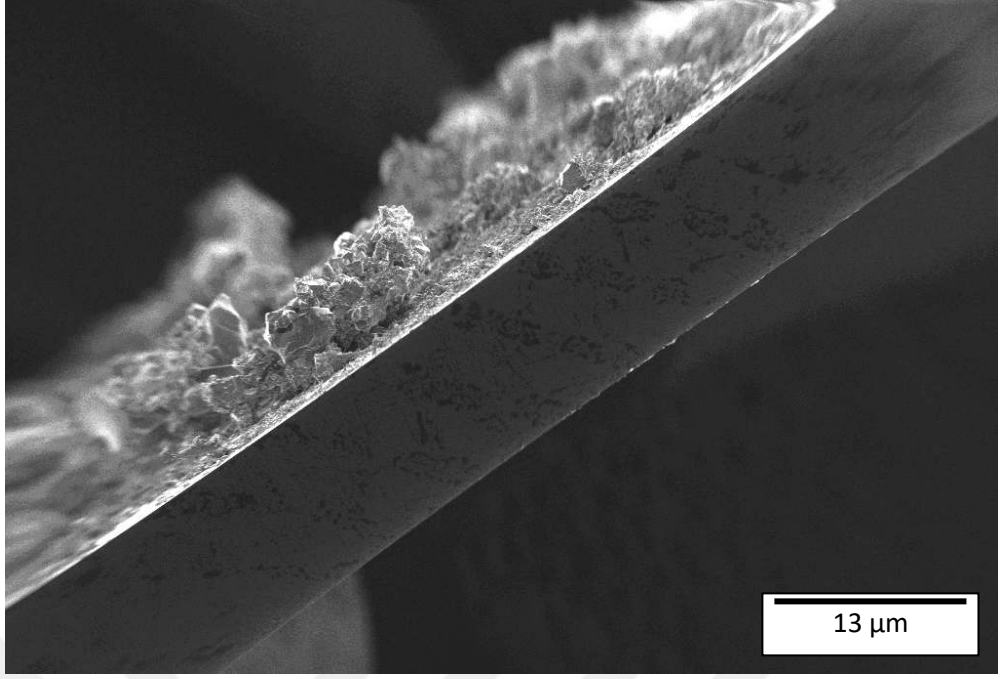


(a)

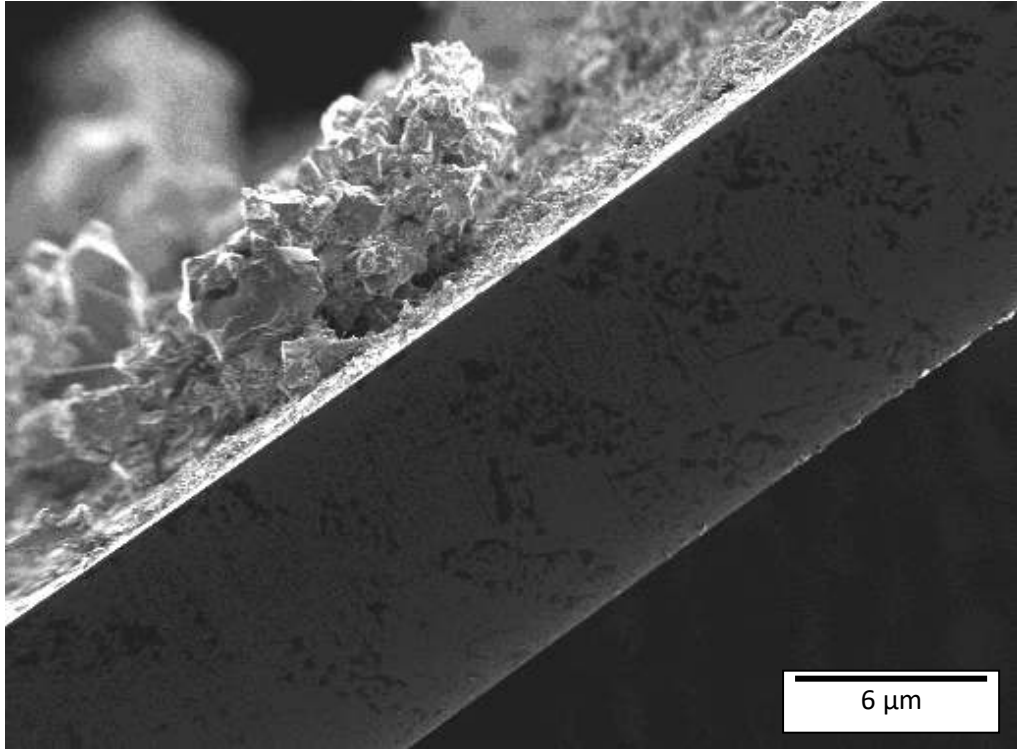


(b)

Şekil 5.29 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (**30**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

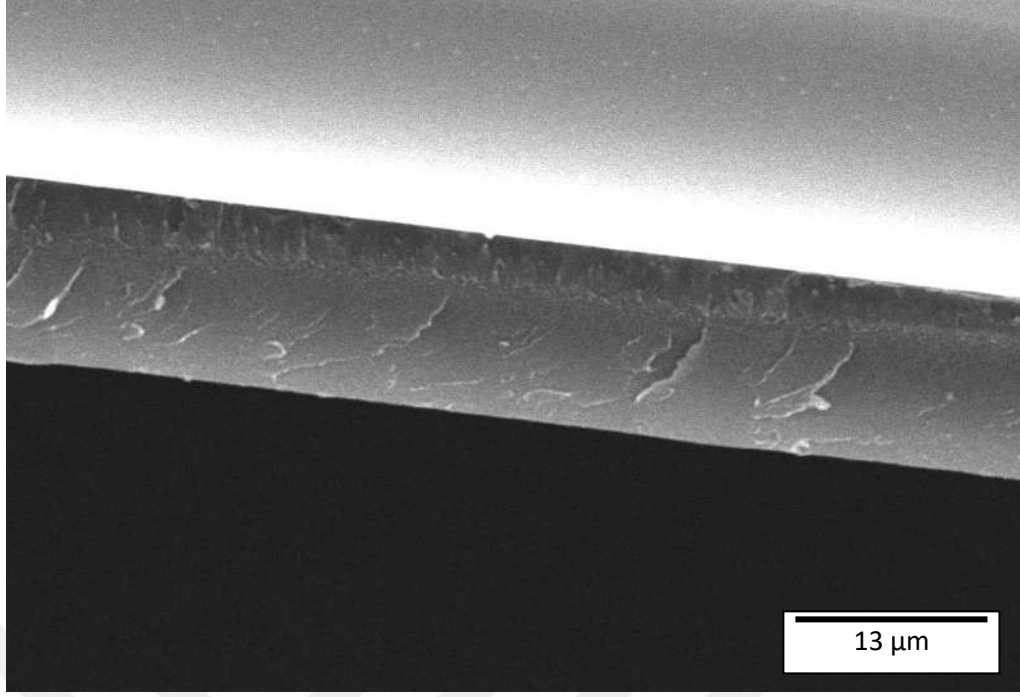


(a)

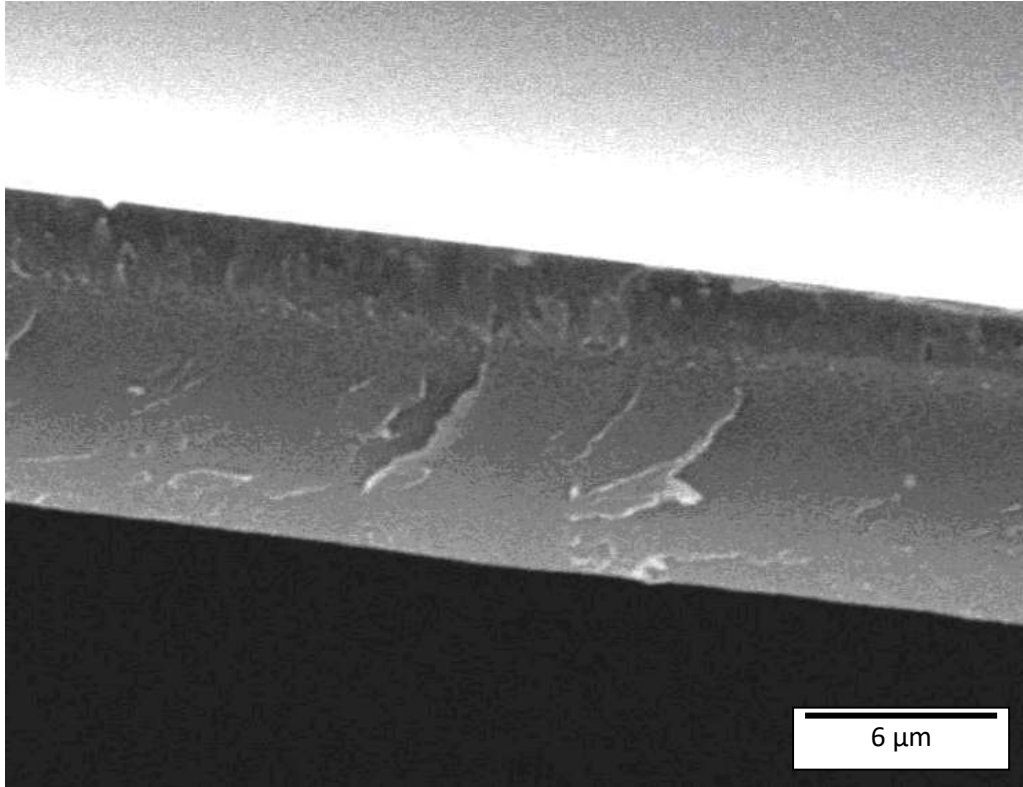


(b)

Şekil 5.30 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (**31**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları



(a)

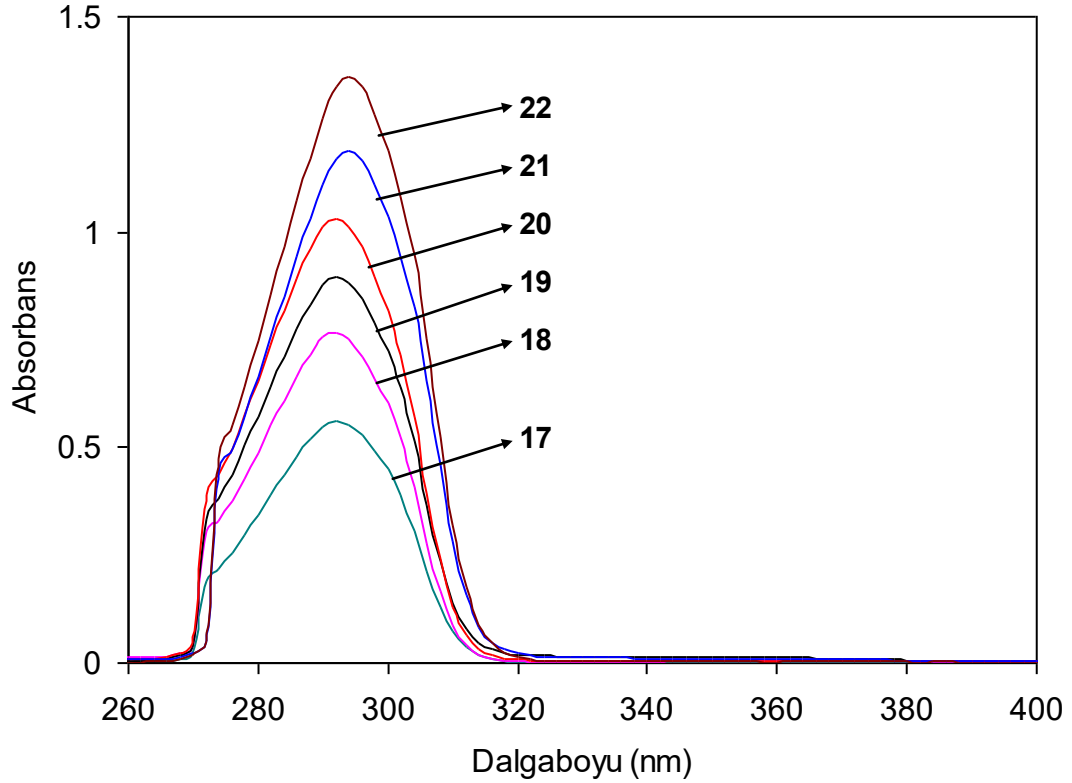


(b)

Şekil 5.31 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

5.8 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri

4-Metoksifenol bileşiği (17) ve sentezlenen türevlerinin (18-22) UV-Vis spektrumları spektrofotometrik dereceli kloroform (CHCl_3) çözücüsü içinde incelenmiştir. 4-Metoksifenol ve türevi bileşiklerin UV-Vis spektrumları Şekil 5.32 de verilmiştir.



Şekil 5.32 4-Metoksifenol (17) ve türevlerinin (18-22) UV-Vis spektrumları

Polarite indeksi 2,7 olan kloroform (CHCl_3) çözücüsünde, 4-metoksifenol bileşiği için 292 nm de bir absorpsiyon gözlenmiştir. Ayrıca, 4-metoksifenol bileşiği için 292 nm de gözlenen ana pik dışında, 272, 282 ve 302 nm de omuz pikleri ortaya çıkmıştır. Spektrumda, 292 nm de görülen absorpsiyon, 4-metoksifenol bileşiğinin benzenoid halkasındaki bir $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Dolayısıyla 4-metoksifenol bileşiğinin CHCl_3 çözücüsünde gözlenen tek pikin varlığı, 4-metoksifenol yapısında tek tip halkanın, yani benzenoid halkanın varlığının göstergesidir. Şekil 5.32 deki gözlenen maksimum dalga boylarından (λ_{max}) 4-metoksifenol türevlerinin çok benzer yapıda olduğu görülmektedir. Örneğin 1-oktoksi-4-metoksi benzen'in (22)

spektrumunda, 294 nm de gözlenen absorpsiyon, bu 4-metoksifenol türevinin benzenoid halkasındaki bir $\pi-\pi^*$ geçişiyle açıklanmaktadır. Ayrıca, 1-oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) spektrumunda 294 nm de ortaya çıkan ana pik dışında, 274, 284 ve 304 nm de omuz pikleri gözlenmiştir. Aynı açıklamalar diğer 4-metoksifenol türevleri (18-21) için de yapılabilir. Tüm 4-metoksifenol türevlerinin (18-22) spektrumlarından $\pi-\pi^*$ geçiş pikinin şiddetinin, hidroksil grubundaki hidrojen atomlarının alkil gruplarıyla yer değiştirmesi ve asimetric 1-alkoksi-4-metoksi benzen moleküllerinin oluşması sonucunda, saf 4-metoksifenol (17) bileşiğine kıyasla arttığı görülebilir. Bu artışın nedeni, hidrojen atomlarının alkil gruplarıyla yer değiştirmesi ve 4-metoksifenol türevlerinin oluşumu sonucunda daha fazla elektron verici gruba sahip asimetric 1-alkoksi-4-metoksi benzen yapısal moleküllerinin elde edilmesi ve böylece daha fazla elektron verici (alkoksi) grubun bu moleküllerin π elektronlarının geçişine daha kolay izin vermesidir. Sonuç olarak bu durum tüm 4-metoksifenol türevlerinin (18-22) maksimum absorpsiyon şiddetinde önemli bir artış sağlamıştır. Maksimum absorpsiyon şiddetindeki bu artış 4-metoksifenol türevleri arasında da çok az olmasına rağmen gözlemlenmiştir. Çünkü 4-metoksifenol türevleri farklı uzunlukta alkoksi gruplarına sahiptir. Alkoksi gruplarının karbon sayısı arttıkça, daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir. Ayrıca, tüm 4-metoksifenol türevlerinin maksimum absorpsiyon dalga boyları, 4-metoksifenol bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalga boyuna kıyasla hafifçe daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına kaymıştır. Bu durum Şekil 5.32 de açıkça görülebilir. Bu sonuçlar, 4-metoksifenol türevlerinin sentezinin gerçekleştiğini ve daha fazla elektron verici gruba sahip asimetric 1-alkoksi-4-metoksi benzen yapısındaki moleküllerin elde edildiğini göstermiştir. 4-metoksifenol türevlerinde daha fazla elektron verici grubun olması $\pi-\pi^*$ geçiş piki arasındaki band boşluğunu daraltmış ve bunun sonucu olarak elektron geçişi daha az enerjiyle gerçekleşebilmiştir.

4-metoksifenol (17) ve türevi bileşiklerinin (18-22) UV-Vis spektrumlarından alınan değerler Tablo 5.8 de verilmiştir. 4-Metoksifenol türevi bileşiklerin molar absorptivite katsayısı değerleri 4-metoksifenol bileşiğine kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, hidrojen atomlarının alkil gruplarıyla yer değiştirmesi ve 4-metoksifenol türevlerinin (18-22) eldesiyle daha fazla elektron verici gruba sahip asimetric 1-alkoksi-4-metoksi benzen yapısındaki moleküllerin elde edilmesi ve böylece daha

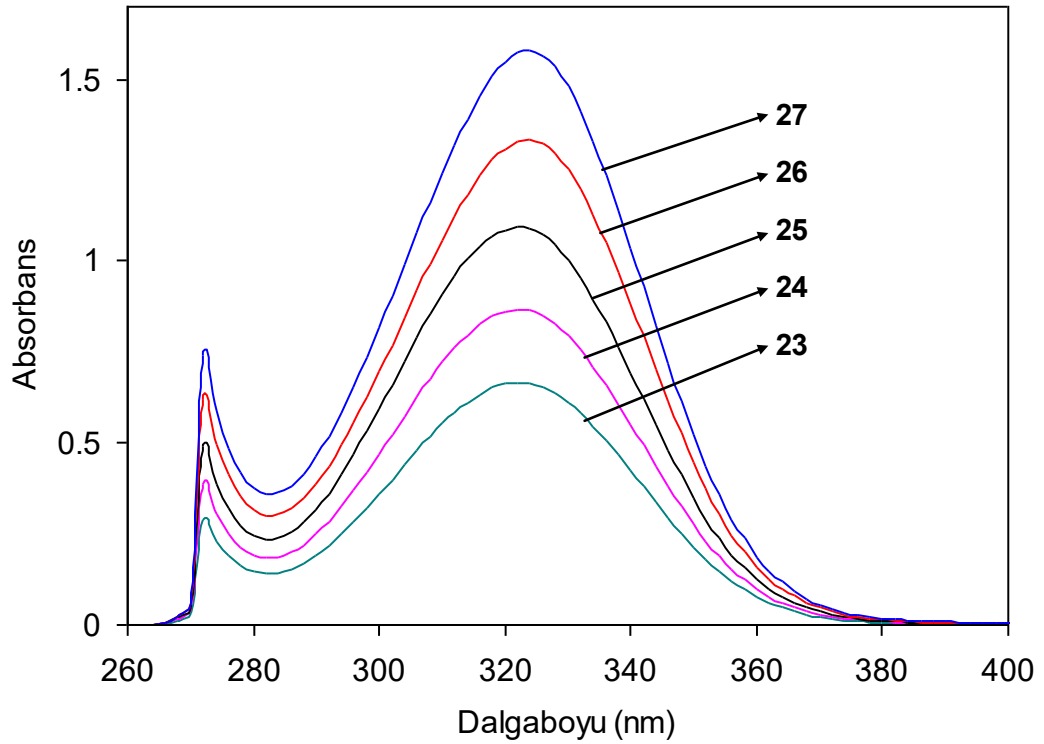
fazla elektron verici grubun bu moleküllerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin vermesidir. Sonuç olarak, 4-metoksifenol türevlerinin molar absorpsiyon kapasitelerinde fark edilir bir artış gerçekleşmiştir.

Tablo 5.8 4-metoksifenol bileşiği (**17**) ve türevleri (**18-22**) için UV-Vis verileri

Bileşik	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	ln Abs
17	2,82x10 ⁴	292	0,563
18	3,84x10 ⁴	292	0,768
19	4,49x10 ⁴	292	0,898
20	5,16x10 ⁴	292	1,032
21	5,96x10 ⁴	294	1,191
22	6,81x10 ⁴	294	1,362

$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalga boyu, ln Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune derişimleri : 2.0x10⁻⁵ mol/L

Bu çalışmada, 4-metoksifenol türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin eklenmesiyle bir dizi asimetrik monomer sentezlenmiştir. Sentezlenen asimetrik monomerlerin (**23-27**) UV-Vis spektrumları spektrofotometrik dereceli kloroform (CHCl₃) çözücüsünde incelenmiştir. Asimetrik monomer serilerinin UV-Vis spektrumları Şekil 5.33 de gösterilmiştir.



Şekil 5.33 Sentezlenen asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen (**23-27**) monomerlerinin UV-Vis spektrumları

Aromatik bileşikler, süstitüentlerin absorpsiyon dalga boylarını ve şiddetlerini etkileyebildiği birincil ve ikincil bandlar olmak üzere iki absorpsiyon bandı verir [105]. Polarite indeksi 2,7 olan kloroform (CHCl_3) çözücüsünde, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen (**23**) monomeri için 322 nm de güçlü bir absorpsiyon piki dışında, 272 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 306 ve 336 nm de iki omuz piki gözlenmiştir. Spektrumda görülen, 322 nm deki güçlü absorpsiyon piki ve 272 nm de gözlenen zayıf absorpsiyon piki 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (**23**) benzenoid halkasındaki bir $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Dolayısıyla, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in CHCl_3 çözücüsünde gösterdiği tek güçlü pikin varlığı, bu monomerin yapısında tek tip halkanın, yani benzenoid halkanın varlığının göstergesidir. Spektrumda 272 nm de gözlenen zayıf absorpsiyon piki ise monomerin aromatik halkasına bağlı süstitüentlerin varlığının kanıtıdır.

Ayrıca, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (**23**) spektrumundan, 4-metoksifenol bileşiği (**17**) ve türevine (**18**) kıyasla, monomer sentezinin gerçekleşmesinin sonucu olarak monomerin $\pi-\pi^*$ geçiş piki şiddetinde artış gözlenir.

Bu artışın sebebi, 4-metoksifenol türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin (metil bromürler) eklenmesiyle sentezlenen asimetrik monomer oluşumunun, daha fazla elektron çeken gruplara sahip olmasıdır. Bununla birlikte, monomer yapısında bulunan alkoksi grupları yapıya elektron verirler. Bromalkil (brommetil) grupları yapının genel kararlılığını bozan bu kararsızlığı dengeleyerek enerjiyi düşürür, yani daha fazla elektron veren gruplar bu asimetrik monomerlerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin verir ve asimetrik monomerin maksimum absorpsiyon şiddetinde, 4-metoksifenol türevlerine göre, önemli bir artışa neden olur. Bu maksimum absorpsiyon şiddetindeki artış asimetrik monomerler arasında da görülmüştür, yani alkoksi gruplarının karbon sayısı arttıkça elektron verme özellikleri artmaktadır.

Ayrıca, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi (23) benzen asimetrik monomerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu (322 nm), 4-metoksifenol bileşiği (17) (292 nm) ve türevinin (18) (292 nm) maksimum absorpsiyon dalga boyuna kıyasla daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına kaymıştır. Bu durum Şekil 5.32 ve Şekil 5.33 de açıkça görülebilir. Sonuç olarak monomer yapısında brommetil ve alkoksi gruplarının bulunması, yapının genel kararlılığını artırır, dolayısıyla enerjiyi düşürür, yani π - π^* geçiş piki arasındaki band aralığını azaltır ve böylece maksimum absorpsiyon dalga boyunu artırır.

1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen (27) asimetrik monomerinin spektrumundan görülebileceği gibi, 324 nm de gözlenen güçlü pike ilaveten 272 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 312 ve 340 nm de iki omuz piki ortaya çıkarmıştır. Tüm asimetrik monomerlerin (23-27) spektrumları karşılaştırıldığında π - π^* geçiş piki şiddetinin arttığı ve alkoksi grubu propoksiden oktoksi grubuna doğru gittikçe daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına (322 den 324 nm ye) kaydığı görülebilir, çünkü daha uzun alkil veya alkoksi zincirleri daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir.

4-Metoksifenol türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin eklenmesiyle sentezlenen bir dizi asimetrik monomer için UV-Vis verileri Tablo 5.9 da özetlenmiştir.

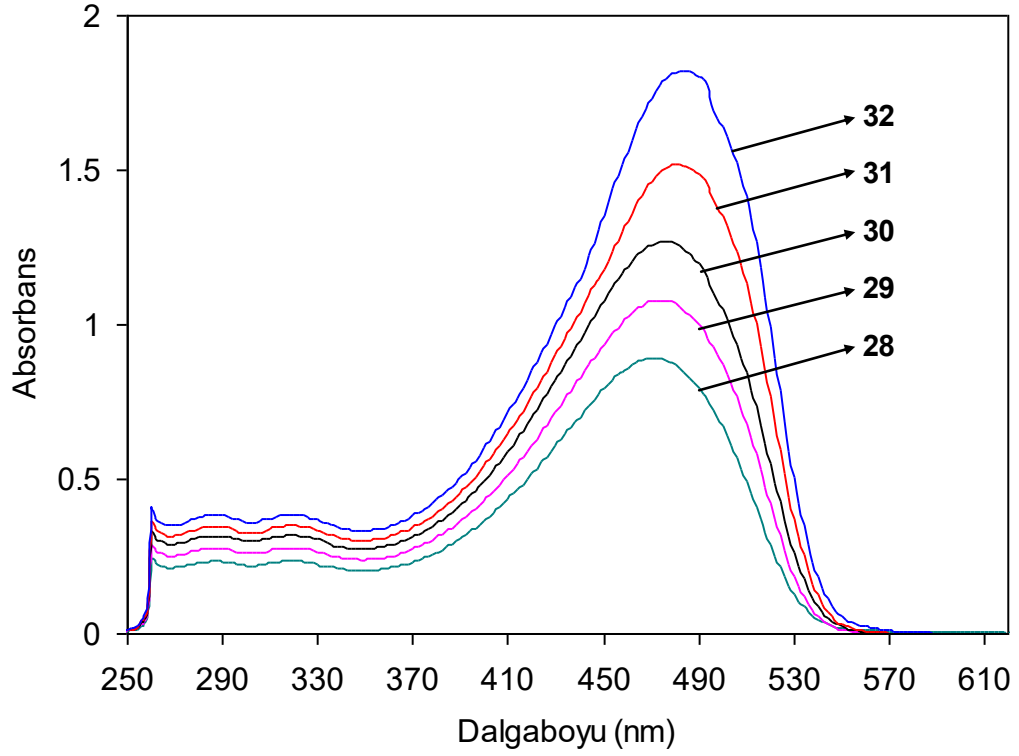
Tablo 5.9 Asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen (**23-27**) monomerlerinin UV-Vis verileri

Bileşik	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	In Abs
23	3,33x10 ⁴	322	0,666
24	4,34x10 ⁴	322	0,868
25	5,47x10 ⁴	322	1,094
26	6,67x10 ⁴	324	1,333
27	7,91x10 ⁴	324	1,582

$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalga boyu, In Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune derişimleri : 2.0x10⁻⁵ mol/L

Tablo 5.9 da görüldüğü gibi, tüm asimetrik monomerlerin (**23-27**) molar absorptivite katsayısı değerleri 4-metoksifenol (**17**) ve türevlerine (**18-22**) kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, 4-metoksifenol türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin (metil bromürler) eklenmesiyle sentezlenen asimetrik monomerlerin daha fazla elektron çeken gruplardan oluşmasıdır. Bununla birlikte, alkoksi grupları yapıya elektron vermekte ve böylece daha fazla elektron verici gruplar bu moleküllerin π elektronlarının daha kolay geçişine izin vererek tüm asimetrik monomerlerin molar absorpsiyon kapasitelerinde artış sağlamıştır. Ayrıca, molar absorpsiyon katsayısı değerlerinin bu artışı asimetrik monomerler arasında da gözlenmiştir, çünkü alkoksi zincirleri uzadıkça daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiş ve böylece asimetrik monomerlerin molar absorpsiyon kapasiteleri artmıştır.

Bu çalışmada, asimetrik monomerlerden, en çok kullanılan sentez yollarından biri olan Gilch polimerizasyon yöntemiyle, bir dizi asimetrik, yüksek molekül ağırlıklı alkoksi süstitüe poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) türevi polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen asimetrik polimer serilerinin UV-Vis spektrumları spektrofotometrik dereceli kloroform (CHCl₃) çözücüsünde incelenmiştir. Asimetrik polimer (**28-32**) serilerinin UV-Vis spektrumları Şekil 5.34 te gösterilmiştir.



Şekil 5.34 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimer serilerinin (28-32) UV-Vis spektrumları

Polarite indeksi 2,7 olan kloroform (CHCl_3) çözücüsünde, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) asimetrik polimeri için 470 nm de gözlenen güçlü bir absorpsiyon görülmüştür. Ayrıca, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] asimetrik polimeri için 470 nm de görülen bu güçlü pikin dışında, 260 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 316, 436 ve 498 nm de üç omuz piki gözlenmiştir. Spektrumlarda görülen, 470 nm deki güçlü absorpsiyon piki ve 260 nm de gözlenen zayıf absorpsiyon piki poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] asimetrik polimerin fenilenvinilen yapısındaki bir $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Dolayısıyla, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (28) asimetrik polimerinin, CHCl_3 çözücüsünde, gözlenen tek güçlü pikin varlığı, bu asimetrik polimer yapısında tek tip fenilen halkası ve vinilen yapısının varlığının göstergesidir. Tüm asimetrik polimerlerin spektrumlarından, 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerine (18-22) kıyasla, asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerin (28-32) $\pi-\pi^*$ geçiş piki şiddetindeki artış farkedilebilir. Bu artışın sebebi, Gilch polimerizasyonu ile poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-

fenilenvinilen] (**28-32**) polimerlerin sentezlenmesi sonucunda, polimerin yapısında bulunan konjuge π bağı sistemi ve elektron verici alkoksi grupların π elektronlarının geçişine daha kolay izin vermesidir. Bu da asimetric polimerlerin maksimum absorpsiyon şiddetinde kayda değer bir artış sağlamıştır. Maksimum absorpsiyon şiddetindeki bu artış asimetric polimerler arasında da farklılaşmıştır. Çünkü bu polimerler farklı uzunlukta alkoksi yan gruplara sahiptir.

Örneğin, 1,4-bis(brommetil)-2-propoksi-5-metoksi benzen (**18**) monomerinin maksimum absorpsiyon dalga boyuna (322 nm) kıyasla, poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) asimetric polimerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu (470 nm) daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına kaymıştır. Bu sonuç Şekil 5.33 ve Şekil 5.34 te net olarak görülebilir. Bu sonuçlar, Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen, konjuge π bağı sistemine ve alkoksi elektron verici gruplara sahip asimetric polimerlerin elde edildiğini göstermiştir. Yüksek oranda konjuge π bağı sistemine sahip polimerde, artan konjuge π bağı sisteminin π - π^* geçiş pikine ait band aralığını azalttığı ve elektronların geçişinin daha az enerjiyle gerçekleşebildiği ve böylece absorpsiyon dalga boyunun arttığı iyi bilinen bir olgudur.

Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**) asimetric polimerinin spektrumu incelendiğinde, 482 nm de ortaya çıkan güçlü pikin dışında, 260 nm de zayıf bir absorpsiyon piki ve yaklaşık 320, 450 ve 510 nm de üç omuz piki gözlenmiştir. Tüm asimetric polimerlerin spektrumları karşılaştırıldığında, polimerin ana zincirine bağlı yan alkoksi grubunun karbon sayısı arttıkça, polimere ait π - π^* geçiş pikinin şiddetinin arttığı ve absorpsiyon dalga boyunun, daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına (470 den 482 nm ye) kaydığı görülebilir. Çünkü daha uzun alkoksi yan grupları daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir. Buna ek olarak, asimetric polimer zincirlerinde artan π bağı konjugasyonda absorpsiyon dalga boyundaki artışı güçlü bir şekilde etkileyebilir. Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen asimetric polimerler için UV-Vis verileri Tablo 5.10 da özetlenmiştir.

Tablo 5.10 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] (28-32) polimerlerinin UV-Vis verileri

Polimer	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	In Abs
28	4,47x10 ⁴	470	0,893
29	5,39x10 ⁴	472	1,078
30	6,35x10 ⁴	474	1,269
31	7,56x10 ⁴	478	1,512
32	9,12x10 ⁴	482	1,823

$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalga boyu, In Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune derişimleri : 1.23x10⁻² mg/mL

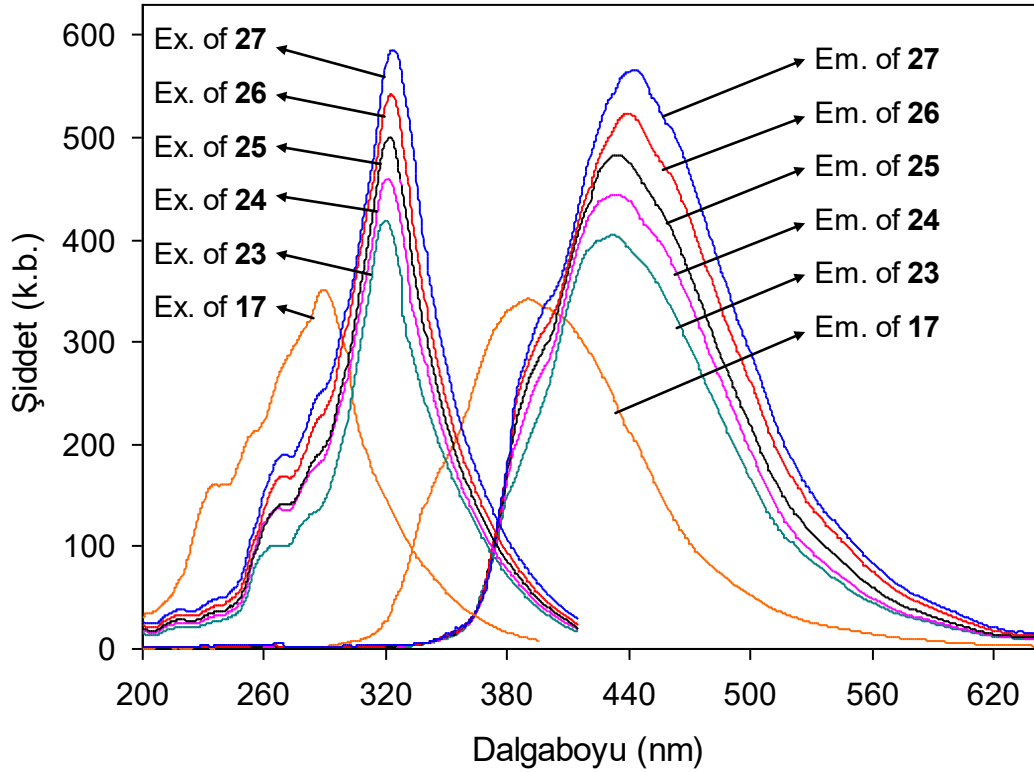
Tablo 5.10 daki verilerden anlaşılaçağı gibi tüm asimetrik polimerlerin molar absorptivite katsayısı değerleri, monomerlerinkine (Tablo 5.9) kıyasla artmıştır. Bu artışıñ nedeni, sentezlenen polimerlerin, konjuge π bağı sistemine ve elektron verici alkoksi gruplara sahip olmasıdır. Bu durum asimetrik polimerlerin π elektronlarının daha kolay geçişine yol açar ve tüm asimetrik polimerlerin molar absorpsiyon kapasitelerinde artış geręekleřir. Ayrıca, bu artış, asimetrik polimerler arasında da farklı oranlarda olmuştur. Çünkü bu polimerler farklı uzunlukta alkoksi yan gruplara sahiptir. Yani sentezlenen bu polimer serisinde, en uzun alkoksi yan grubuna sahip olan polimerin molar absorptivite katsayısının değeri de en yüksektir.

5.9 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Fotolüminesans Spektrometresi (PL) Analizleri

Başlangıç malzemesinin ve sentezlenen asimetrik monomerlerin foto-optik özellikleri, fotolüminesans tabanlı cihazlarda ve tıbbi görüntülemelerde olası kullanımlar için incelenmiştir. 4-Metoksifenol (17) için uyarma ve emisyon spektrumları ęalıřılmıř ve 4-metoksifenol türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin eklenmesiyle sentezlenen asimetrik monomerlerin (23-27) CHCl₃ içinde hazırlanmış ęözeltileri 311 nm de uyarılmıştır.

Dikkat ęeken önemli bir özellik, UV ışığına maruz bırakıldıklarında başlangıç maddesi 4-metoksifenolün (17) zayıf emisyon göstermesi, ancak asimetrik monomerlerin (23-27) şiddetli bir emisyon vermesidir. Başlangıç maddesi 4-

metoksifenol (**17**) ve asimetrik monomerlerin (**23-27**) kloroform çözücüsündeki fotolüminesans spektrumları Şekil 5.35 de gösterilmiştir.



Şekil 5.35 4-Metoksifenol (**17**) ve sentezlenen asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerinin (**23-27**) CHCl_3 içindeki fotolüminesans spektrumları; örnekler 311 nm de uyarılmıştır

Şekil 5.35 de görüldüğü gibi başlangıç bileşiği 4-metoksifenol (**17**) için maksimum lüminesans şiddeti 394 nm dalga boyunda zayıf nitelikte gözlenmiş ve yarı maksimumdaki tam genişliği ise 92 nm bulunmuştur. 4-Metoksifenol (**17**) bileşiği %19 luk bir fotolüminesans kuantum verimi ve 1,77 ns uyarılmış hal ömrü değerini göstermiştir. Örneğin 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen (**23**) asimetrik monomerinin spektrumunda gözlenen maksimum lüminesans şiddeti 432 nm ve yarı maksimumdaki tam genişliği 88 nm olduğu belirlenmiştir. 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen (**23**) asimetrik monomerinin fotolüminesans kuantum verimi %22 ve uyarılmış hal ömrü ise 2,05 ns değerini vermiştir. Sentezlenen asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen asimetrik monomerlerinin (**23-27**) fotolüminesans piklerinin şiddeti ve kuantum verimleri, daha yüksek molekül ağırlıklı kimyasal yapıların oluşmasının bir sonucu

olarak, başlangıç bileşiği 4-metoksifenol (17) ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde artmıştır. Bu artışın nedeni, 4-metoksifenol (17) türevlerinin benzenoid halkasının orto pozisyonlarına alkil bromürlerin (metil bromürler) eklenmesiyle sentezlenen asimetrik monomer oluşumunun, daha fazla elektron çeken gruplara sahip olmasıdır. Bununla birlikte, monomerlerdeki alkoksi grupları yapıya elektron vermektedir. Bromalkil (brommetil) grupları, yapının genel kararlılığını bozan bu kararsızlığı dengeleyerek enerjiyi düşürür, yani asimetrik monomerlerin yapısında bulunan aromatik halkanın para-konumundaki karbonlara elektronca zengin grup bağlanması, ana pikin şiddetinde artış sağlamış ve bu pik daha yüksek emisyon dalga boylarına kaymıştır. Yüksek kuantum verimi, daha yüksek molekül ağırlıklı kimyasal yapılardaki yoğun π -elektron delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, bileşiğin lüminesans emisyon şiddeti, kimyasal bileşiklerin artan molekül ağırlığı ile veya asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen (23-27) monomerlerinin alkoksi gruplarında (OR) daha iyi rezonans stabilizasyonu oluşumu ile artar; daha iyi rezonans stabilizasyonu, elektron delokalizasyonunu ve/veya asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerinin uyarılmış halinden enerji transferini artırır. Bu, asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerinin (23-27) uyarılmış halinin radyasyonsuz geçişinde azalmaya ve lüminesans emisyonunda artışa neden olur. Bu maksimum fotolüminesans şiddeti ve kuantum verimi artışı ve daha yüksek emisyon dalga boylarına kayma, asimetrik monomerler arasında da gözlenmiştir. Çünkü bu monomerlerin halkalı yapılarına farklı uzunlukta elektron verici alkoksi grupları bağlıdır. Alkoksi gruplarının karbon sayısı arttıkça elektron verici özelliği artmaktadır.

4-Metoksifenol (17) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerleri (23-27) için fotolüminesans değerleri Tablo 5.11 de verilmiştir 4-Metoksifenol (17) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerleri (23-27) için Stoke kayması (ν_{ss}) değerleri de Tablo 5.11 de gösterilmiştir.

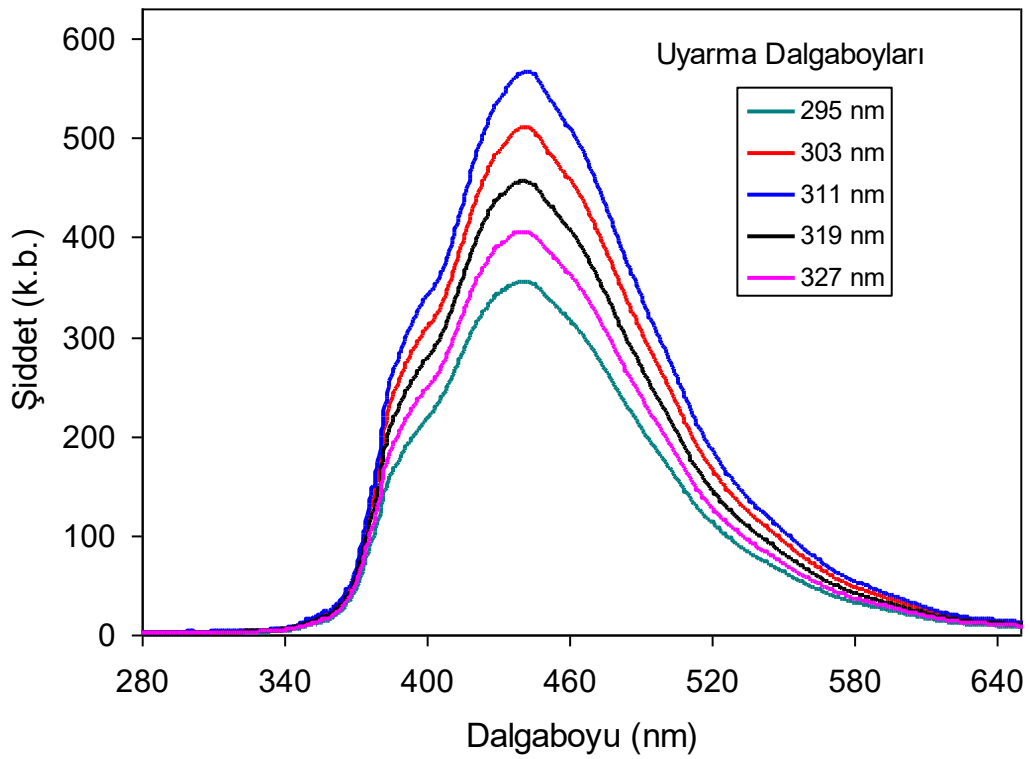
Tablo 5.11 4-Metoksifenol (**17**) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerleri (**23-27**) için fotolüminesans verileri

Bileşik	$\lambda_{\max}$ Ex (nm)	In Ex	$\lambda_{\max}$ Em (nm)	In Em	ϕ_f (%)	τ_f (ns)	ν_{ss} (cm ⁻¹)
17	291 (239;257;301)	346	394 (342;417;449)	341	19	1,77	4429
23	321 (265;285;332)	411	432 (391;452;489)	404	22	2,05	4773
24	322 (267;286;334)	452	435 (392;457;496)	443	24	2,22	4859
25	323 (269;287;336)	492	438 (393;459;503)	481	25	2,38	4945
26	324 (271;288;338)	535	443 (395;463;506)	522	27	2,55	5117
27	325 (272;289;340)	579	446 (398;469;511)	564	29	2,72	5203

$\lambda_{\max}$ Ex: maksimum eksitasyon dalgaboyu; In Ex: maksimum eksitasyon şiddeti;
 $\lambda_{\max}$ Em: maksimum emisyon dalgaboyu; In Em: maksimum emisyon şiddeti;
 ϕ_f : kuantum verimi; τ_f : uyarılmış-hal ömrü; ν_{ss} : Stoke kayması

Örnek olarak Tablo 5.11 de, 1,4-bis(bromometil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen asimetrik monomeri (**27**) için fotolüminesans değerlerine bakacak olursak, emisyon maksimumu ($\lambda_{\max}$) 446 nm ve Stoke kayması (ν_{ss}) ~5203 cm⁻¹ (121 nm) iken, 4-metoksifenol (**17**) için emisyon maksimumu ($\lambda_{\max}$) 394 nm ve Stoke kayması (ν_{ss}) ~4429 cm⁻¹ (103 nm) dir. Başlangıç materyali 4-metoksifenol (**17**) ile karşılaştırıldığında asimetrik monomerler için büyük Stoke kayması değerleri, başlangıç durumundan emisyon durumuna hızlı bir gevşemeyi gösterebilir, ayrıca molekül içi enerji transferinden de kaynaklanabilir, yani molekülün bir kısmı ışığı emerek donör görevi görürken, molekülün diğer kısmı önemli bir kırmızıya kayma ile ışık yayan alıcı görevi görür. Bu büyük Stoke kayması, uyarılmış molekülün yapısal gevşemesini yansıtmasıyla birlikte uyarılma üzerine moleküler yapının değişikliğe uğradığını göstermektedir. Asimetrik monomerlerin Stoke kayması değerleri, monomerlerin yapısıyla ilişkili olduklarından benzerdir. Başlangıç bileşiği 4-metoksifenol (**17**) (92 nm) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen monomerinin (**23**) (88 nm) yarı maksimumdaki tam dalga boyu genişlikleri benzerdir, diğer asimetrik monomerlerin değerleri de başlangıç maddesi 4-metoksifenolün (**17**) değerine göre daha düşüktür.

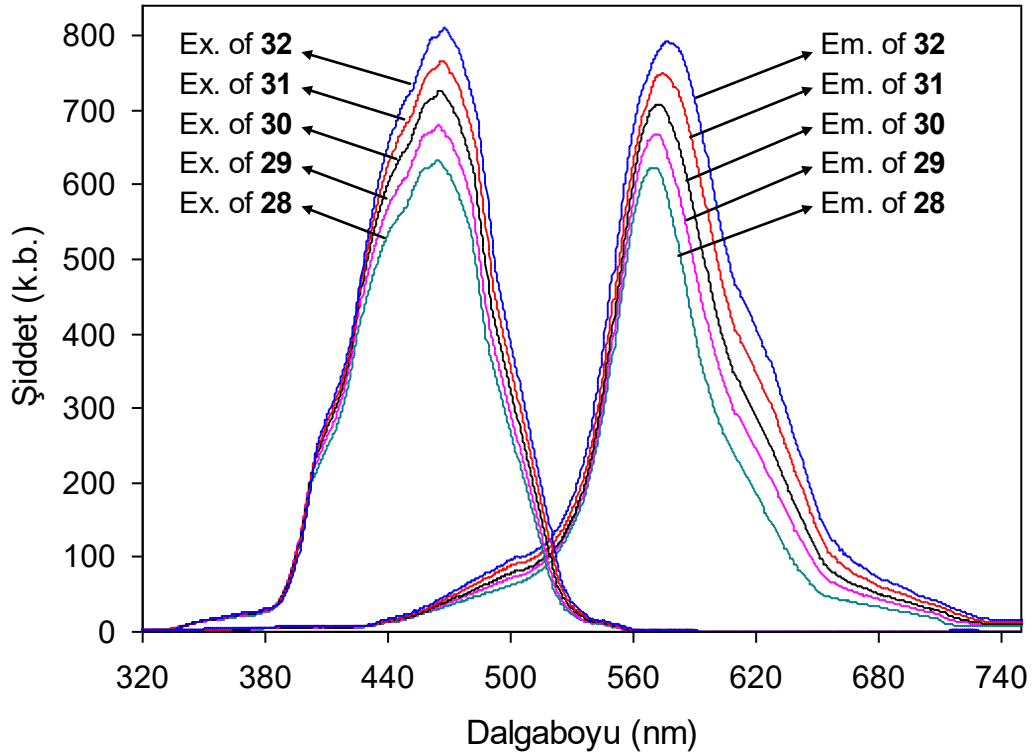
Ayrıca, 4-metoksifenol (**17**) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerinin (**23-27**) floresans davranışı farklı uyarılma dalga boylarında incelenmiştir. 4-Metoksifenol (**17**) ve asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen monomerlerinin (**23-27**) lüminesans davranışının uyarma dalga boyuyla ilişkili olmadığı bulunmuştur, bu da emisyonun Kasha'nın uyarma dalga boyu bağımsızlığı kuralı doğrultusunda ilk elektronik durumun en düşük titreşim seviyesinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [106]. Örnek olarak, asimetrik 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen monomerinin (**27**), kloroform içindeki farklı dalga boylarındaki uyarılmış emisyon spektrumları Şekil 5.36 da gösterilmiştir.



Şekil 5.36 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen asimetrik monomerinin (**27**) CHCl_3 ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) çözücüsünde farklı dalga boylarındaki uyarılmış emisyon spektrumları

Fotolüminesans, bir maddenin foton formundaki elektromanyetik radyasyonu emdiği ve daha sonra fotonları yeniden yaydığı bir süreçtir. Sentezlenen yeni alkoksi sübstitüe asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerin fotofiziksel özellikleri, polimer elektroniği ve biyogörüntüleme teknolojilerinde olası kullanımları için araştırılabilir. Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-

fenilenvinilen] polimerlerin (**28-32**) CHCl_3 içindeki çözeltileri, 457 nm de uyarılmış olup uyarılma ve emisyon spektrumları incelenmiştir. Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (**28-32**) UV ışığına tabi tutulduklarında şiddetli bir emisyon sergilemesi ayırt edici önemli bir özelliktir. Bu asimetrik polimerlerin kloroform içinde alınan fotolüminesans spektrumları Şekil 5.37 de gösterilmiştir.



Şekil 5.37 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerinin (**28-32**) CHCl_3 içindeki fotolüminesans spektrumları; örnekler 457 nm de uyarılmıştır

Bu spektrumlardan görüldüğü gibi poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) polimerinin spektrumunda gözlenen maksimum lüminesans şiddeti 571 nm ve yarı maksimumdaki tam genişliğinin ise 51 nm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) polimeri için, fotolüminesans kuantum veriminin %31 ve uyarılmış-hal ömrü değerinin 2,94 ns olduğu belirlenmiştir. Poli(2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen) (**32**) asimetrik polimeri için ise gözlenen maksimum lüminesans şiddetinin 579 nm ve yarı maksimumdaki tam genişliğinin 75

nm olduğu bulunmuştur. Bu asimetrik polimerin (32), fotolüminesans kuantum veriminin %38 ve uyarılmış-hal ömrü değerinin ise 3,53 ns olduğu belirlenmiştir.

Tüm asimetrik polimerlerin fotolüminesans spektrumları karşılaştırıldığında, sentezlenen asimetrik polimerlerin (28-32) piklerinin şiddetinin ve kuantum verimlerinin, polimerin ana zincirindeki aromatik halkaya bağlı bulunan alkoksi yan grubu, propoksi grubundan oktoksi grubuna doğru arttıkça daha yüksek emisyon dalga boylarına (571 ten 579 nm ye) kaydığı görülebilir. Çünkü daha uzun alkoksi grupları daha iyi elektron verici gruplar olarak hareket etmiştir. Benzen halkalarının para-konumundaki kısımlara elektronca zengin grupların bağlanması, ana piklerin şiddetinde bir artış sağlamış ve daha yüksek emisyon dalga boylarına kaymalarına sebep olmuştur. Ayrıca, asimetrik polimer zincirlerindeki konjuge π bağı sistemi de emisyon dalga boyundaki artışı güçlü bir şekilde etkileyebilir. Yüksek kuantum verimi, daha uzun asimetrik polimer zincirlerindeki kapsamlı π -elektron delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, asimetrik polimerin floresans emisyon şiddeti, daha uzun asimetrik polimer zincirlerinde olduğu gibi artan π bağları ile artar; daha uzun konjuge π bağı sistemi, elektron delokalizasyonuna ve/veya polimerlerin uyarılmış durumundan enerji transferine izin verir. Bu da polimerlerin uyarılmış halinin radyasyonsuz geçişinde azalmaya ve lüminesans emisyonunda artışa neden olmaktadır.

Sentezlenen asimetrik polimerler için fotolüminesans verileri Tablo 5.12 de özetlenmiştir. Tüm asimetrik polimerlerin fotolüminesans değerleri monomerlere kıyasla artmıştır. Bu artışın nedeni, Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen asimetrik polimerlerin yüksek oranda konjuge π bağı sistemine sahip olması ve elektron verici alkoksi gruplara sahip olmasıdır. Polimerdeki halkalı yapıya elektron veren alkoksi gruplarının yanı sıra polimer zincirlerindeki konjuge π bağı sistemi veya artan π bağı konjugasyonu bu asimetrik polimerlerin π elektronlarının daha kolay geçişine yol açar ve tüm asimetrik polimerlerin fotolüminesansında önemli bir artışa neden olur.

Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerleri (28-32) için fotolüminesans değerleri Tablo 5.12 de verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu asimetrik polimerlerin fotolüminesans özellikleri, çok sayıda optik tabanlı cihazın

tasarımında kullanılabilir. Bu asimetrik polimerler (28-32) için Stoke kayması (ν_{ss}) değerleri de Tablo 5.12 de gösterilmiştir.

Tablo 5.12 Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerler (28-32) için fotolüminesans verileri

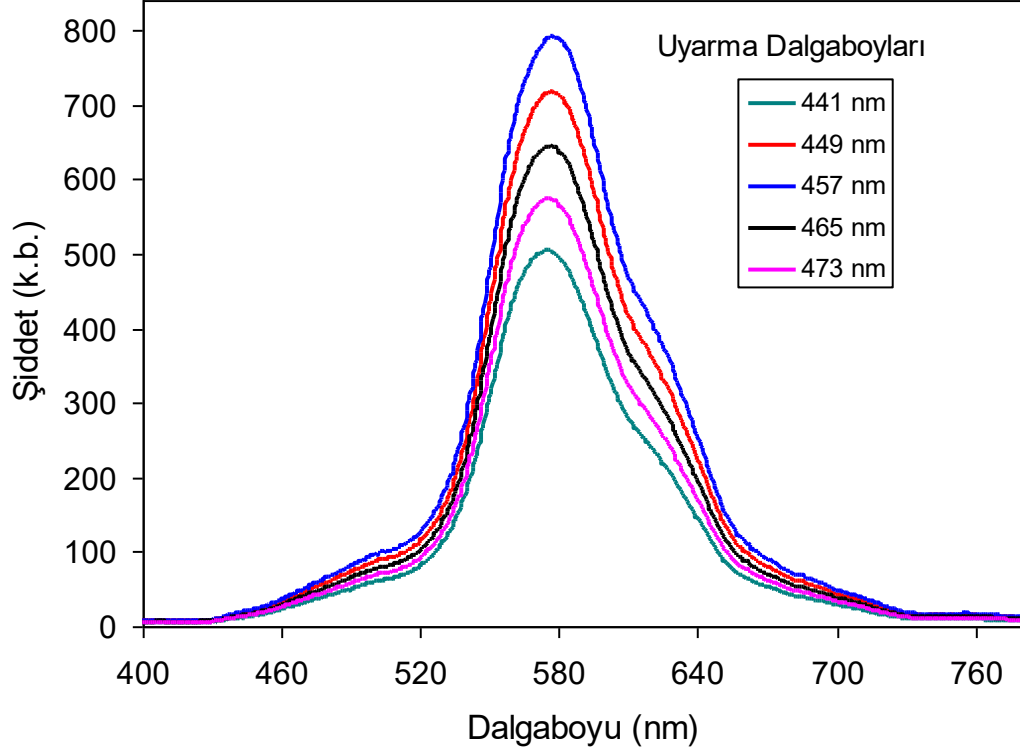
Polimer	λ_{max} Ex (nm)	In Ex	λ_{max} Em (nm)	In Em	ϕ_f (%)	τ_f (ns)	ν_{ss} (cm ⁻¹)
28	467 (406;441;485)	626	571 (499;583;621)	621	31	2,94	4472
29	468 (407;443;486)	671	573 (501;588;625)	664	33	3,10	4515
30	469 (407;446;488)	712	575 (502;591;627)	703	35	3,25	4558
31	470 (408;448;489)	753	577 (504;595;629)	742	36	3,39	4601
32	471 (409;450;491)	796	579 (505;598;632)	783	38	3,53	4644

λ_{max} Ex: maksimum eksitasyon dalgaboyu; In Ex: maksimum eksitasyon şiddeti;
 λ_{max} Em: maksimum emisyon dalgaboyu; In Em: maksimum emisyon şiddeti;
 ϕ_f : kuantum verimi; τ_f : uyarılmış-hal ömrü; ν_{ss} : Stoke kayması

Tablo 5.12 den görüldüğü gibi asimetrik poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) polimeri için emisyon maksimumu (λ_{max}) 579 nm ve Stoke kayması (ν_{ss}) ~4644 cm⁻¹ (108 nm) iken, bu polimerin monomerine (22) ait (λ_{max}) değeri 446 nm ve Stoke kayması ise (ν_{ss})~5203 cm⁻¹ (121 nm) olarak ölçülmüştür (Tablo 5.11). Monomere kıyasla, asimetrik polimerler için görülen küçük Stoke kayması değerleri, dipol moment, temel ve uyarılmış haldeki elektronik özelliklerin değişikliklerinde ihmal edilebilir düzeyde olmasına bağlanmıştır. Bu küçük Stoke kayması, uyarılmış molekülün yapısal olarak gevşemediğini ve moleküler yapının uyarılma sonucunda değişmediğini göstermektedir. Ayrıca, asimetrik polimerlerin Stoke kayması değerleri, asimetrik polimerlerin yapısıyla ilişkili olduklarından benzerdir.

Asimetrik poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] polimerlerin (28-32) lüminesans davranışı farklı uyarılma dalga boylarında incelenmiştir. Bu asimetrik polimerlerinin (28-32) lüminesans davranışının uyarılma dalga boyuna bağlı olmadığı bulunmuştur, bu durum emisyonun Kasha'nın uyarılma dalga boyu bağımsızlığı kuralı doğrultusunda ilk elektronik durumun en düşük titreşim seviyesinden gerçekleştiğini

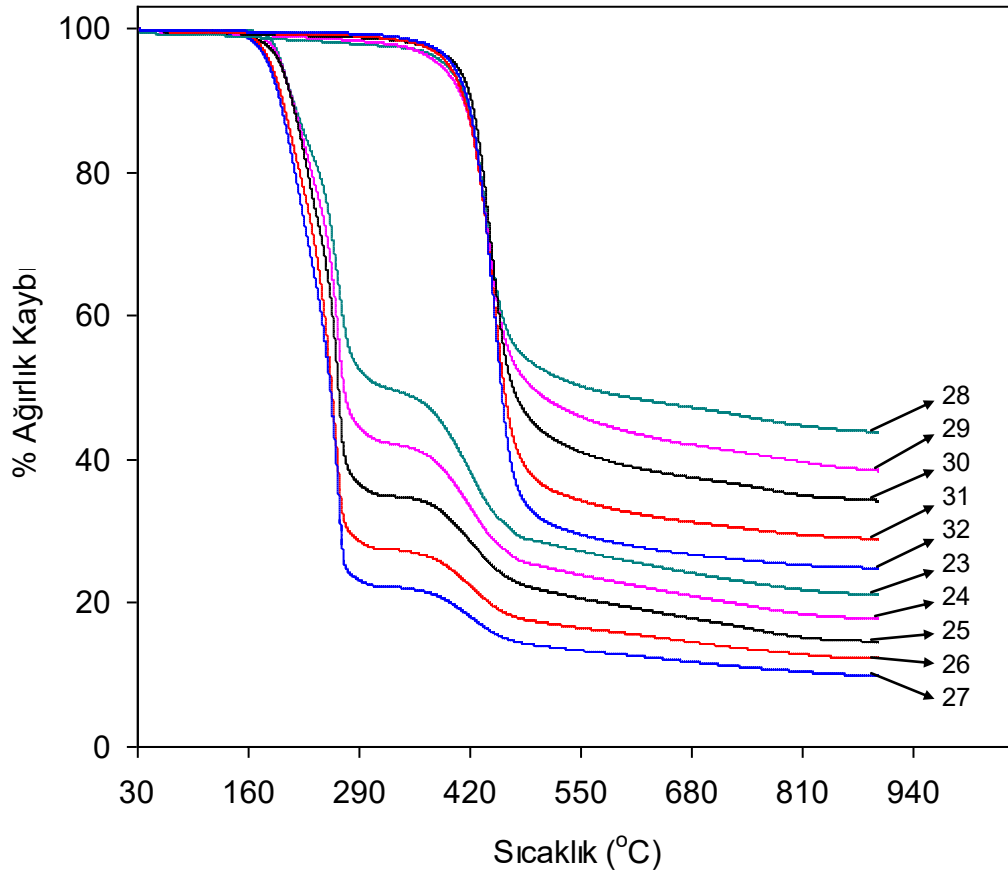
kanıtlamaktadır [106]. Örnek olarak, poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) asimetrik polimerinin kloroform içindeki çeşitli dalga boylarındaki uyarılma emisyon spektrumları Şekil 5.38 de gösterilmiştir.



Şekil 5.38 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (32) asimetrik polimerinin CHCl_3 içinde ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) farklı dalga boylarındaki uyarılma emisyon spektrumları

5.10 Sentezlenen Asimetrik Monomer ve Polimerlerin Termal Ggravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Bu çalışmada sentezlenen asimetrik monomerlerin ve asimetrik polimerlerinin termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Bu bileşiklerin (%) kütle kaybı değerleri, 35-905 °C aralığında ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Asimetrik monomerleri ve asimetrik polimerlerin termogravimetrik eğrilerini gösteren grafikler toplu halde Şekil 5.39 da sunulmuştur.



Şekil 5.39 Asimetrik monomerler (**23-27**) ve polimerlerin (**28-32**) termogravimetrik eğrileri

Asimetrik monomerlerin ve asimetrik polimerlerin termogravimetrik eğrileri, termal davranışları bakımından kıyaslandığında aşağıdaki yorum ve değerlendirmeleri yapabiliriz. Şekil 5.39 da görüldüğü gibi, asimetrik monomerlerin termogramları (termogramlar **23-27**) için başlangıç bozunma sıcaklığı 169 °C civarında iken asimetrik polimerlerinin termogramlarında (termogramlar **28-32**) gözlenen başlangıç bozunma sıcaklığı 380 °C dolayındadır. Asimetrik monomerlerin kütle kayıpları büyük oranda 185-475 °C arasında gerçekleşirken, asimetrik polimerlerin kütle kayıpları ise çoğunlukla 396-512 °C arasında gerçekleşmiştir. Asimetrik monomerleri için 185-475 °C arasında gerçekleşen kütle kayıpları çoğunlukla asimetrik monomerlerinin kimyasal yapılarının dekompoze olması sonucu oluşan CH_4 , $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_3$, CH_3Br , HBr , Br_2 , O_2 , H_2 gibi kimyasal yapıların yanması sonucunda uzaklaşmalarından kaynaklandığı söylenebilir. Asimetrik polimerleri için 396-512 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kayıpları ise daha çok asimetrik

polimer zincirlerinde gerçekleşen ayrışma sonucunda ortaya çıkan oligomerik ve monomerik kalıntılar ile CH_4 , $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_3$, O_2 , H_2 gibi kimyasal yapıların yanarak uzaklaşmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, asimetrik monomerler için kütle kayıpları $185\text{--}315\text{ }^\circ\text{C}$ ve $365\text{--}475\text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarında olmak üzere iki kademedeyi yoğun bir şekilde meydana gelirken, asimetrik polimerler için kütle kayıpları $396\text{--}512\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında tek aşamada meydana gelmiştir. Bunun nedeninin asimetrik monomerleri için birinci kademedeyi alifatik alkoksizi zincirleri ile alifatik brommetil yan gruplarının, ikinci kademedeyi ise daha kararlı olan aromatik halkanın bozunması sonucu meydana geldiği tahmin edilmektedir. Asimetrik polimerlerinin uzun konjuge zincir yapılarına ve kararlı aromatik halkalara sahip olduğundan dolayı polimerlerin katı yapılarının bozunmasının tek aşamada meydana geldiği düşünülmektedir.

Asimetrik monomer ve polimerlerin karşılaştırılması sonucu asimetrik polimerlerin asimetrik monomerlerden daha yüksek termal kararlılıklara sahip oldukları açıkça görülmüştür. Ayrıca, asimetrik monomerlerin kütle kayıpları geniş bir sıcaklık bölgesinde yavaşça gerçekleştiğinden, Şekil 5.39 da görüldüğü gibi düşüş aralıkları geniş olan termogramlar vermiştir. Asimetrik polimerlerin kütle kayıpları ise oldukça dar bir sıcaklık bölgesinde hızlıca gerçekleşmiş ve sonuçta ani düşüş sergileyen termogramlar oluşmuştur. Asimetrik monomerlerin (termogramlar 23-27) ilgili termogramlarının türev grafikleri incelendiğinde, asimetrik monomerleri için yaklaşık olarak $242\text{ }^\circ\text{C}$ ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ de kütle kayıplarının gerçekleştiği görülmüş ve maksimum kütle kaybının $242\text{ }^\circ\text{C}$ dolayında olduğu gözlenmiştir. Asimetrik polimerlerin ise yaklaşık olarak sadece $431\text{ }^\circ\text{C}$ de kütle kayıplarının gerçekleştiği görülmüş ve maksimum kütle kaybının $431\text{ }^\circ\text{C}$ dolayında olduğu gözlenmiştir. Termogramlarda gözlenen $55\text{--}155\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık bölgesinde oluşan kütle kayıplarının nedeni asimetrik monomer ve polimerlerdeki uzaklaştırılmamış su moleküllerinin bulunmasından ileri geldiği değerlendirilmektedir.

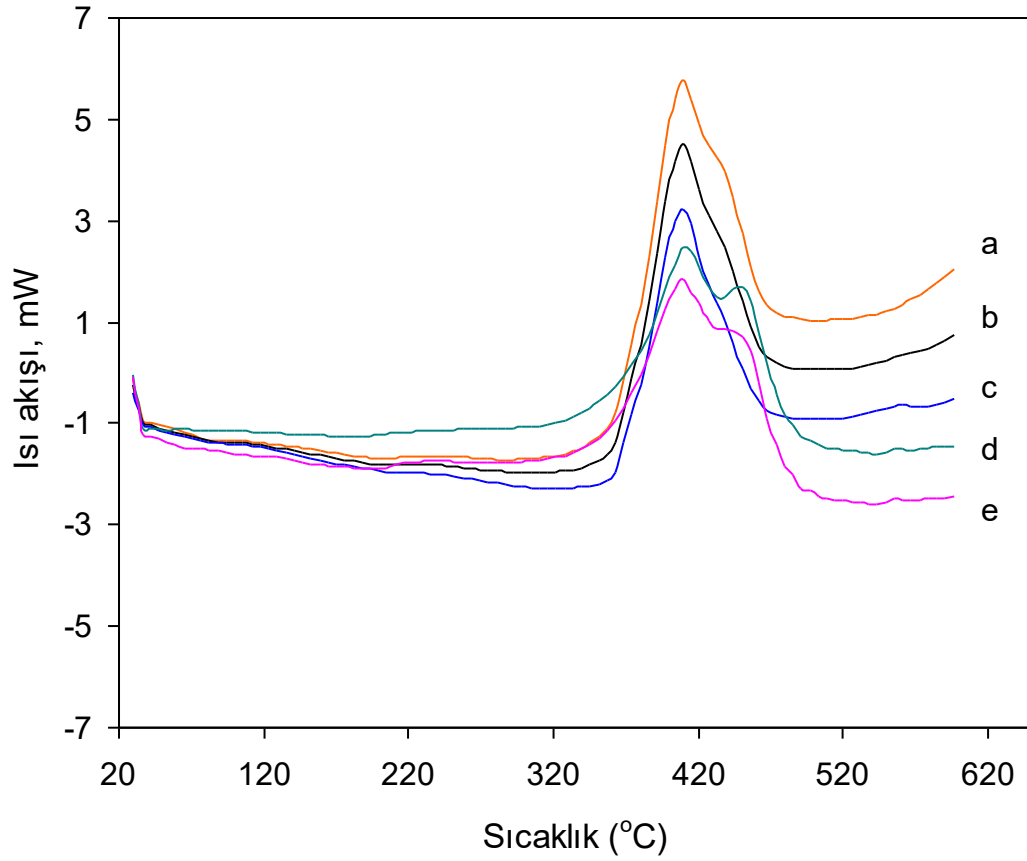
Asimetrik monomerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise alifatik alkoksizi yan zincir gruplarının uzamasıyla asimetrik monomerlerinin termal kararlılıklarının azaldığı açıkça gözlenmiştir. Asimetrik monomerlerin (termogramlar 23-27) ilgili termogramlarından görülebildiği gibi, ölçüm sonucunda, asimetrik monomerlerin geriye kalan kütle miktarları sırasıyla 21,14; 17,85; 14,64; 12,26 ve 9,93% olduğu

gözlenmiştir. Benzer şekilde asimetrik polimerler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise alifatik alkoksi yan zincir gruplarının uzamasıyla asimetrik polimerlerin termal kararlılıklarının azaldığı açıkça gözlenmiştir. Asimetrik polimerlerin (termogramlar **28-32**) ilgili termogramlarında rahatça görülebildiği gibi, ölçüm sonucunda, asimetrik polimerlerin geriye kalan kütle miktarları sırasıyla 43,68; 38,40; 34,20; 28,86 ve 24,77% olduğu gözlenmiştir.

5.11 Sentezlenen Asimetrik PPV Polimerlerin Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Analizleri

Sentezlenen asimetrik PPV polimerlerinin ısı değişim süreci, azotun saflaştırma gazı olarak kullanıldığı DSC cihazı ile takip edilmiştir. DSC ölçümleri 30-600 °C arasında 10 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Asimetrik PPV polimerlerin DSC grafikleri Şekil 5.40 da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Polimerlerin DSC grafikleri için çok net olmayan erime sıcaklıkları 205-245 °C aralığında fark edilmiştir. Bu sonuç, bu polimerlerin çok düşük kristallik yüzdesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu polimerlerin DSC grafikleri camı geçiş sıcaklıklarının (T_g) 76-113 °C arasında olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlara göre, daha uzun esnek alkil veya alkoksi sübstitüentleri içeren PPV türevleri düşük T_g veya düşük morfolojik kararlılık göstermiştir. DSC grafikleri, bu polimerler için ekzotermik pikler ve karşılık gelen başlangıç sıcaklıklarının 334-359 °C arasında ve pik ekzoterm sıcaklıklarının 409-415 °C arasında olduğunu göstermiştir.

Asimetrik PPV polimerlerinin entalpileri 245,97-515,24 J/g ve entropileri 0,736-1,435 J/g °C arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, asimetrik PPV türevlerinin yapısındaki esnek alkil veya alkoksi zincir uzunlukları arttıkça entalpi ve entropi değerlerinin azaldığını göstermiştir. Asimetrik polimerlerin (**28-32**) hesaplanan DSC verileri Tablo 5.13 te verilmiştir.



Şekil 5.40 Asimetrik PPV polimerlerinin DSC grafikleri; (a) poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**), (b) poli[2-metoksi-5-bütoksi-1 4-fenilenvinilen] (**29**), (c) poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen] (**30**), (d) poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen] (**31**), (e) poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen] (**32**)

Tablo 5.13 Asimetrik polimerlerin (**28-32**) hesaplanan DSC verileri

Polimer	T_g (°C)	T_e (°C)	T_b (°C)	T_{max} (°C)	ΔH_p (J/g)	ΔS_p (J/g °C)
28	113	245	359	412	515,24	1,435
29	104	239	353	411	445,81	1,263
30	95	234	349	410	385,23	1,104
31	82	216	341	415	315,98	0,927
32	76	205	334	409	245,97	0,736

T_g = Camlı geçiş sıcaklığı; T_e = Erime sıcaklığı; T_b = Başlangıç sıcaklığı; T_{max} Maksimum pik sıcaklığı; ΔH_p = Polimer entalpisi; ΔS_p = Polimer entropisi

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Simetrik Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonunda Elde Edilen Sonuçlar

Simetrik bileşiklerin sentezinde, hidrokinon (1) bileşiğinden yola çıkarak Williamson eter senteziyle ara ürünler (2-6) elde edilmiştir. Daha sonra bu ara ürünler kullanılarak, Blanc reaksiyonuyla simetrik dialkoksi monomerler (7-11) sentezlenmiştir. Son olarak monomerlerden, modifiye edilmiş Gilch polimerizasyonu yöntemiyle hedeflenen simetrik polimerler (12-16) sentezlenmiştir. Bu tez kapsamında sentezlenen simetrik polimerlerin (12-16) kimyasal yapısı, bu polimerlerin ana zincirlerinde bulunan aromatik halkanın para pozisyonlarına aynı alkoksi grubunun (propoksi, bütoksi, pentoksi, heptoksi ve oktoksi) bağlanmasıyla tasarlanmıştır.

Ara ürünler (2-6) ve simetrik monomerlerin (7-11) kütle spektrumları (MS), bu bileşiklerin kimyasal yapılarına uyumlu sonuçlar vermiştir.

Ara ürünlerin (2-6) FT-IR spektrumlarında kimyasal yapılarında bulunan C-O-C bağına ait yeni piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Simetrik monomerlerin (7-11) FT-IR spektrumlarında, C-Br bağına ait pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Simetrik polimerlerin (12-16) FT-IR spektrumlarında ise bu çalışmadaki monomerler için karakteristik olan C-Br bağına ait pikin kaybolduğu ve alifatik alken (-HC=CH-) bağına ait yeni bir pik gözlenmiştir.

NMR spektrumları, bütün bileşiklerin kimyasal yapılarına uyumlu pikler vermiştir. Ara ürünler (2-6) için özellikle (-CH₂-O-) grubunda bulunan proton ve karbonlara ait pikler hem ¹H NMR hem de ¹³C NMR spektrumunda gözlenmiştir. Monomerler (7-11) için (-CH₂-Br-) grubuna ait proton ve karbonun pikleri de aynı şekilde

spektrumlarda ortaya çıkmıştır. Simetrik polimerlerin (12-16) ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ise vinilik proton ve karbonlara ait pikleri vermiştir.

Polimerlerde, içerdiği farklı uzunluklardaki zincirlerden dolayı, sabit bir molekül ağırlığı yerine, ortalama molekül ağırlıkları hesaplanır. Elde edilen simetrik polimerlerin (12-16) belirlenen sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ($\overline{M}_n$), 12,780-22,230, ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının ($\overline{M}_w$) 35,150–79,770 ve z-ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_z$) ise 41,300–91,020 aralığında olduğu bulunmuştur.

6.2 Simetrik Polimerlerin Filmlerinin Özellikleri ve İletkenlik Sonuçları

Simetrik dialkoksi polimer filmlerinin SEM fotoğrafları katı, düzgün ve homojen filmler ortaya çıkarmıştır. Bu sonuçlar, polimer ve çözücü molekülleri arasındaki uyumlu etkileşimlerin iyi kalitede filmler verdiğini ortaya koymuştur.

Simetrik polimerlerin (12-16) filmlerinin iletkenlikleri, polimer ana zinciri üzerinde bulunan alkoksi grubunun karbon sayısının artmasıyla önemli derecede bir artış göstermiştir.

6.3 Simetrik Bileşiklerin Optik Özellikleri ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar

Tüm ara ürünlerin (2-6) UV-Vis spektrumlarından π - π^* geçiş pikinin şiddetinin, hidrokinon (1) bileşiğinkine kıyasla arttığı görülmüştür. Sentezlenen simetrik monomerlerin (7-11) UV-Vis spektrumlarında, bu bileşiklerin sentezlendiği ilgili ara ürüne kıyasla π - π^* geçiş piki şiddetinin arttığı ve absorpsiyon dalga boyunun beklenildiği gibi daha yüksek dalga boylarına (324-328 nm) kaydığı gözlenmiştir. Simetrik polimerlerin UV-Vis spektrumlarında, absorpsiyon dalga boyunun konjuge π bağı sistemi nedeniyle daha yüksek dalga boylarına (472-488 nm) kaydığı görülmüştür.

Fotoluminesans spektrofotometresi ile yapılan incelemelerde, hidrokinona (1) göre simetrik monomerlerin (7-11) daha şiddetli bir emisyonu ve daha yüksek maksimum emisyon dalga boyuna sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca simetrik monomerlerin (7-11) kuantum verimlerinin de hidrokinona (1) göre önemli oranda artış gösterdiği bulunmuştur. Simetrik polimerlerin (12-16) fotoluminesans spektrumları, bu

polimerlerin konjuge π bağı sisteminden dolayı emisyon şiddetinin, maksimum emisyon dalga boyunun ve kuantum verimlerinin, monomerlere kıyasla önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

6.4 Sentezlenen Simetrik Polimerlerin Termal davranışları ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar

Elde edilen sonuçlara göre beklenildiği gibi polimerlerin termal kararlılığının monomerlerden daha iyi olduğu görülmüştür. Bütün bileşiklerin termogramları simetrik polimerlerin (12-16) onset bozunma sıcaklığının, simetrik monomerlere (7-11) göre daha yüksek değerler göstermiştir. Ayrıca, simetrik monomerlerin (7-11) kütle kayıpları iki basamakta gerçekleşirken, polimerlerde (12-16) tek aşamada meydana gelmiştir. Polimerlerin termogramları karşılaştırıldığında ise daha kısa yan alkoksi gruplarına sahip olan polimerlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Simetrik polimerlerin (12-16) erime sıcaklıkları, poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen] (12) ve poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen] (13) polimerleri için çok net olmamakla beraber, 304-334 °C aralığında gözlenmiştir. Simetrik polimerlerde (12-16) daha uzun alkoksi yan grubuna sahip polimerlerin daha düşük Tg değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun dışında elde edilen diğer veriler değerlendirildiğinde yapısında daha uzun esnek alkoksi grupları bulunduran simetrik polimerlerin entalpi ve entropi değerlerinin arttığı görülmüştür.

6.5 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Sentezi ve Yapı Tayininde Elde Edilen Sonuçlar

4-Metoksifenolden (17) kullanılarak Williamson eter senteziyle ara ürünler (18-22) elde edilmiştir. İkinci aşamada ara ürünlerden yola çıkılarak asimetrik monomerler (18-22) ve son aşamada bu monomerlerden Gilch polimerizasyonu yöntemiyle asimetrik PPV türevi polimerler (28-32) sentezlenmiştir. Asimetrik polimerlerin (28-32) kimyasal yapısı, aromatik halkanın para pozisyonlarından birine metoksi grubu, diğer para pozisyonuna ise farklı alkoksi grupları (propoksi, bütoksi, pentoksi, heptoksi ve oktoksi) bağlanarak tasarlanmıştır.

Alınan kütle spektrumları (MS), ticari olarak temin edilen 4-metoksifenol (**17**), elde edilen bütün asimetrik ara ürünler (**18-22**) ve asimetrik monomerlerin (**23-27**), kimyasal yapılarını doğrulamıştır.

Ara bileşiklerin (**18-22**) FT-IR spektrumlarında, 4-metoksifenol (**17**) bileşiğindeki hidroksil grubuna ait pikin kaybolduğu ve C-O-C bağına ait yeni bir pik görülmüştür. Asimetrik monomerlerin (**23-27**) FT-IR spektrumları, bu bileşiklerin yapısında bulunan C-Br bağına ait pikin varlığını göstermiştir. Asimetrik polimerlerin (**28-32**) FT-IR spektrumlarında ise bu polimerlerin alifatik alken (-HC=CH-) grubuna ait yeni bir pik gözlenmiştir.

Bütün asimetrik bileşiklerin NMR spektrumları beklenen pikleri vermiştir. Özellikle ara ürünler (**18-22**) için, başlangıç maddesinden farklı olarak, (-CH₂-O-) grubunda bulunan proton ve karbonlara ait pikler hem ¹H NMR hem de ¹³C NMR spektrumunda gözlenmiştir. Monomerler (**23-27**) için ise (-CH₂-Br-) grubuna pikler spektrumlarda ortaya çıkmıştır. Vinilik proton ve karbonlara ait piklerin, asimetrik polimerlerin (**28-32**) hem ¹H NMR hem de ¹³C NMR spektrumunda gözlenmiştir.

Sentezlenen asimetrik polimerlerin (**28-32**) belirlenen sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ($\overline{M}_n$) 10,180–16,250, ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının ($\overline{M}_w$) 33,230–65,800 ve z-ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_z$) ise 39,750–76,670 aralığında olduğu bulunmuştur.

6.6 Sentezlenen Asimetrik Polimerlerin Filmlerinin Özellikleri ve İletkenlik Sonuçları

Asimetrik polimer (**28-32**) filmlerinin SEM fotoğrafları sağlam, düzgün ve homojen filmler ortaya çıkarmıştır. Daha kısa yan alkoksi gruplarına sahip olan poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen] (**28**) ve poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen] (**29**) polimerlerinin filmlerinin diğer polimerlere göre orta kalitede film oluşturdıkları gözlenmiştir. Ayrıca polimer filmlerinde görülen bazı küçük defektler safsızlıklardan kaynaklanmış olabilir.

Asimetrik polimerlerin (**28-32**) filmlerinin iletkenlikleri, polimer ana zinciri üzerinde bulunan alkoksi grubunun karbon sayısının artmasıyla önemli derecede bir artış göstermiştir. Örnek olarak poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (**28**)

iletkenlik değeri 0,151810530 S/cm ve poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (32) iletkenlik değeri ise 0,350214778 S/cm olarak bulunmuştur.

Film oluşturma özellikleri ve iletkenlikleri karşılaştırıldığında aynı şekilde elde edilen filmler ve iletkenlik değerlerinden simetrik polimerlerin daha iyi sonuçlar verdiği anlaşılmıştır.

6.7 Sentezlenen Asimetrik Bileşiklerin Optik Özellikleri ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar

UV-Vis spektrumlarından, 4-metoksifenol (17) bileşiğinkine kıyasla tüm ara ürünlerin (18-22), π - π^* geçiş piki şiddetinin arttığı görülmüştür. Sentezlenen asimetrik monomerlerin (23-27) UV-Vis spektrumları, π - π^* geçiş piki şiddetinin arttığını ve absorpsiyon dalga boyunun beklenildiği gibi daha yüksek dalga boylarına (322-324 nm) kaydığını göstermiştir. Asimetrik polimerlerin (28-32) UV-Vis spektrumlarında, polimer zincirlerinde bulunan konjuge π bağı sistemi nedeniyle, π - π^* geçiş piki şiddetinin arttığı ve absorpsiyon dalga boyunun, daha yüksek absorpsiyon dalga boylarına (470 den 482 nm ye) kaydığı görülmüştür.

Fotoluminesans spektrofotometresi spektrumlarında, asimetrik monomerlerin (23-28), 4-metoksifenole (17) göre daha şiddetli bir emisyon ve daha yüksek maksimum emisyon dalga boyuna sahip olduğu gözlenmiştir. Asimetrik monomerlerin (23-28) kuantum verimlerinde de artış olduğu bulunmuştur. Asimetrik polimerlerin (28-32) fotoluminesans spektrumları ise bu polimerlerin emisyon şiddetinin (571 den 579 nm ye) ve kuantum verimlerinin, monomerlere kıyasla önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

Sonuç olarak 1,4-bis(brommetil)-2-metoksi-5-alkoksi benzen asimetrik monomerlerinin (23-27) 432-446 nm aralığında yoğun mavi fotoluminesans sergilediği, poli[2-metoksi-5-alkoksi-1,4-fenilenvinilen] asimetrik polimerlerinin (28-32) ise 571-579 nm aralığında yoğun yeşilimsi-sarı fotoluminesans sergilediği bulunmuştur.

Her iki polimer serisinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında, maksimum absorpsiyon dalga boylarının (λ_{max}) simetrik polimerler için 472-488 nm aralığında, asimetrik polimerler için ise 470-482 nm aralığında olduğu görülmüştür. Bu

verilerden simetrik polimerlerin maksimum absorpsiyon dalga boylarının asimetrik polimerlere göre daha yüksek dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Bunun nedeni simetrik polimerlerin ana zincirinde aynı alkoksi grubunu bulundurması olabilir.

Bu polimer serilerinin fotoluminesans spektrumları incelendiğinde, simetrik polimerler için maksimum emisyon dalga boyunun 574-586 nm, asimetrik polimerler için ise 571-579 nm aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca kuantum verimlerinin simetrik polimerler için 32-39 %, asimetrik polimerler için 31-38 % aralığında olduğu bulunmuştur. Bu verilerden simetrik polimerlerin optiksel özelliklerinin beklenildiği gibi daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

6.8 Sentezlenen Asimetrik Polimerlerin Termal davranışları ile İlgili Elde Edilen Sonuçlar

Asimetrik monomerler (23-27) ve polimerlerin (28-32) termal davranışlarının karşılaştırmaları, asimetrik polimerlerin, asimetrik monomerlerden daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, asimetrik monomerler (23-27) için kütle kayıpları geniş sıcaklık aralıklarında iki aşamada meydana gelmiştir. Bununla birlikte, asimetrik polimerler (28-32) için kütle kayıpları daha dar sıcaklık aralıklarında tek aşamada meydana gelmiştir. Asimetrik polimerlerin (28-32) termogramları karşılaştırıldığında ise daha kısa yan alkoksi gruplarına sahip olan polimerlerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Asimetrik polimerlerin (28-32) DSC grafiklerinden, bu polimerler için çok net olmayan erime sıcaklıkları 205-245 °C aralığında fark edilmiştir. Daha uzun ve esnek alkoksi yan grubuna sahip asimetrik polimerlerin daha düşük Tg değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun dışında asimetrik polimerlerinin (28-32) entalpileri 245,97-515,24 J/g ve entropileri 0,736-1,435 J/g °C arasında değişmiştir.

Termal davranışlar yönünden bakıldığında ise asimetrik polimerlerin daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle asimetrik polimerlerin alkoksi gruplarından biri olan olan metoksi grubundan dolayı simetrik polimerlere göre daha iyi termal kararlılık göstermiştir.

Bütün bu sonuçların ışığında, simetrik ve asimetrik polimerlerin optik ve fotolüminesans özellikleri ve termal kararlılıkları, elektrolüminesans cihazlar ve tıbbi tarama teknolojileri için büyük bir potansiyele işaret edebilir.

6.9 Gelecekte Yapılabilecek Çalışmalar için Öneriler

- Bu polimerlerin fotofiziksel özellikleri organik ve biyogörüntülemeye potansiyel uygulamalar için araştırılabilir.
- Bu polimerlerden üretilen filmlerin antimikrobiyal aktivite çalışmaları yapılabilir.
- Farklı çözücülerde hazırlanan polimer çözeltilerinin çözünürlük özellikleri incelenebilir.
- Elde edilen bu polimerlerin viskozite özellikleri incelenebilir.
- Ayrıca sentezlenen bu homopolimerlerin kopolimerleri sentezlenip farklı uygulama alanları için özellikleri araştırılabilir.
- Bu polimerlerin kompozitleri hazırlanıp film oluşturma ve iletkenlik özellikleri incelenebilir.
- Elde edilen bu polimerlerin mekanik özellikleri farklı testlerle araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. C., Chiang, C. K., and Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**, 549-580.
- [2] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, **347**, 539-541.
- [3] Braun, D., Heeger, A. J. (1991). Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **58(18)**, 1982-1984.
- [4] Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Santos, D. A. D., Bredas, J. L., Logdlund, M., Salaneck, W.R. (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, **397**, 121-128.
- [5] Shin, H. K., Jin, J. I. (2002). Light-emitting characteristics of conjugated polymers. *Adv. Polym. Sci.*, **158**, 194-215.
- [6] Hou, J., Yang, C., Qiao, J., Li, Y. (2005). Synthesis and photovoltaic properties of the copolymers of 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene and 2,5-thienylene-vinylene. *Synth. Met.*, **150(3)**, 297-304.
- [7] Rehahn, M. (2003). Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse. *Chemie in unserer Zeit*, **37(1)**, 18-30.
- [8] Neef, C. J., Ferraris, J. P. (2000). MEH-PPV: Improved Synthetic Procedure and Molecular Weight Control. *Macromolecules*, **33(7)**, 2311-2314.

- [9] Grimsdale, A. C., Chan, K. L., Martin, R. E., Jokisz, P. G., Holmes, A. B. (2009). Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chem. Rev.*, **109**(3), 897-1091.
- [10] Chen, Z.-K., Pan, J.-Q., Xiao, Y., Lee, N. H. S., Chua S.-J., Huang, W. (2000). Fully soluble poly(p-phenylenevinylene)s via propagation control of the polymer chain conjugated lengths. *Thin Solid Films*, **363**(1-2), 98-101.
- [11] Andersson, M. R., Yu, G., Heeger, A. J. (1997). Photoluminescence and electroluminescence of from soluble PPV-polymers. *Synth. Met.*, **85**(1-3), 1275-1276.
- [12] Mulazzi, E., Ripamonti, A., Very, J., Dulieu, B., Faulques, E., Lefrant, S. (1999). Optical properties of PPV and PPP polymers. *Synth. Met.*, **101**(1-3), 196-197.
- [13] Cacialli, F., Chuah, B. S., Kim, J.S., dos Santos, D. A., Friend, R. H., Moratti, S.C., Holmes, A. B., Bredas, J. L. (1999). A green emitting, alkoxy disubstituted poly(p-phenylene vinylene) for electroluminescent devices. *Synth. Met.*, **102**(1-3), 924-925.
- [14] Jin, Y., Song, S., Park, S. H., Park, J.-A., Kim, J., Woo, H. Y., Lee, K., Suh, H. (2008). Synthesis and properties of various PPV derivatives with phenyl substituents. *Polymer*, **49**(21), 4559-4568.
- [15] Davenas, j., Chouikia, M., Besbes, S., Ltaief, A., ben Ouada, H., Bouazizi, A., Trad, H., Majdoub, M. (2003). Influence of the molecular structure on the optical absorption and emission of PPV derivatives. *Synth. Met.*, **139**(3), 617-620.
- [16] Kim, Y., Lee, H., Jung, S., Kwon, S. (2003). Synthesis and characteristics of new poly(p-phenylenevinylene) with bulky t-octylphenoxy group. *Macromolecular Research*, **11**(3), 194-197.
- [17] Lutsen, L., Duyssens, I., Penxten, H., Vandarzande, D. (2003). Synthesis of blue light-emitting poly(p-arylene vinylene) derivate starting from new soluble polymeric precursors. *Synth. Met.*, **139**(3), 589-592.

- [18] Kim, Y-H., Lee, H-O., Lee, K-S., Kwon, S-K. (2003). Synthesis and characterization of a new PPV derivative containing a sterically hindered 2,5-dimethylphenyl group. *Macromolecular Research*, **11(6)**, 471-475.
- [19] Santos, L. F., Faria, R. C., Gaffo, L., Carvalho, L. M., Faria, R. M., Gonçalves, D. (2007). Optical, electrochemical and electrogravimetric behavior of poly(1-methoxy-4-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) (MEH-PPV) films. *Electrochimica Acta*, **52(13)**, 4299–4304.
- [20] Lee, J., Hwang, D. (2008). Polymer light-emitting diode using a new trialkoxyalkyl substituted PPV derivative. *Synth. Met.* **158(7)**, 273-277.
- [21] Jin, Y., Song, Park, S. H., Park, J., Kim, J., Woo, H. Y., Lee, K., Suh, H. (2008). Synthesis and properties of various PPV derivates with phenyl substituents. *Polymer*, **49(21)**, 4559-4568.
- [22] Lee, D. W., Kwon, K-Y., Jin, J-I., Park, Y., Kim, Y-R., and Hwang, I-W. (2001). Luminescence Properties of Structurally Modified PPVs: PPV Derivatives Bearing 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole Pendants. *Chem. Mater.*, **13(2)**, 565-574.
- [23] Massuyeau, F., Faulques, E., Lefrant, S., Majdoup, M., Gheidra, M., Alimi, K., Wery, J. (2011). Photoluminescence properties of new PPV derivates. *Journal of Luminescence*, **131(7)**, 1541-1544.
- [24] Chen, J., Hsu, C. (2013). Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) (DP-PPV) deivates: Synthesis, properties, and their applications in polymer light-emitting diodes. *Polymer*, **54(16)**, 4045-4058.
- [25] Gilch, H. G., Wheelwright, W. L. (1966). Polymerization of α -halogenated *p*-xylenes with base, *J. Polym. Sci. Part A-1 : Polym. Chem.*, **4(6)**, 1337-1349.
- [26] Hontis, L., Vrindts, V., Lutsen, L., Vanderzande, D., Gelan, J. (2001). The gilch polymerisation towards OC₁C₁₀ –PPV : indicatons for a radical mechanism. *Polymer*, **42(13)**, 5793-5796.
- [27] Schwalm, T., Wiesecke, J., Immel, S., Rehahn, M. (2007). Toward controlled gilch synthesis of poly(p-phenylenevinylenes) : anionic vs radical chain

- propagation, a mechanistic reinvestigation. *Macromolecules*, **40**(25), 8842-8854.
- [28] Becker, H., Spreitzer, H., Ibrom, K., Kreuder, W. (1999). New insights into the microstructure of Gilch-polymerized PPVs. *Macromolecules*, **32**(15), 4925-4932.
- [29] Hager, T., Mustapha, M., Joël, D. (2006). Soluble PPVs with few structural defects: synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering : C*, **26**(2-3), 334–339.
- [30] Hong, S. Y., Marnick, D. S. (1992). Understanding the conformational stability and electronic structures of modified polymers based on polythiophene. *Macromolecules*, **25**(18), 4652–4657.
- [31] Kundu, K., Giri, D. (1996). Evolution of the electronic structure of cyclic polythiophene upon bipolaron doping. *Am. Inst. Phys.*, **105**(24), 11075–11080.
- [32] Saçak, M. (2004). *Polimer Kimyası*. Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- [33] Leem, D-S., Park, H-D., Kang, J-W., Lee, J-H., Kim, J.W., Kim, J-J. (2007). Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer. *Appl. Phys. Lett.*, **91**(1), 011113.
- [34] Carrard, M., Goncalves-Conto, S., Si-Ahmed, L., Ades, D., Siove, A. (1999). Improved stability of interfaces in organic light emitting diodes with high Tg materials and self-assembled monolayer. *Thin Solid Films*, **352**(1-2), 189-194.
- [35] Panatarani, C., Lenggoro, I. W., Itoh, N., Yoden, H., Okuyama, K. (2005). Polymer-supported solution synthesis of blue luminescent BaMgAl 10O 17:Eu 2+ particles. *Materials Science and Engineering : B*, **122**(3), 188-195.
- [36] Schrieffer, J. R. (2004). Novel quantum numbers in condensed matter physic. *Current Applied Physics*, **4**(5), 465-472.
- [37] Fahlman, M., Salaneck, W. R. (2002). Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. *Surface Science*, **500**(1-3), 904-922.
- [38] Freund, M. S., Deore, B. (2007). Self-doped conducting polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(42), 7922-7922.

- [39] Schmidt, C. E., Guimard, N. K., Gomez, N. (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Journal of Progress in Polymer Science*, **32(8-9)**, 876–921.
- [40] Cowie, J. M. G. (1991). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Second Edition. Chapman and Hall: New York, USA.
- [41] Mazeikene, R., Malinauskas, A. (2000). Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *Euro. Polym. J.*, **36(7)**, 1347-1353.
- [42] Chandrasekhar, P. (1999). *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. Kluwer academic publishers, Boston.
- [43] Bredas, J. L., Silbey, R. (1991). *Conjugated Polymers*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- [44] Le, T-H., Kim, Y., Yoon, H. (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, **9(4)**, 150-157.
- [45] Gorman, C. B., Grubbs, H. R. (1991). Conjugated Polymers: The Interplay Between Synthesis, Structure and Properties. *Conjugated Polymers*, 1-48.
- [46] Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. (1992). Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states. *Physical Review B*, **45**, 4190-4202.
- [47] Toshima, N., Hara, S. (1995). Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.*, **20(1)**, 155-183.
- [48] Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., Teasdale, P. R. (2008). *Conductive electroactive polymers*. 3.nd edition. CRC Press, Boca Raton.
- [49] Wessling, R. A., Zimmermann, R. G. (1968). US Patent no. 3, 401, 152.
- [50] Van Severen, I., Motmans, F., Lutsen, L., Cleij, T. J., Vanderzande, D. (2005). Poly(p-phenylene vinylene derivatives with ester and carboxyfunctionalized substituents: a versatile platform towards polar functionalized conjugated polymers. *Polymer*, **46(15)**, 5446-5475.

- [51] Staring, E. G. J., Demandt, R. C. J. E., Braun, D., Rikken, G. L. J., Kessener, Y. A. R. R., Venhuizen, A. H. J., van Knippenberg, M. M. F., Bouwmans, M. (1995). Electroluminescence and photoluminescence efficiency of poly(p-phenylene vinylene) derivatives. *Synthetic Methods*, **71(1-3)**, 2179-2180.
- [52] Trad, H. Ltaief, A., Majdoub, M., Bouazizi, A., Davenas, J. (2006). Effect of the side chain length on the optical and electrical properties of soluble PPV derivatives. *Materials Science and Engineering : C*, **26(2-3)**, 340-343.
- [53] Chen, S.-H., Su, A.-C., Huang, Y.-F., Su, C.-H., Peng, G.-Y., Chen, S.-A. (2002). Supramolecular aggregation in bulk poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene). *Macromolecules*, **35(11)**, 4229-4232.
- [54] Mar, P. C., Crayston, J., Halim M., Samuel, I. D. W. (1999). Synthesis and characterisation of partially-conjugated 2,5-dialkoxy-p-phenylenevinylene lightemitting polymers. *Synthetic Metals*, **102(1-3)**, 1081-1082.
- [55] Jin, Y., Kim, J., Lee, S., Kim, J. Y., Park, S. H., Lee, K., Suh, H. (2004). Novel electroluminescent polymers with fluoro groups in vinylene units. *Macromolecules*, **37(18)**, 6711-6715.
- [56] Courric, S., Tran, V. H. (1998). The electromagnetic properties of poly(p-phenylene-vinylene) derivatives. *Polymer*, **39(12)**, 2399-2408.
- [57] Liang, J. J., Hsu, J. H., Lim, T. S., White, J. D. (2010). Photophysics of single PPV derivative polymers. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **57(3B)**, 478-489.
- [58] Cury, L. A., Ladeira, L. O., Righi, A. (2003). Large blue shift in the absorption spectra of BEH-PPV films containing gold nanoparticles. *Synth. Met.*, **139(2)**, 283-286.
- [59] Gedelian, C. A., Ten Eyck, G. A., Lu, T. M. (2007). Onset of thermal degradation in poly (p-phenylene vinylene) films deposited by chemical vapor deposition. *Synth. Met.*, **157(1)**, 48-52.

- [60] Togawa, S., Shintani, R. (2022). Synthesis of Poly(arylenevinylene)s by Rhodium-Catalyzed Stitching Polymerization/Alkene Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **144**(40), 18545–18551.
- [61] Haque, T., Nomura, K. (2017). ADMET Polymerization: Greener Method for Synthesis of End-Functionalized Poly(Arylene Vinylene)s. *Green and Sustainable Chemistry*, **7**(1), 1-19.
- [62] Bao, Z., Chen, Y., Cai, R., Yu, L. (1993). Conjugated liquid crystalline polymers-soluble and fusible PPV by the Heck coupling reaction. *Macromolecules*, **26**(20), 5281-5286.
- [63] Koch, F., Heitz, W. (1997). Soluble poly(1,4-phenylenevinylene)s and poly(1,4-phenyleneethynylene)s via suzuki coupling. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**(5), 1531-1544.
- [64] Katayama, H., Nagao, M., Nishimura, T., Matsui, Y., Umeda, K., Akamatsu, K., Tsuruoka, T., Nawafune, H., Ozawa, F. (2005). Stereocontrolled synthesis and optical properties of all-cis poly(phenylene vinylenes) (PPVs): a method for direct patterning of PPVs. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(12), 4350-4353.
- [65] Katayama, H., Nagao, M., Nishimura, T., Matsui, Y., Fukuse, Y., Wakioka, M., Ozawa, F. (2006). Stereocontrolled Synthesis and Characterization of cis-Poly(arylenevinylene)s. *Macromolecules*, **39**(6), 2039-2048.
- [66] Yu, C. Y., Kingsley, J. W., Lidzey, D. G., Turner, M. L. (2009). Phenylenevinylene block copolymers via ring-opening metathesis polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**(22), 1889-1892.
- [67] Conticello, V. P., Gin, D. L., Grubbs, R. H. (1992). Ring-opening metathesis polymerization of substituted bicyclo[2.2.2]octadienes: a new precursor route to poly(1,4-phenylenevinylene). *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(24), 9708-9710.
- [68] Weychardt, H., Plenio, H. (2008). Acyclic diene metathesis polymerization of divinylarenes and divinylferrocenes with Grubbs-type olefin metathesis catalysts. *Organometallics*, **27**(7), 1479-1485.

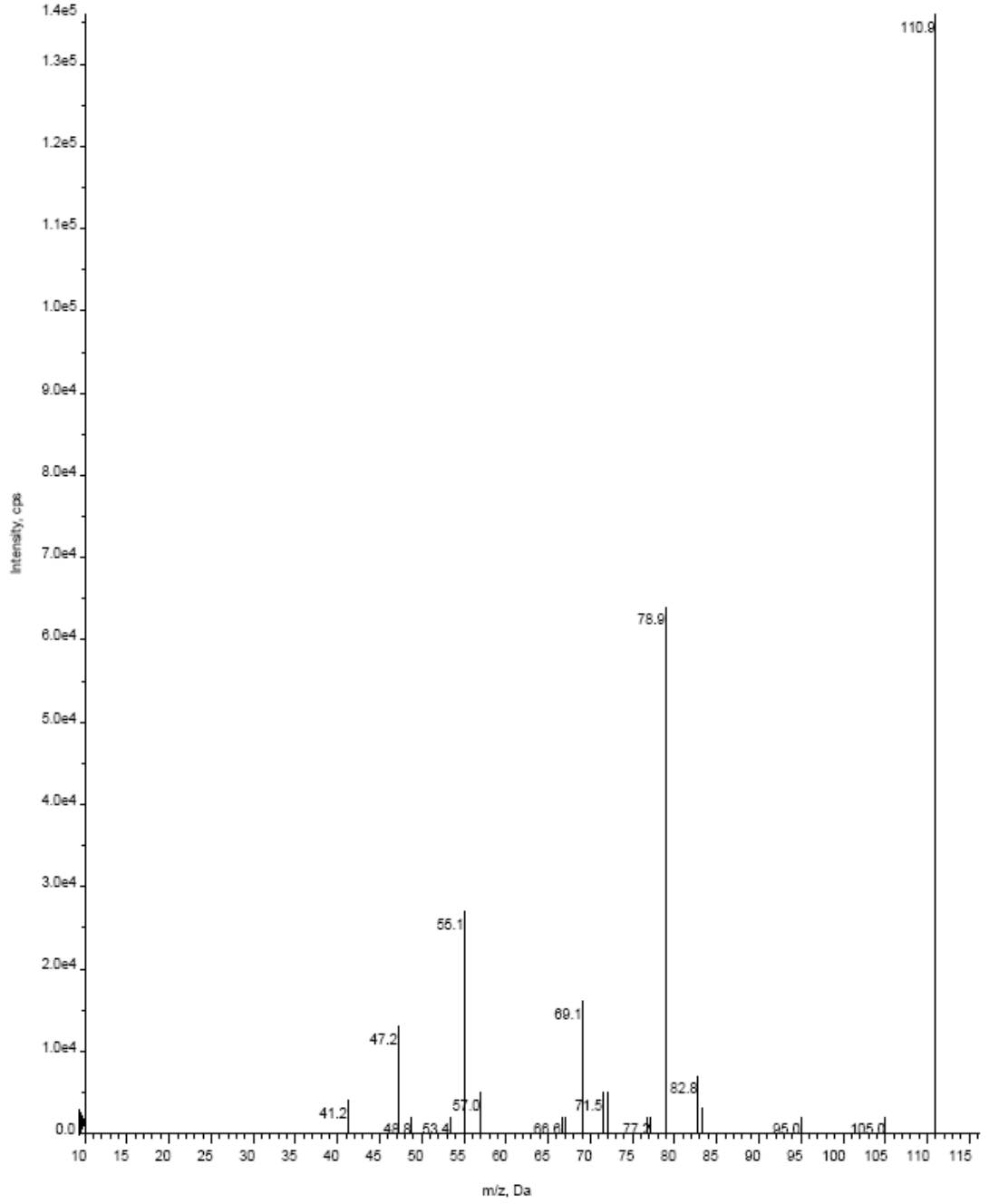
- [69] Krebs, F. C., Nyberg, R. B., Jørgensen, M. (2004). Influence of residual catalyst on the properties of conjugated polyphenylenevinylene materials: palladium nanoparticles and poor electrical performance. *Chem. Mater.*, **16**(7), 1313-1318.
- [70] Wessling, R. A. (1985). The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **72**(1), 55-56.
- [71] Roex, H., Adriaenssens, P., Vanderzande, D., Gelan, J. (2003). Identification and quantification of polymerization defects in ^{13}C -labeled sulfinyl and Gilch $\text{OC}_{10}\text{-PPV}$ by NMR spectroscopy. *Macromolecules*, **36**(15), 5613-5622.
- [72] Vanderzande, D. J., Issaris, A. C., Van Der Borgh, M. J., van Breemen, A. J., de Kok, M. M., Gelan, J. M. (1997). A general approach to precursors for poly(arylene vinylene) derivatives: mechanism, scope and modifications. *Macromol. Symp.*, **125**(1), 189-203.
- [73] Hilberer, A., Brouwer, H. J., van der Scheer, B. J., Wildeman, J., Hadziioannou, G. (1995). Synthesis and characterization of a new efficient blue-light-emitting copolymer. *Macromolecules*, **28**(13), 4525-4529.
- [74] Greiner, A., Heitz, W. (1988). New synthetic approach to poly(1,4-phenylenevinylene) and its derivatives by palladium catalyzed arylation of ethylene. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**(8), 581-588.
- [75] Thorn-Csányi, E., Pflug, K. P. (1994). Synthesis of oligo- and poly(1,4-phenylenevinylene) by metathetic polycondensation of 1,4-divinylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis*, **90**(1-2), 69-74.
- [76] Machado, J. M., Karasz, F. E., Kovar, R. F., Burnett, J. M., Druy, M. A (1989). A continuous process for preparing highly conducting, uniaxially oriented poly(phenylene vinylene) film. *New Polym. Mater.*, **1**(3), 189-207.
- [77] Van Breemen, A. J. J. M., Issaris, A. C. J., de Kok, M. M., Van Der Borgh, M. J. A. N., Adriaenssens, P. J., Gelan, J. M. J. V., Vanderzande, D. J. M. (1999). Optimization of the Polymerization Process of Sulfinyl Precursor Polymers toward Poly(p-phenylenevinylene). *Macromolecules*, **32**(18), 5728-5735.

- [78] Adriaenssens, P., Van Der Borght, M., Hontis, L., Issaris, A., van Breemen, A., de Kok, M., Vanderzande, D. J., Gelan, J. (2000). Synthesis of electron-rich versus electron-poor poly[1,4-phenylene]-[1-(n-alkylsulfinyl)ethylene]s via the sulfinyl precursor route in different organic solvents. *Polymer*, **41**(19), 7003-7009.
- [79] Tang, C. W., VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913-915.
- [80] Pistor, P., Chu, V., Prazeres, D. M. F., Conde, J. P., (2007). pH sensitive photoconductor based on poly(p-phenylene vinylene). *Sensors and Actuators B: Chemical*, **123**(1), 153-157.
- [81] Babudri, F., Farinola, G. M., Giancane, S., Naso, F., Rella, R., Scarpa, A., Valli, L. (2002). Deposition and application in gas sensors of thin films of a bridged chain dialkoxy PPV derivative. *Materials Science and Engineering: C*, **22**(1), 445-448.
- [82] Peres, L. O., Gruber, J. (2007). The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Materials Science and Engineering: C*, **27**(1), 67-69.
- [83] Zhang, W., Huang, Z., Yan, E., Wang, C., Xin, Y., Zhao, Q., Tong, Y. (2007). Preparation of poly (p-phenylene vinylene) nanofibers by electrospinning. *Materials Science and Engineering: A*, **443**(1-2), 292-295.
- [84] Williamson, A. (1850). Theory of aetherification. *Philosophical Magazine*, **37**(251), 350-356.
- [85] Fuson, R. C., McKeever, C. H. (2004). Chloromethylation of aromatic compounds. *Organic Reactions*, **1**, 63-90.
- [86] Guilbault, G. G. (1990). *Practical Fluorescence*. 2nd Edition. Marcel Dekker, New York.
- [87] Gilbert, A., Bagott, J. (1991). *Essentials of Molecular Photochemistry*. CRC Press, Boca Raton Inc., Florida.

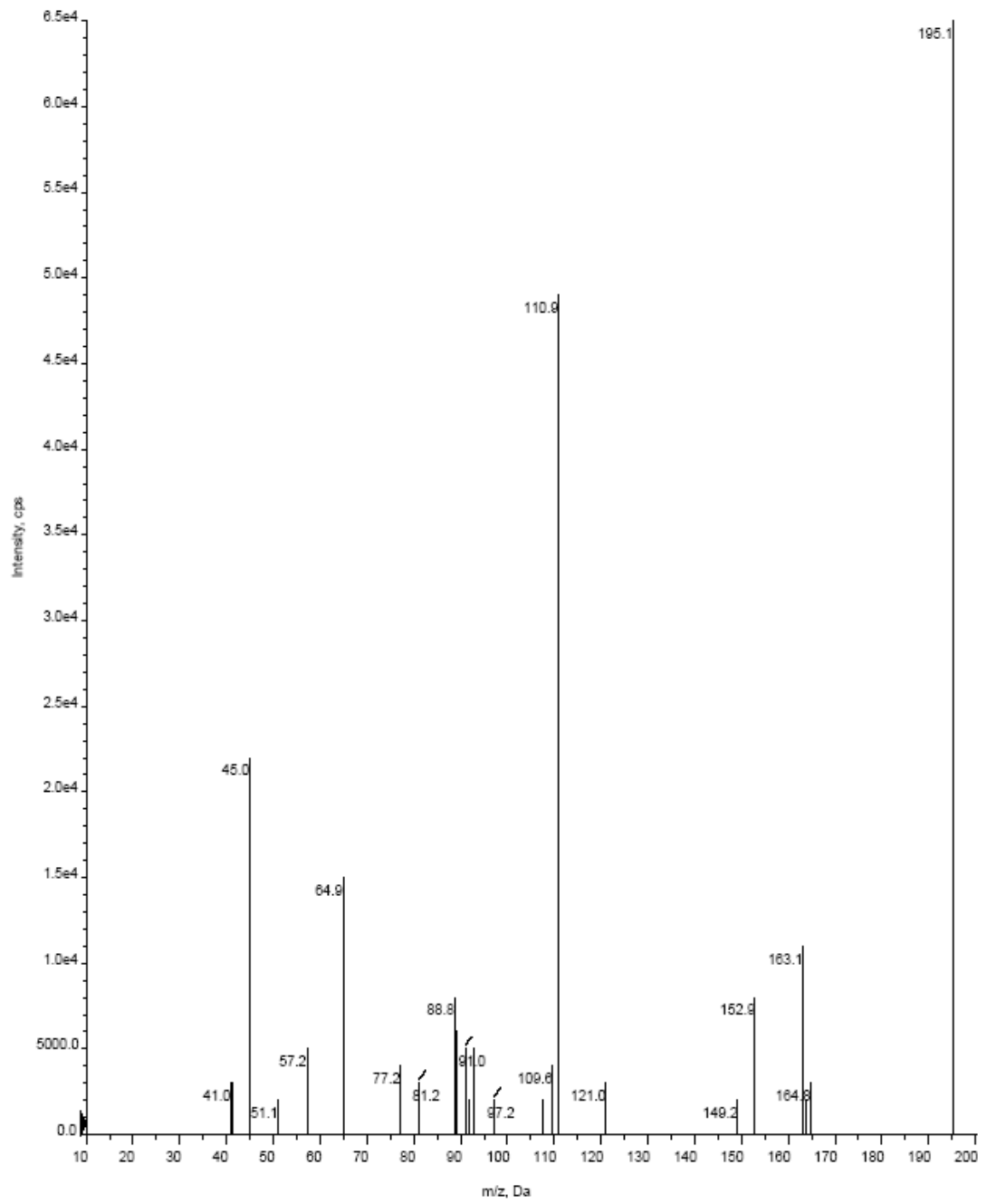
- [88] Smits, F. M. (1958). Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *The Bell System Technical Journal*, **37(3)**, 711-718.
- [89] Ko, S. W., Jung, B-J., Cho, N. S., Shim, H-K. (2002). Synthesis and characterization of new orange-red Light-emitting PPV derivatives with bulky cyclohexyl groups. *Bull Korean Chem. Soc.*, **23(9)**, 1235-1240.
- [90] Piatkowski, P., Gadomski, W., Przybylski, P., Ratajska-Gadomska, B. (2010). Synthesis and optical properties of two new PPV derivatives embedded on the surface of PbS nanocrystals. *J Photochem Photobiol A: Chem.* **215(1)**, 69-75.
- [91] Junfeng, Q., Zhuhuan, Y., Hongcai, W. (2013). Synthesis and characterization of novel PPV derivatives. *Adv. Polym. Tech.*, **32(S1)**, E603–E611.
- [92] Varfolomeev, M. A., Abaidullina, D. I., Gainutdinova, A. Z., Solomonov, B. N. (2010). FTIR study of H-bonds cooperativity in complexes of 1,2-dihydroxybenzene with proton acceptors in aprotic solvents: Influence of the intramolecular hydrogen bond. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **77(5)**, 965-972.
- [93] Krishnakumar, V., Manohar, S., Nagalakshmi, R. (2008). Crystal growth and characterization of N-hydroxyphthalimide (C₈H₅NO₃) crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71(1)**, 110-115.
- [94] Bellamy, L. J. (1975). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, London.
- [95] Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristics group frequencies*. Third edition. Wiley, New York.
- [96] Varsanyi, G. (1969). *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. Academic Press, New York.
- [97] Silverstein, M., Bassler, G. C., Morrill, C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York.
- [98] Sathyanarayana, D .N. (2004). *Vibrational spectroscopy theory and application*. First edition. New Age International publishers, New Delhi.

- [99] Ramalingam, S., Periandy, S., Mohan, S. (2010). Vibrational spectroscopy (FTIR and FTRaman) investigation using ab initio (HF) and DFT (B3LYP and B3PW91) analysis on the structure of 2-amino pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **77(1)**, 73-81.
- [100] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. (2008). *Introduction to Spectroscopy*. 4th Edition. Brooks/Cole, Belmont, CA, USA.
- [101] Ahlskog, M., Reghu, M. A, Noguchi, T., Ohnishi, T. (1997). Doping and conductivity studies on poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic Metals*, **89(1)**, 11-15.
- [102] Oguma, J., Akagi, K., Shirakawa, H. (1999). Synthesis and properties of liquid crystalline poly(p-phenylene) and poly(p-phenylenevinylene) derivatives. *Synthetic Metals*, **101(1-3)**, 86-87.
- [103] Samrana, K., Vazid, A., Zulfequara, M., Mazharul Haq, M., Husain, M. (2007). Electrical transport properties of poly[2-methoxy-5-(20-ethyl hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] thin films doped with acridine orange dye. *Physica B: Condensed Matter*, **393(1-2)**, 310-315.
- [104] Lee, C. E., Lee, C. H., Yoon, K. H., Jin, J.-I. (1995). NMR study of the PPV conducting polymers. *Synthetic Metals*, **69(1-3)**, 427-428.
- [105] Aziz, D. M., Hassan, S. A., Mamand, D. M., Qurbani, K. (2023). New azo-azomethine derivatives: Synthesis, characterization, computational, solvatochromic UV–Vis absorption and antibacterial studies. *Journal of Molecular Structure*, **1284**, 135451.
- [106] Paul, M. Kr., Singh, Y. D., Singh, N. B., Sarkar, U. (2015). Emissive bis-salicylaldiminato Schiff base ligands and their zinc(II) complexes: Synthesis, photophysical properties, mesomorphism and DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, **1081**, 316-328.

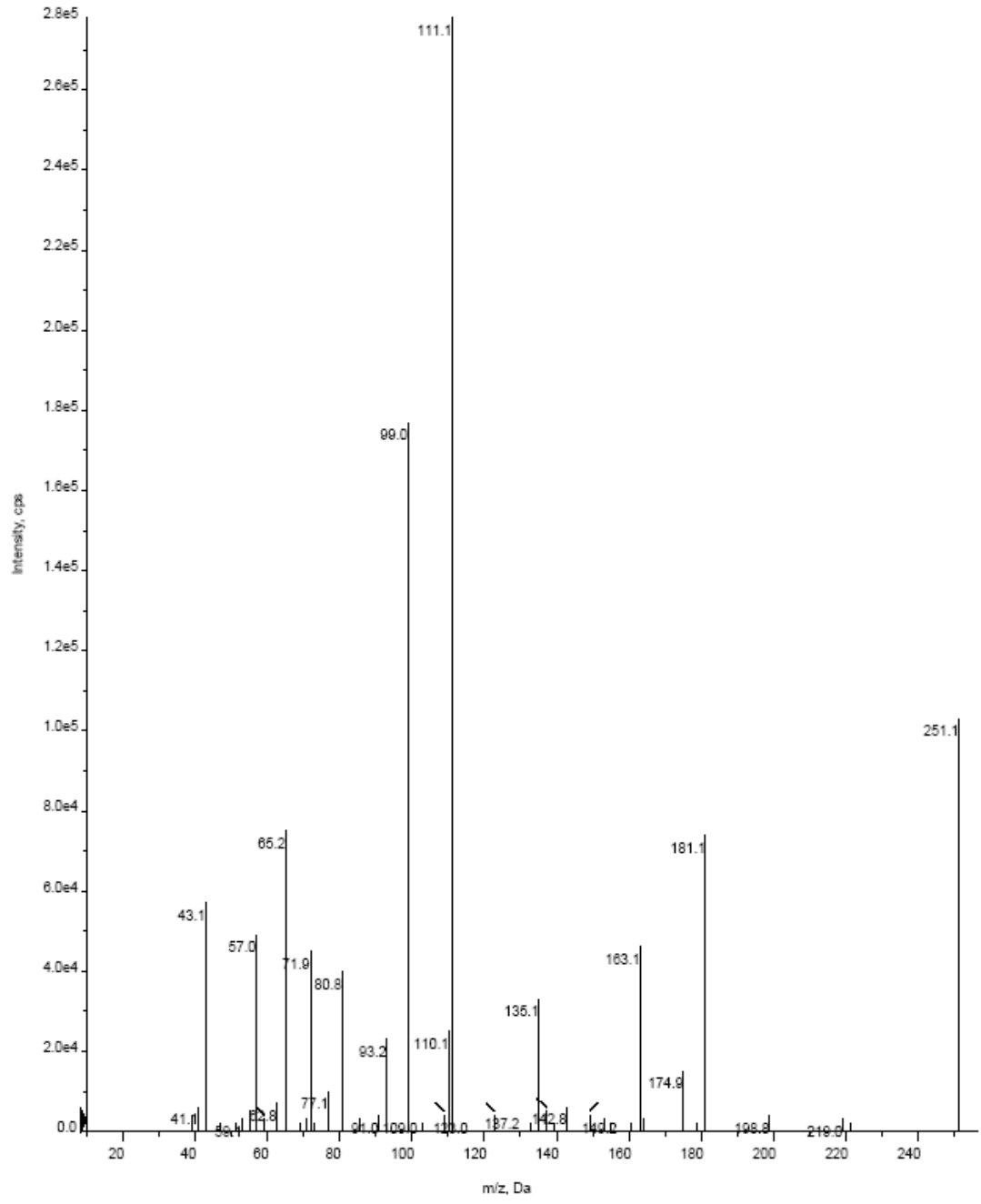
EKLER



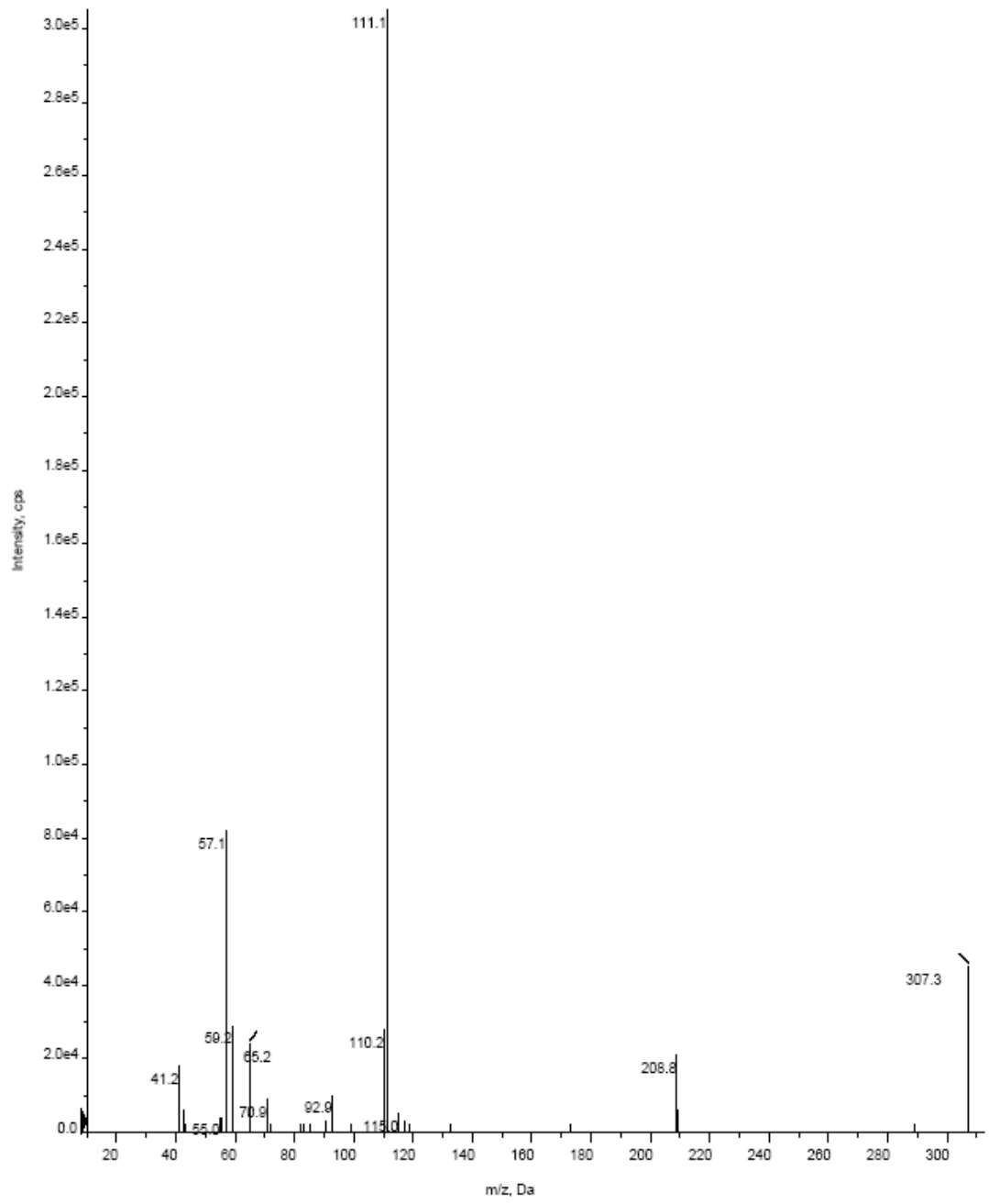
Ek 1 Hidrokinoun (1) kütle spektrumu



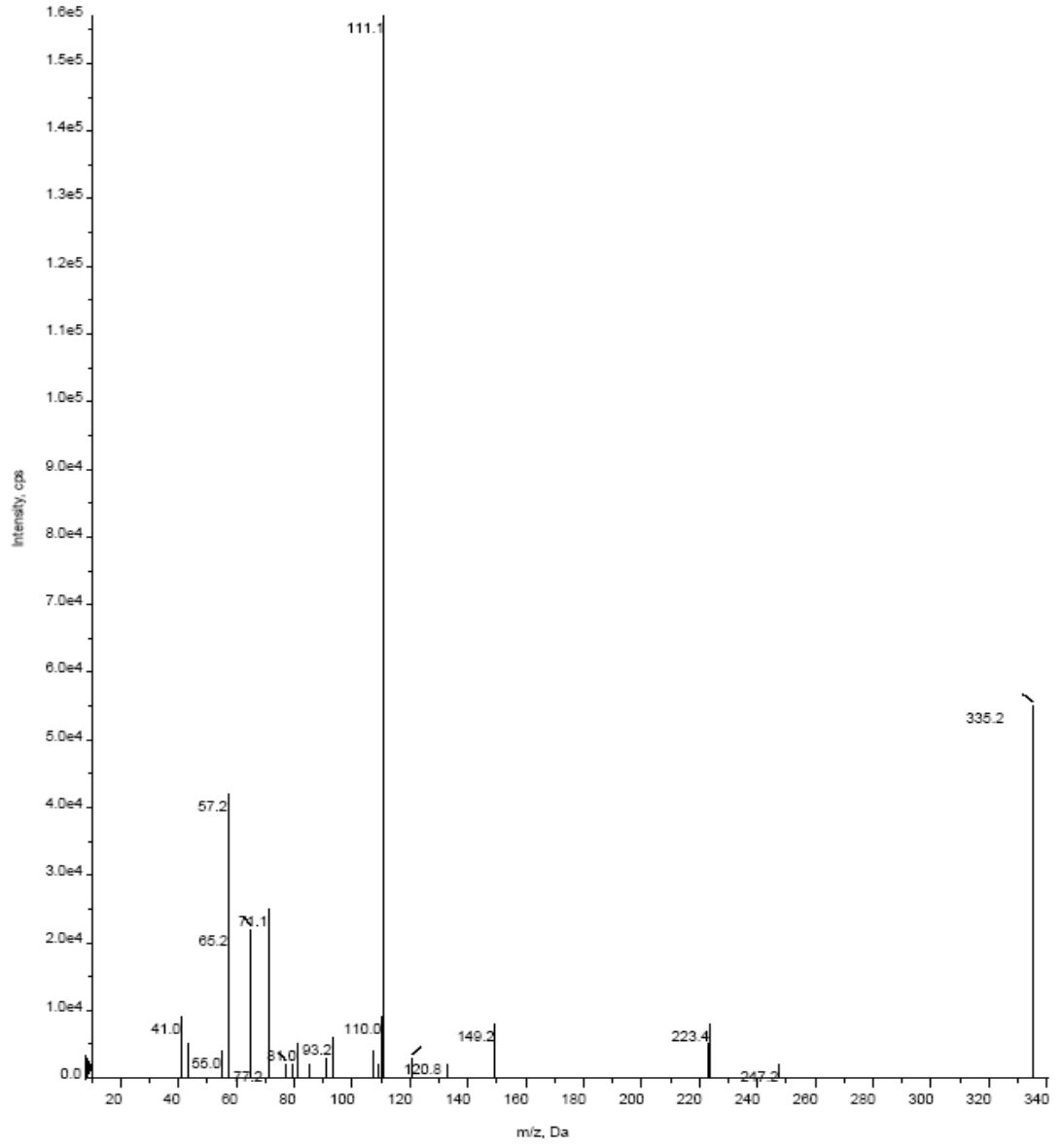
Ek 2 1,4-Bis(propoksi)benzen'in (2) kütle spektrumu



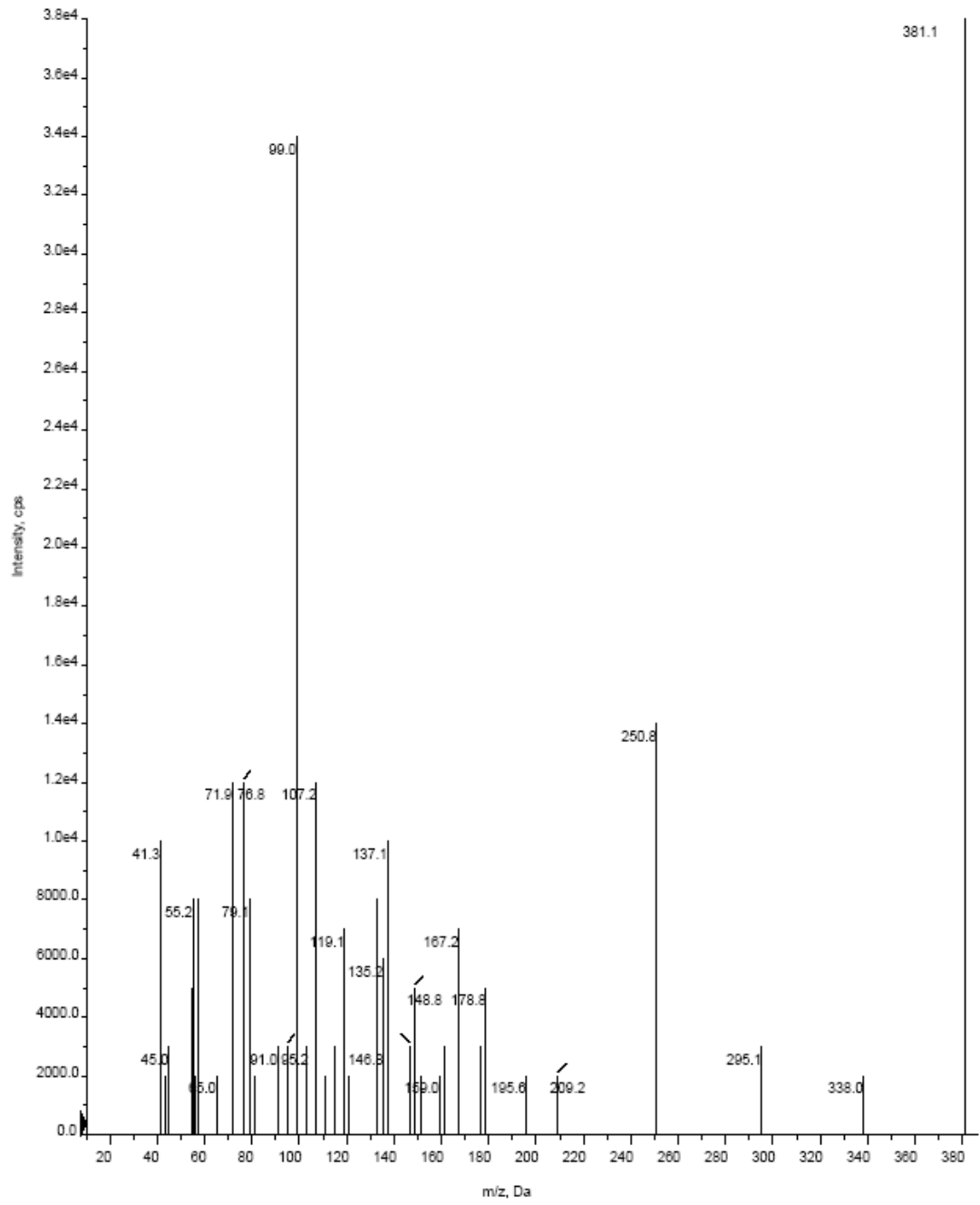
Ek 3 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in (4) kütle spektrumu



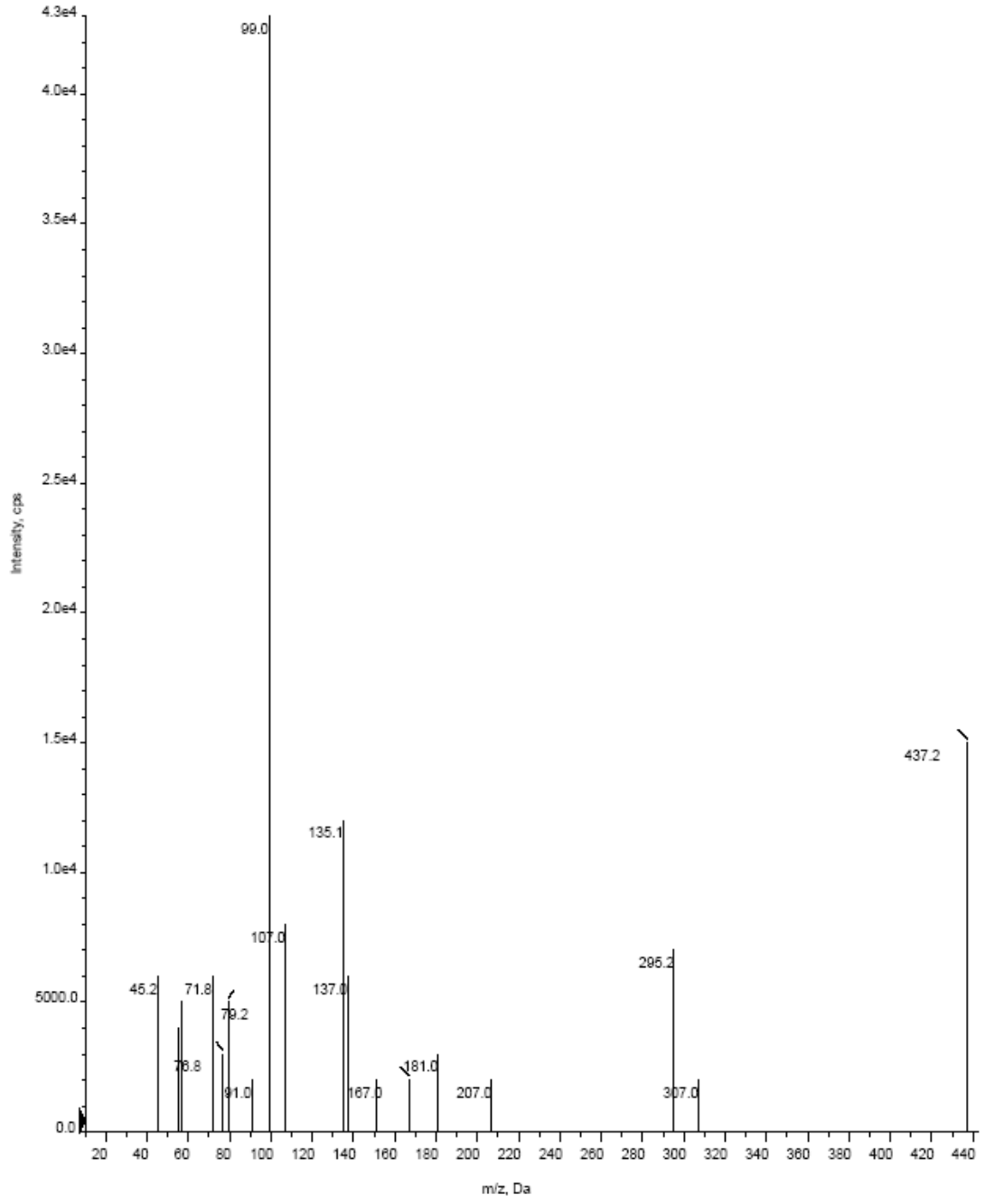
Ek 4 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in (5) kütle spektrumu



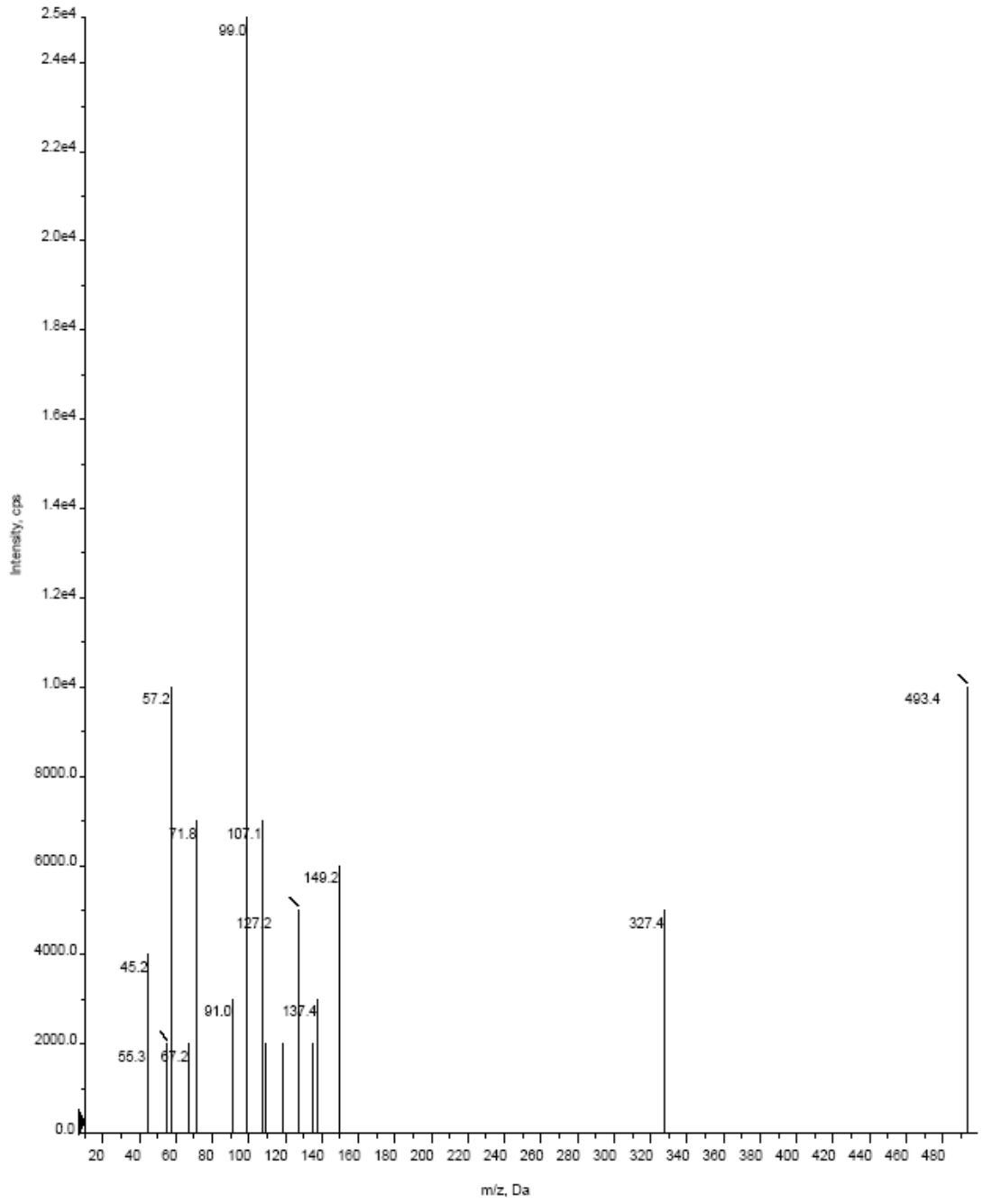
Ek 5 1,4-Bis(oktoksi)benzen'in (6) kütle spektrumu



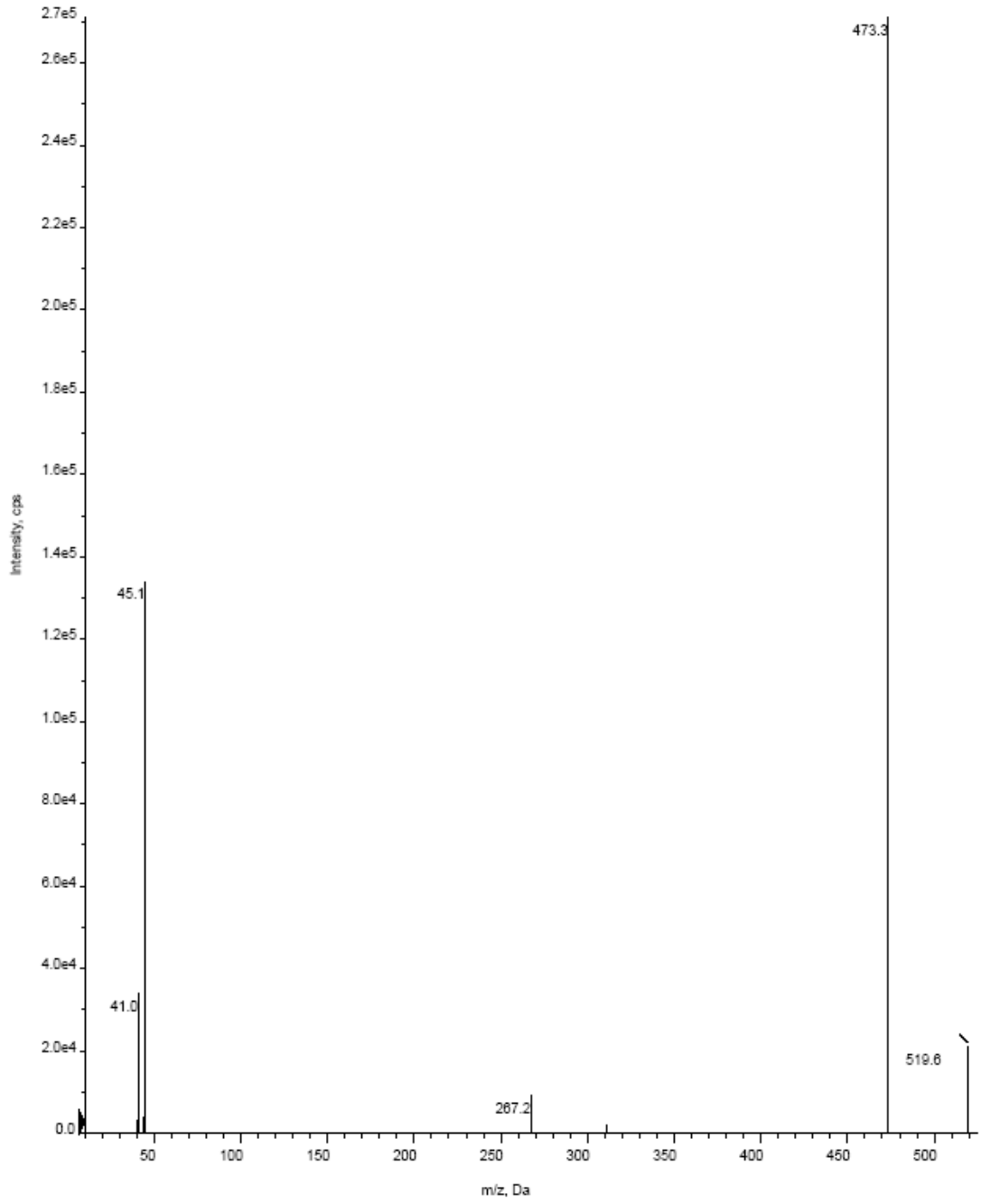
Ek 6 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) kütle spektrumu



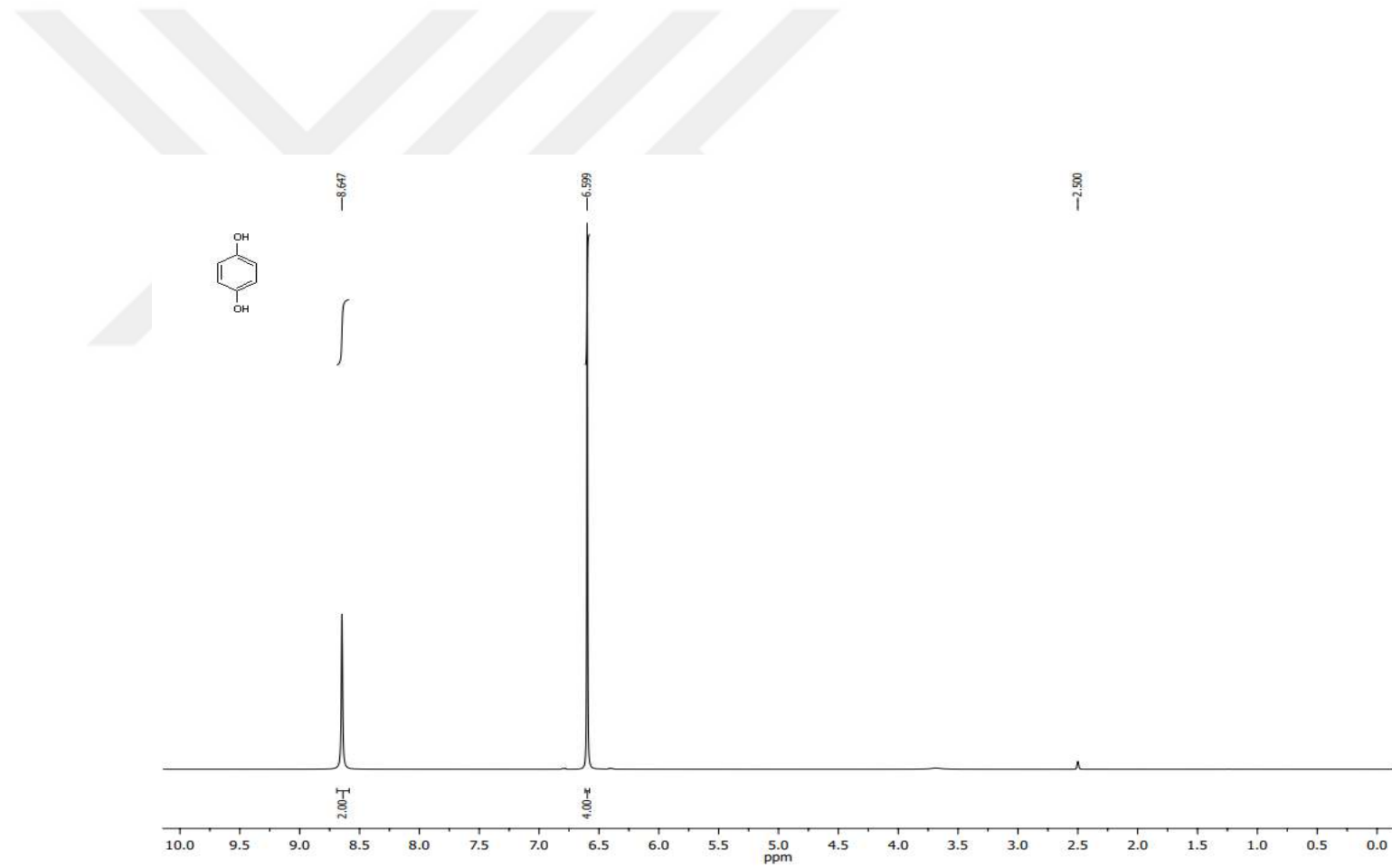
Ek 7 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in (**9**) kütle spektrumu



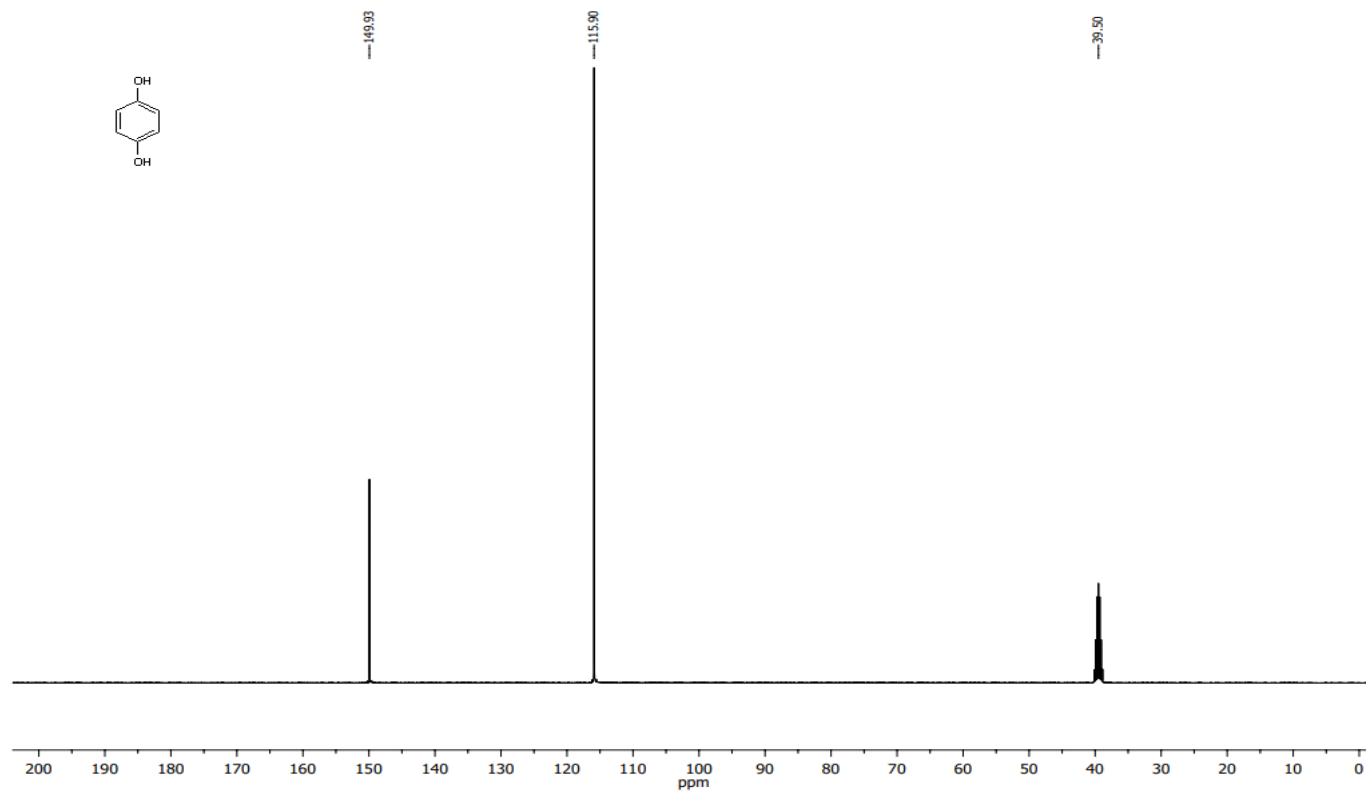
Ek 8 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (**10**) kütle spektrumu



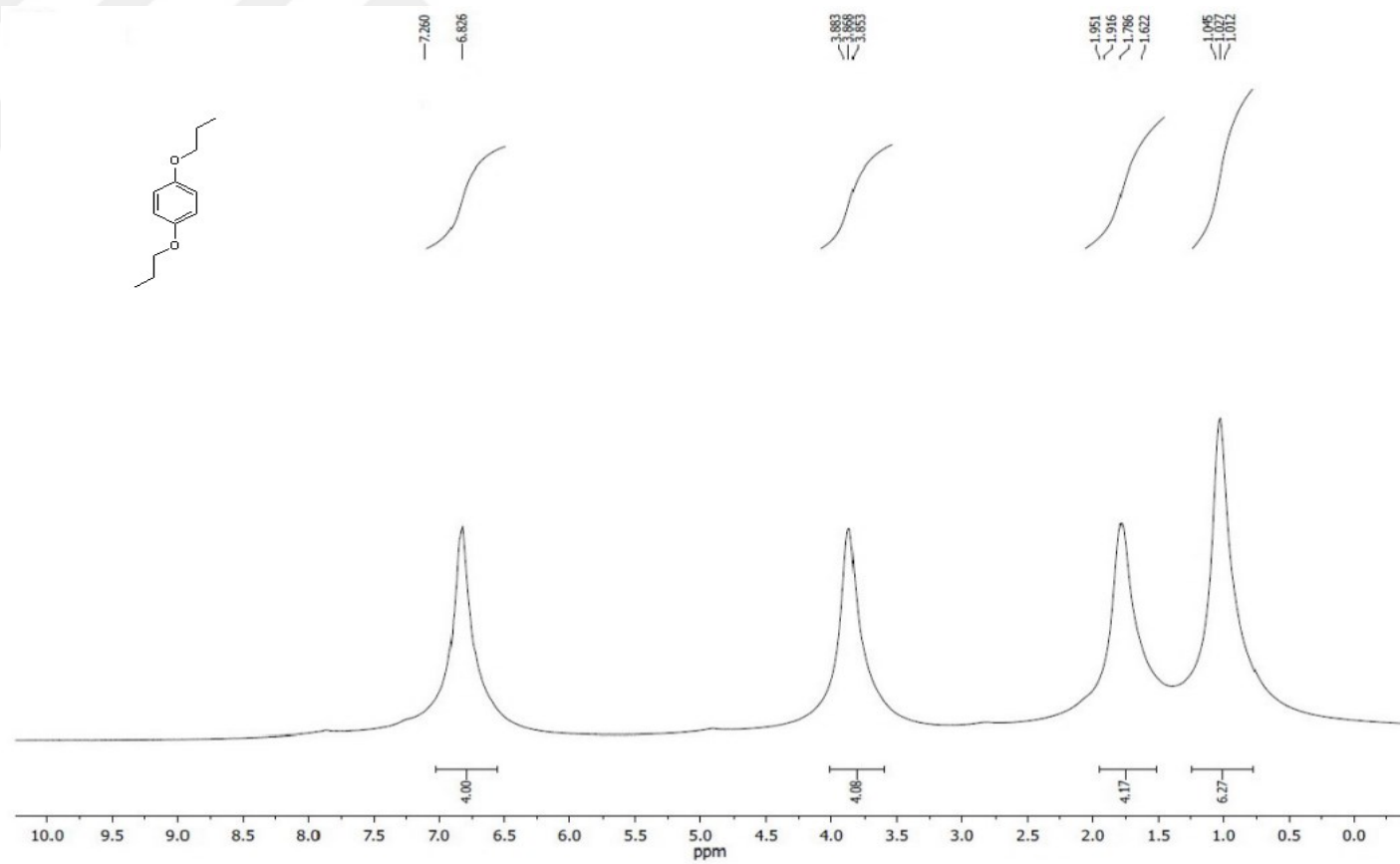
Ek 9 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(oktoksi)benzen'in (**11**) kütle spektrumu



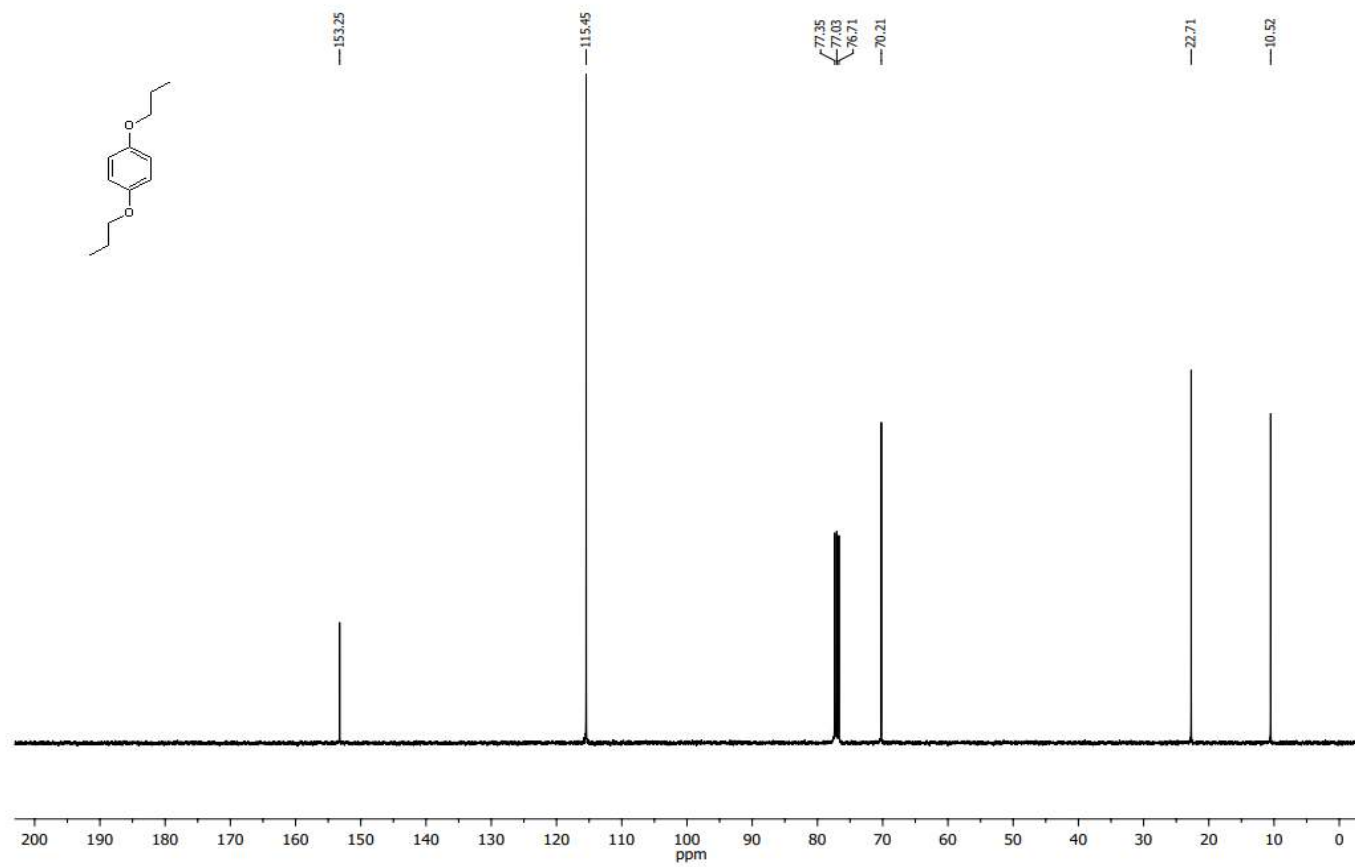
Ek 10 Hidrokinonun (1) ^1H NMR spektrumu



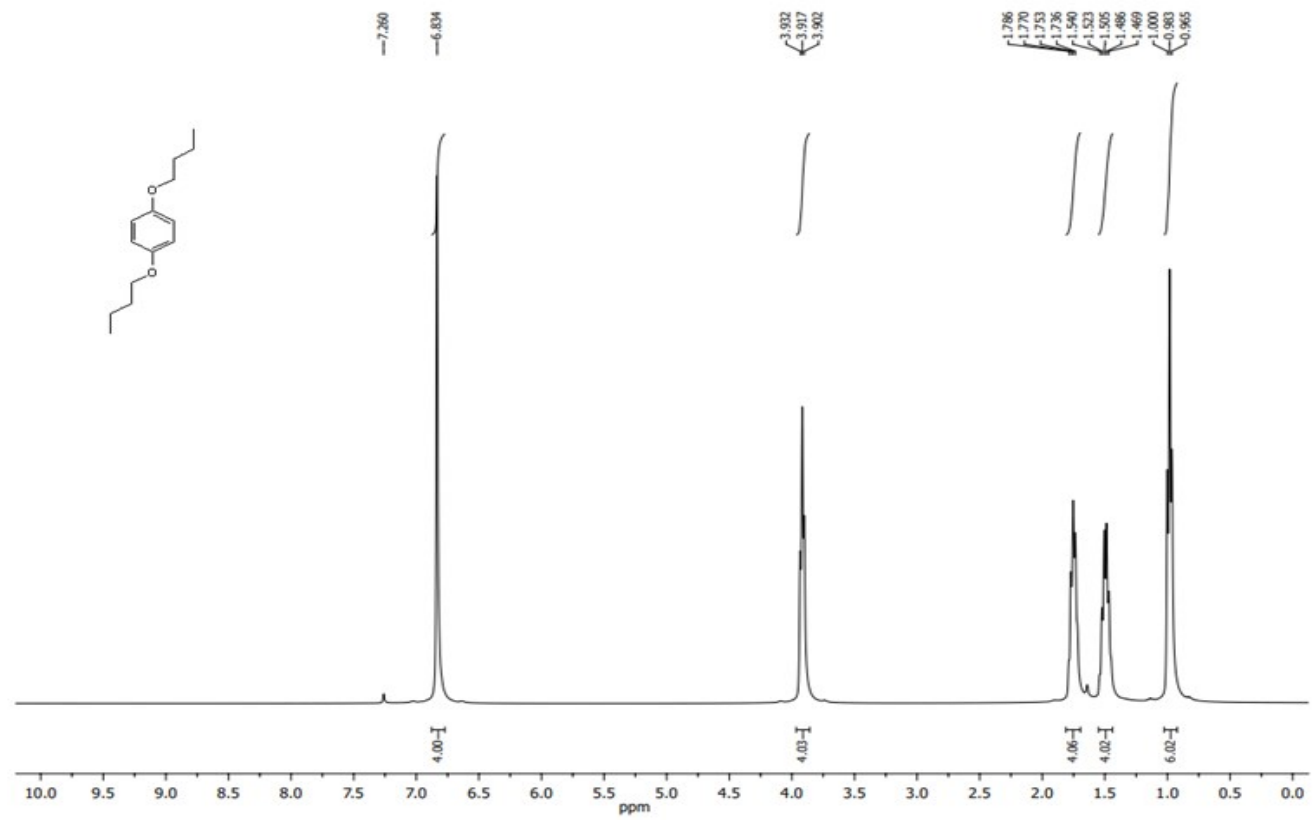
Ek 11 Hidrokinonun (1) ^{13}C NMR spektrumu



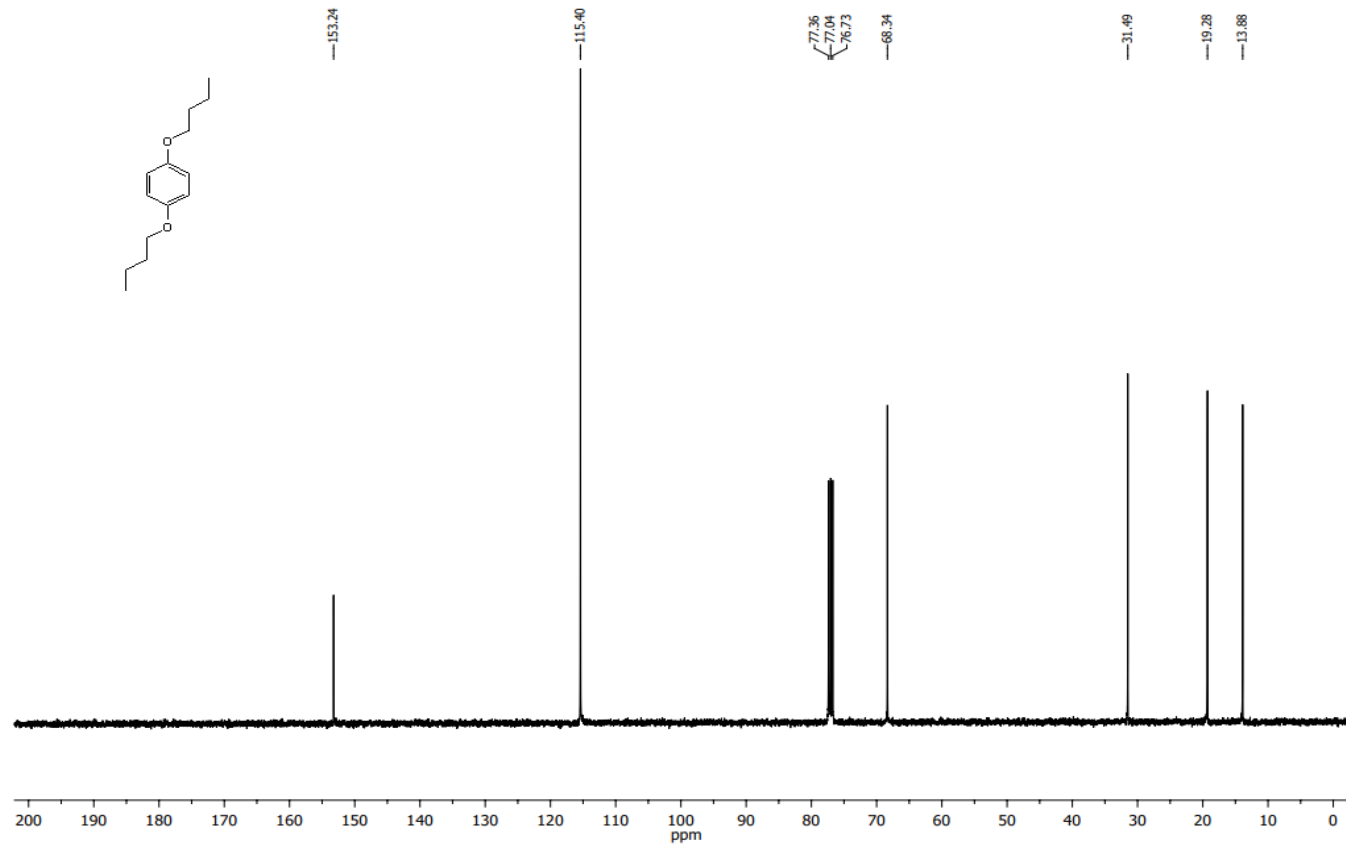
Ek 12 1,4-Bis(propoksi)benzen'in (2) ¹H NMR spektrumu



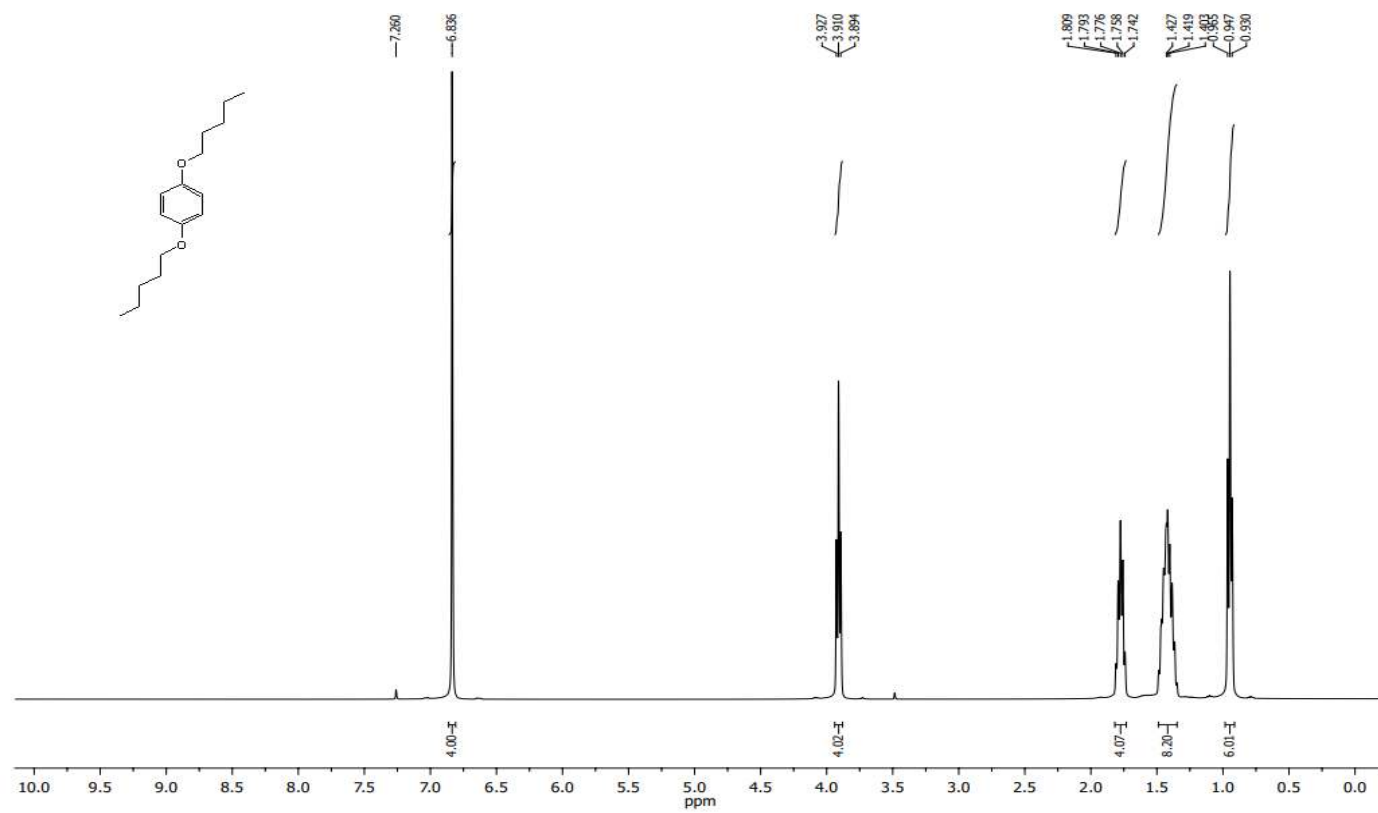
Ek 13 1,4-Bis(propoksi)benzen'in (2) ^{13}C NMR spektrumu



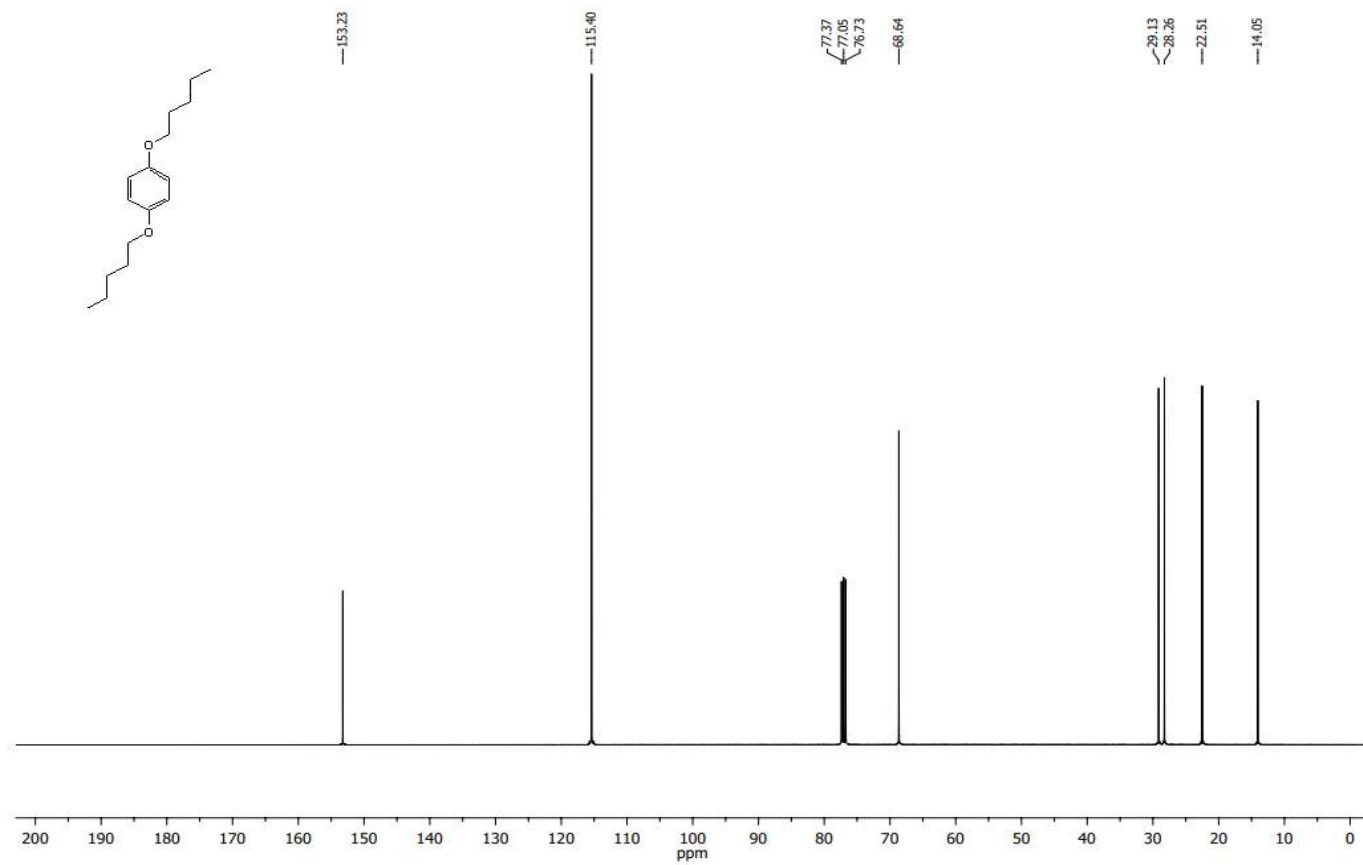
Ek 14 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in (3) ¹H NMR spektrumu



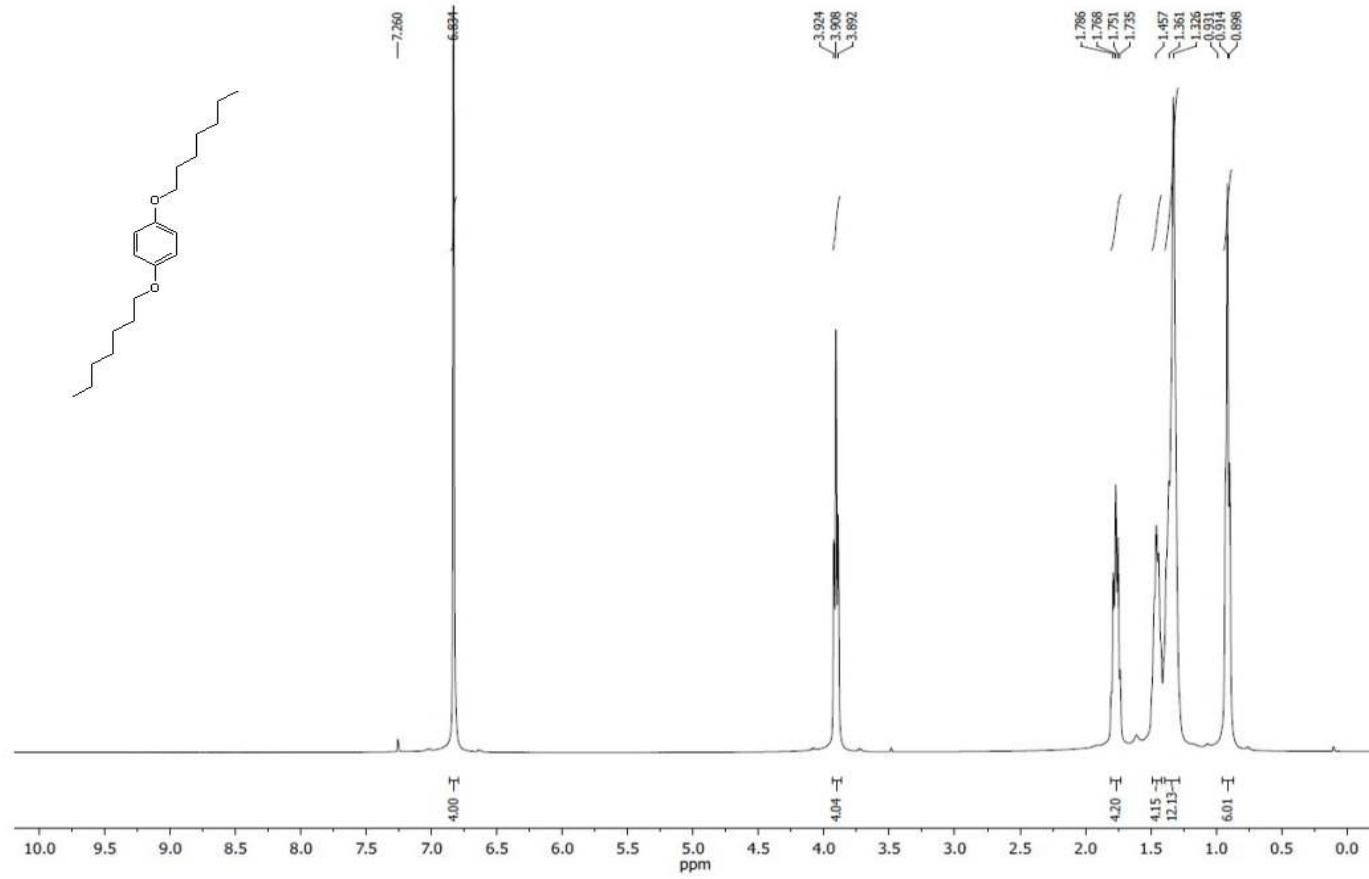
Ek 15 1,4-Bis(bütoksi)benzen'in (3) ^{13}C NMR spektrumu



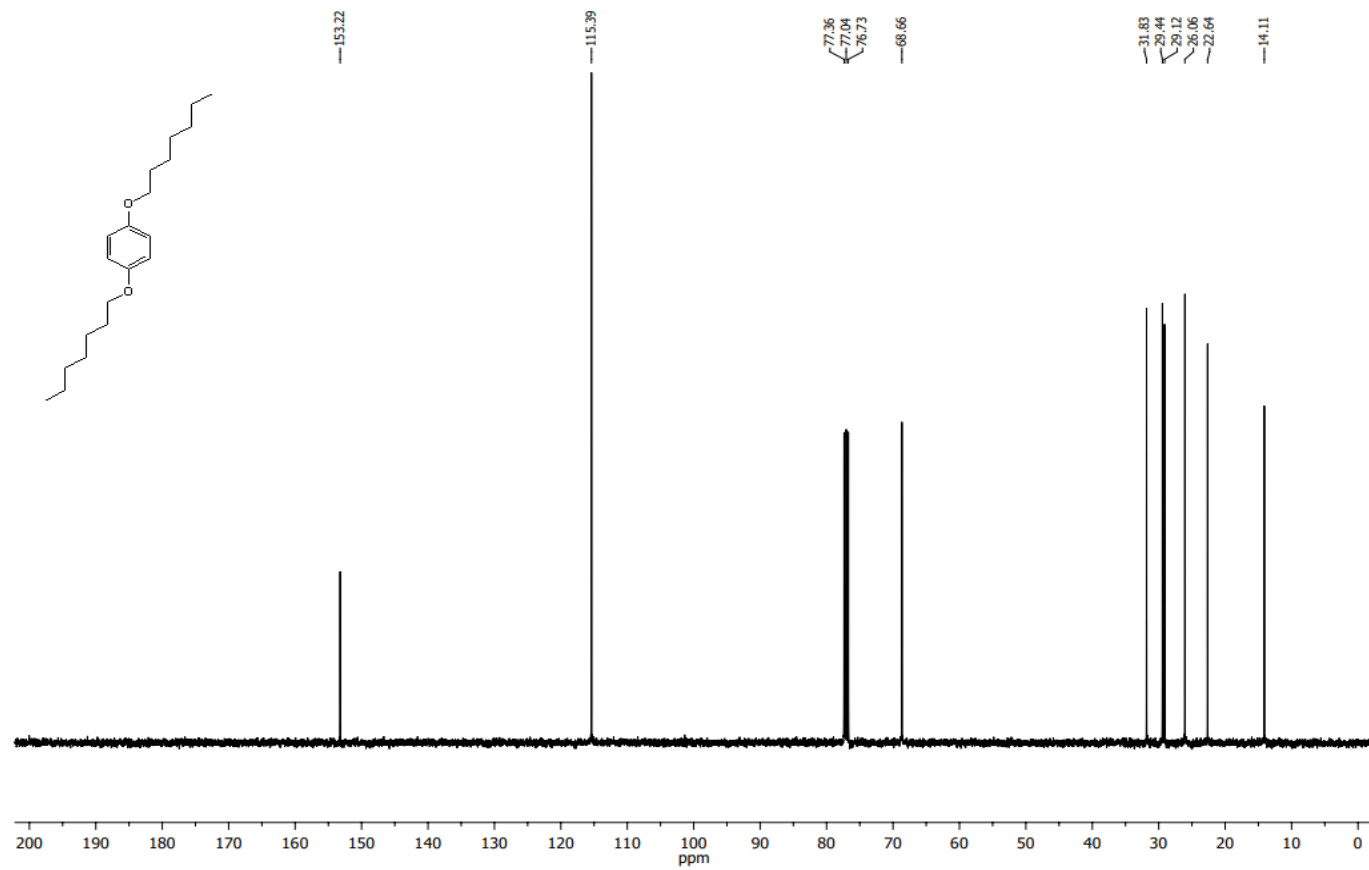
Ek 16 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in (4) ¹H NMR spektrumu



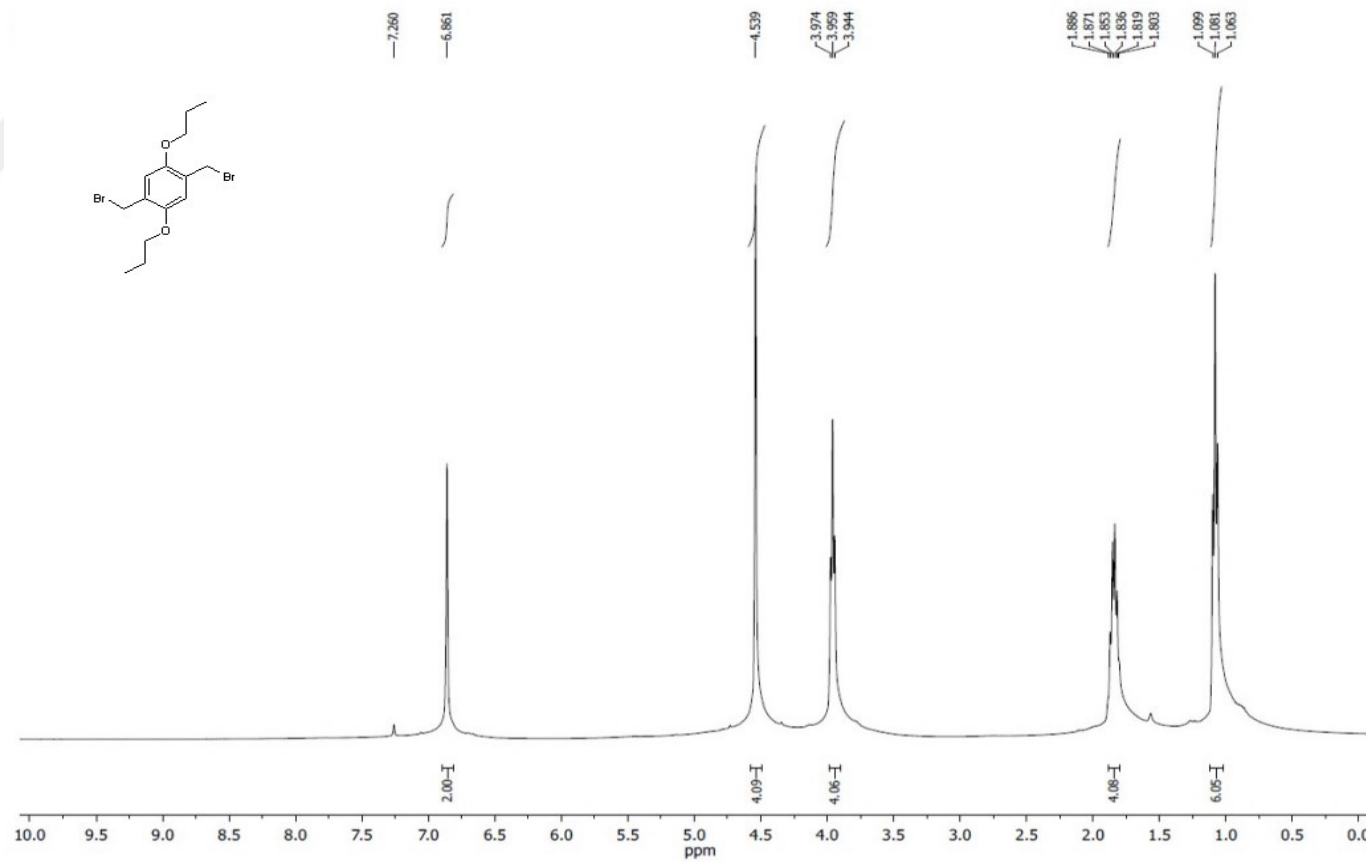
Ek 17 1,4-Bis(pentoksi)benzen'in (4) ^{13}C NMR spektrumu



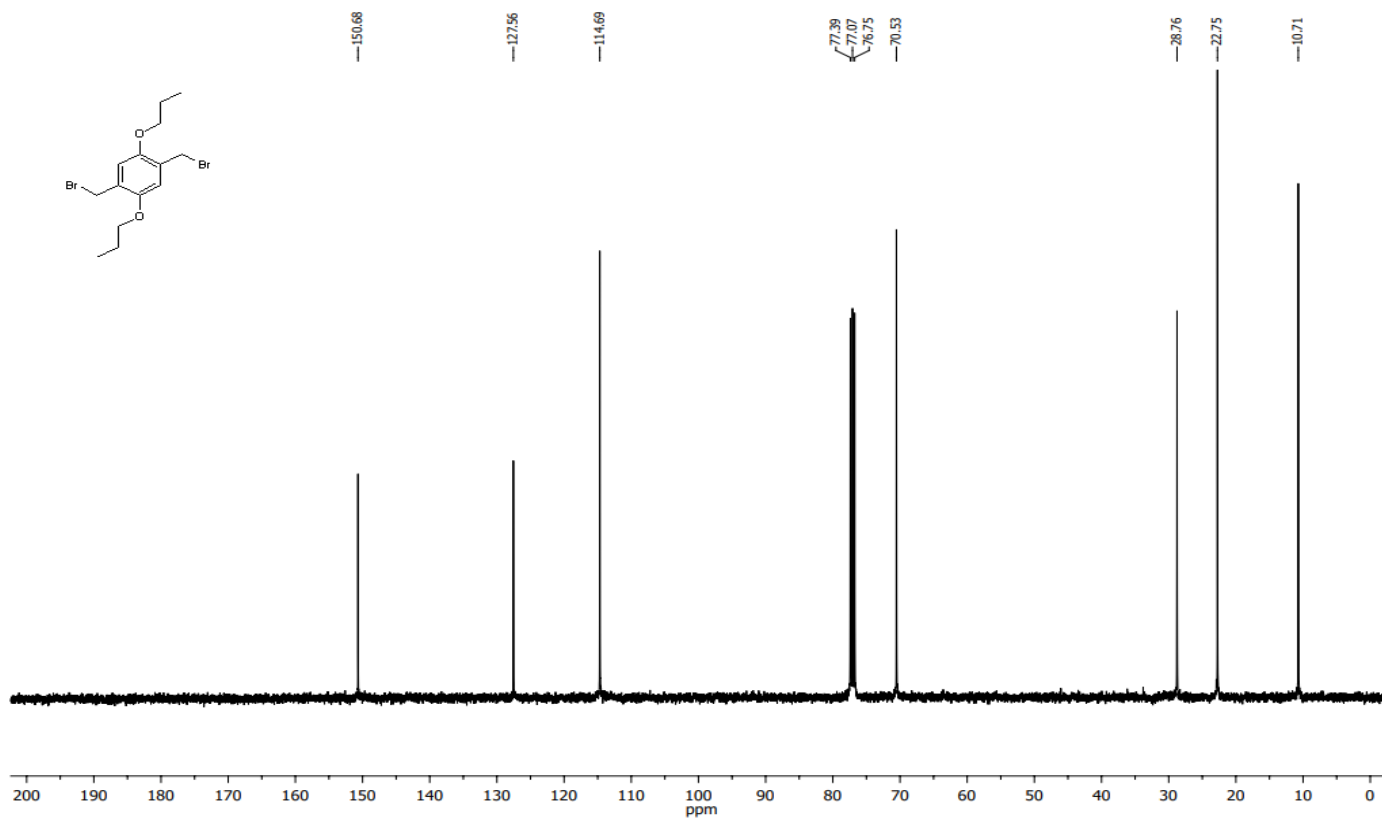
Ek 18 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in (5) ^1H NMR spektrumu



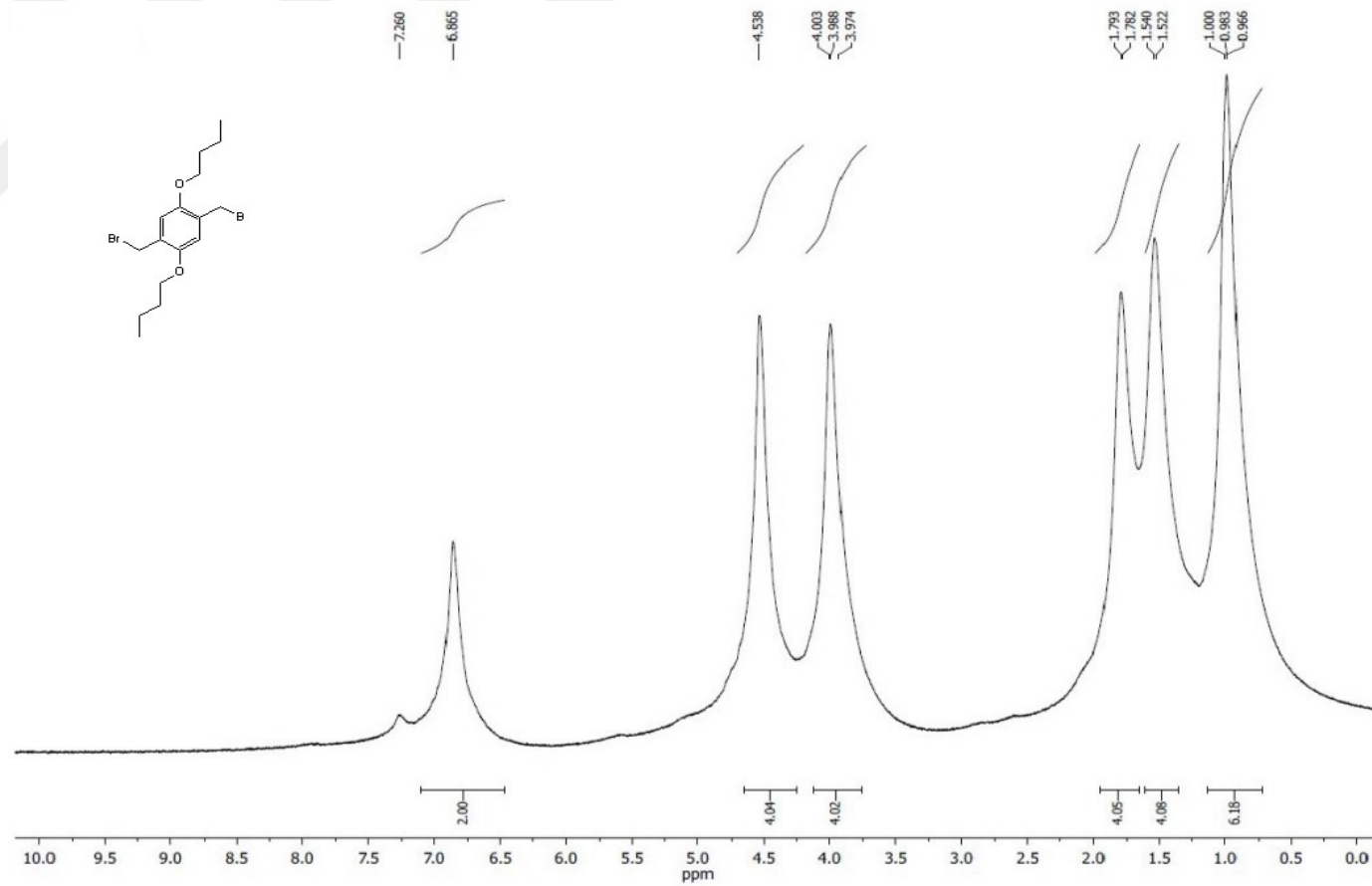
Ek 19 1,4-Bis(heptoksi)benzen'in (5) ¹³C NMR spektrumu



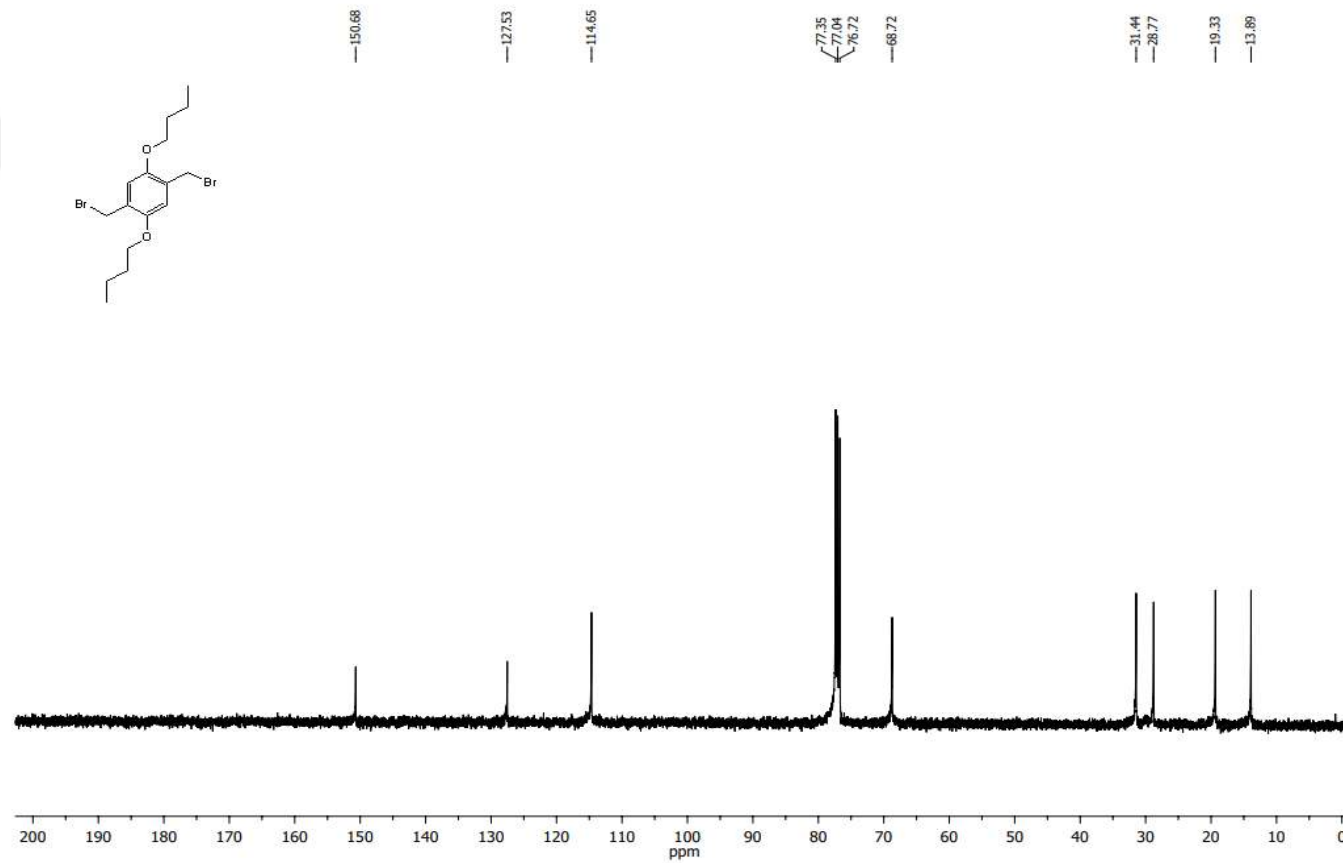
Ek 20 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) ¹H NMR spektrumu



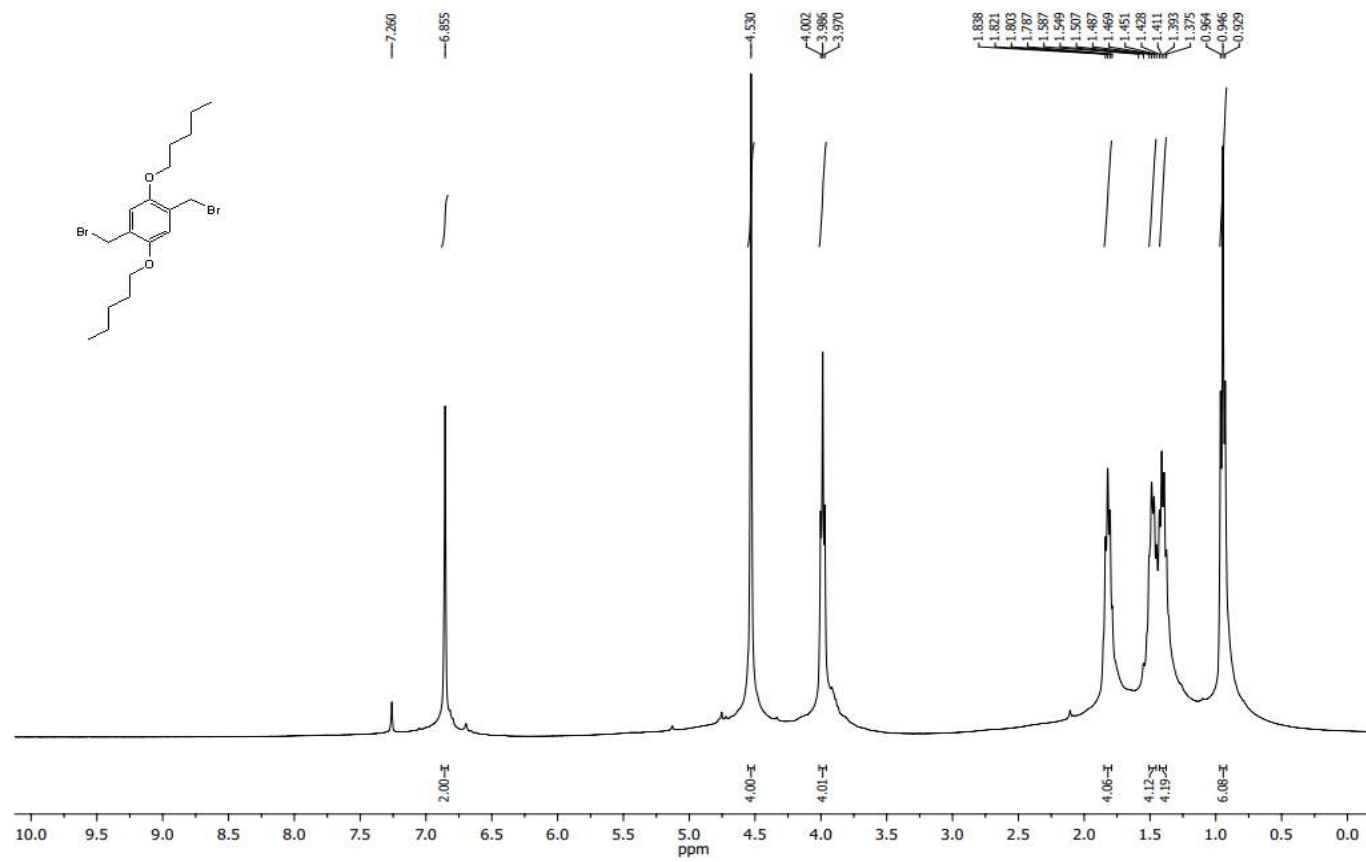
Ek 21 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(propoksi)benzen'in (7) ^{13}C NMR spektrumu



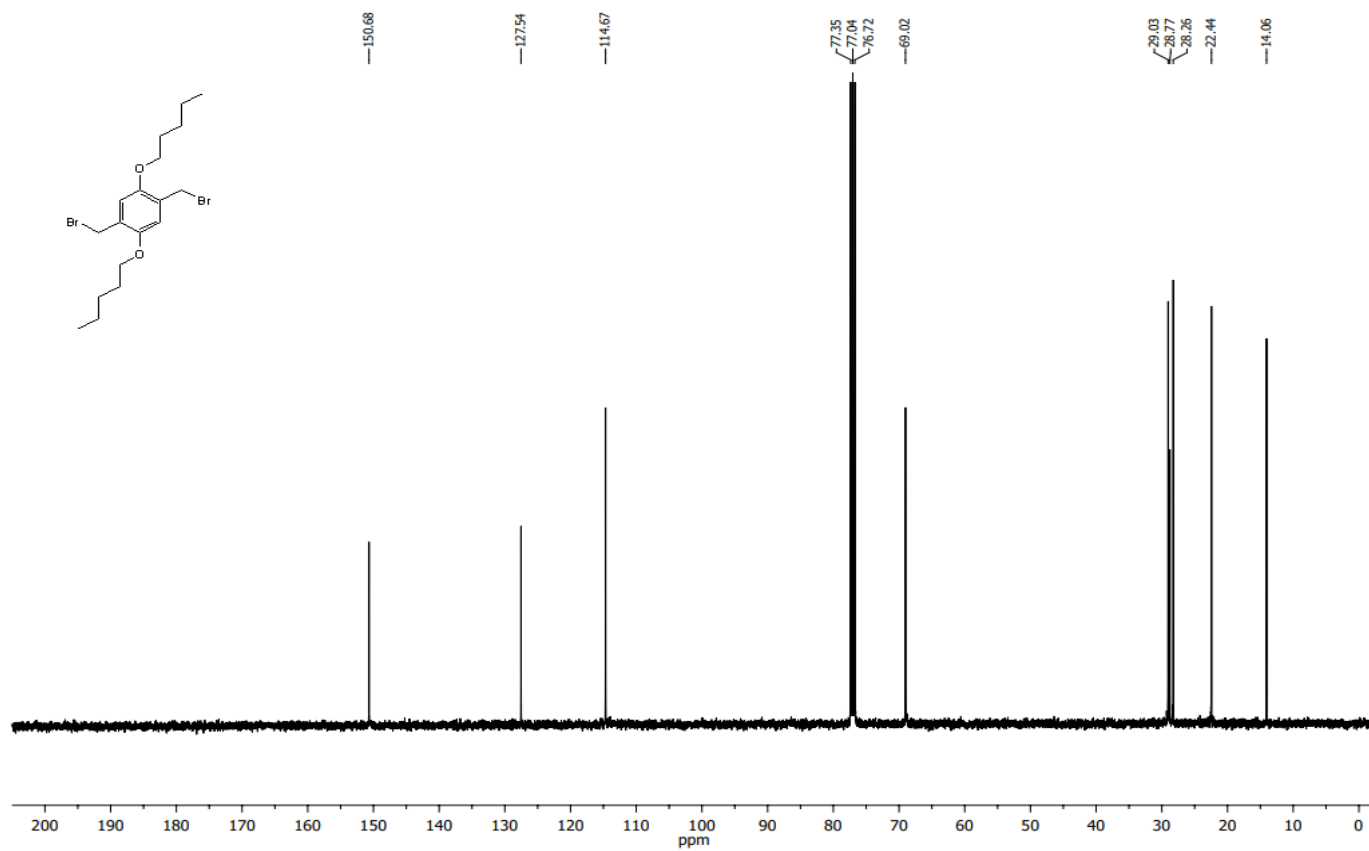
Ek 22 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in (**8**) ¹H NMR spektrumu



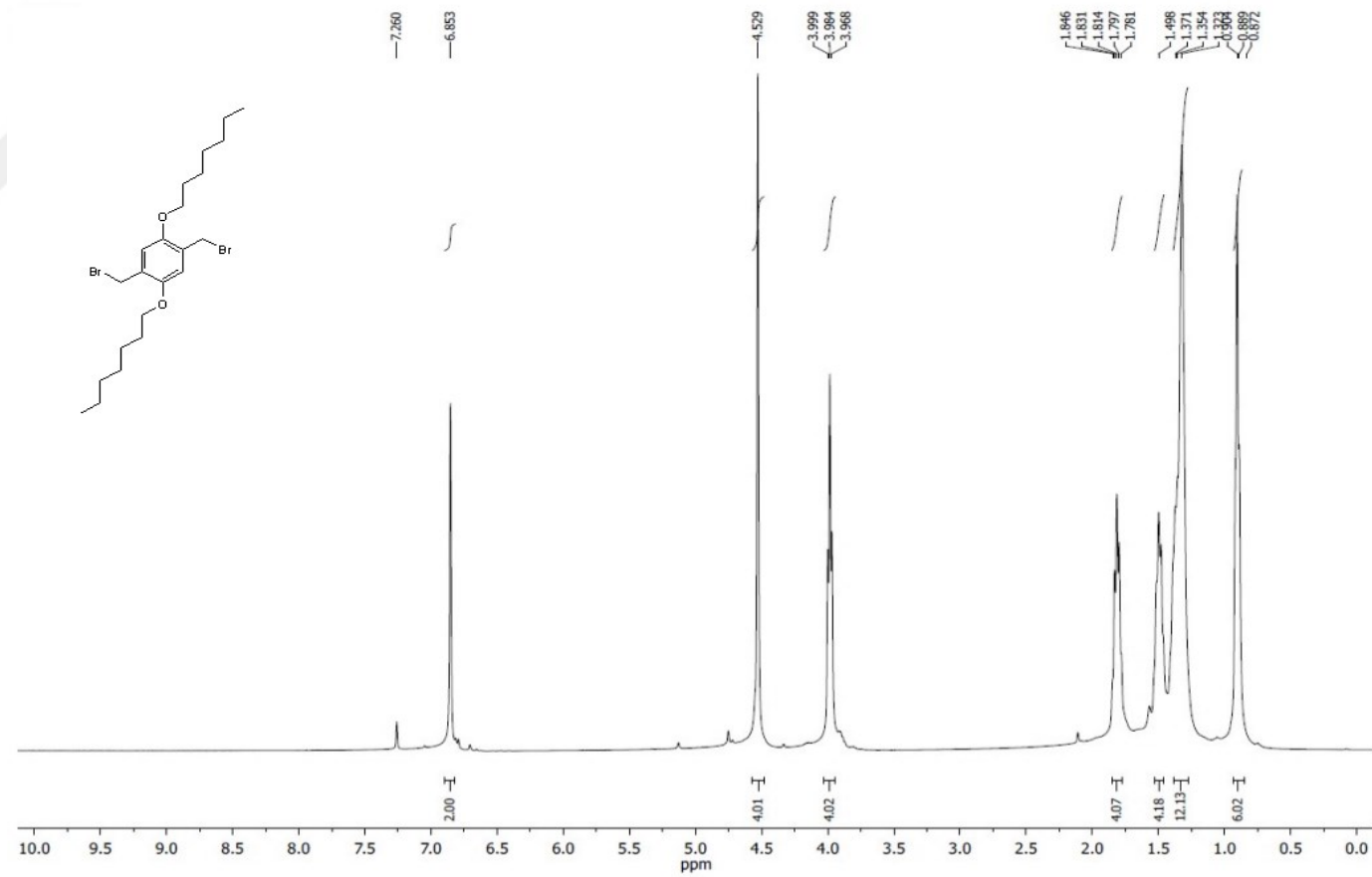
Ek 23 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(bütoksi)benzen'in (8) ^{13}C NMR spektrumu



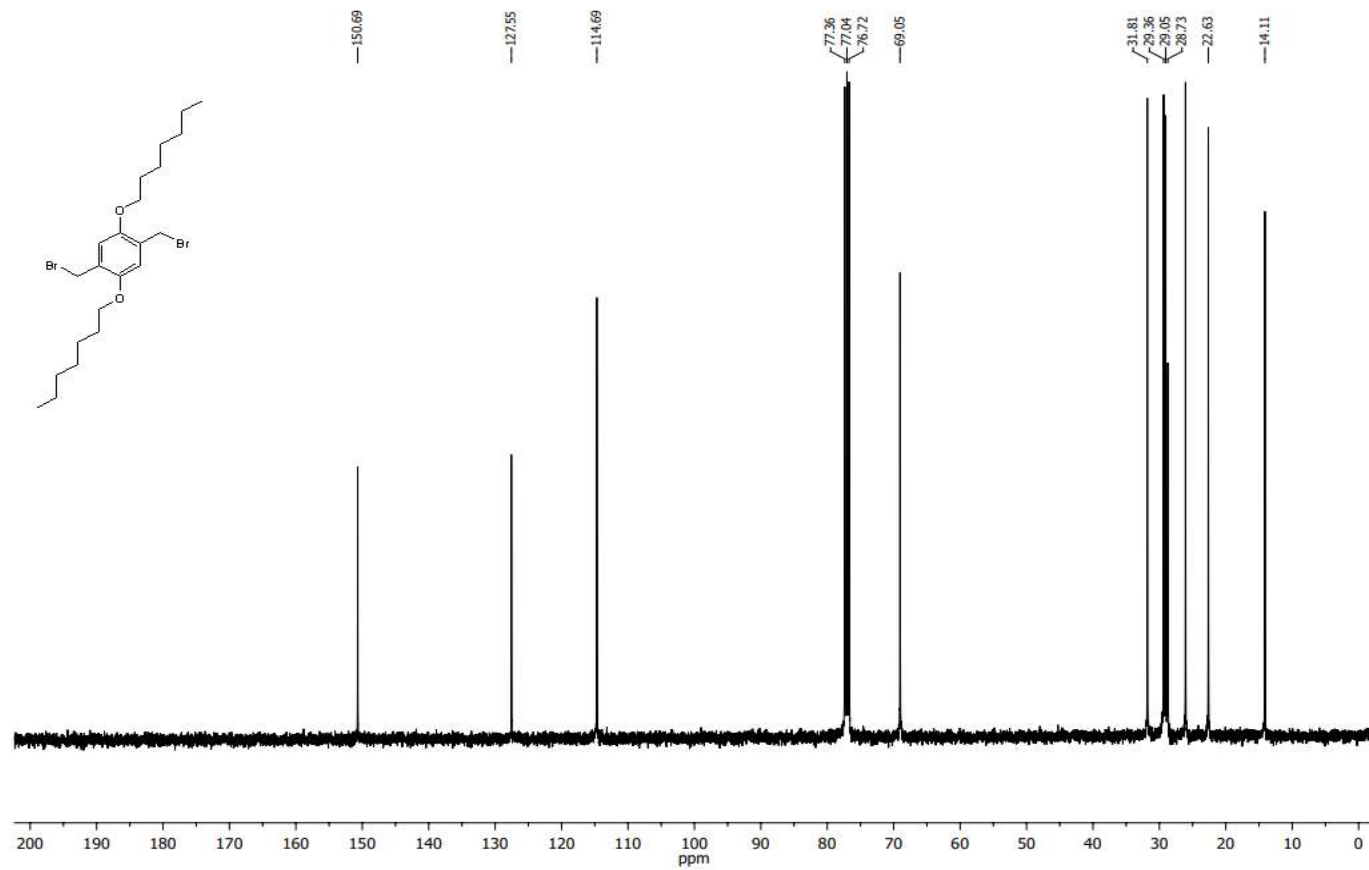
Ek 24 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in (9) ¹H NMR spektrumu



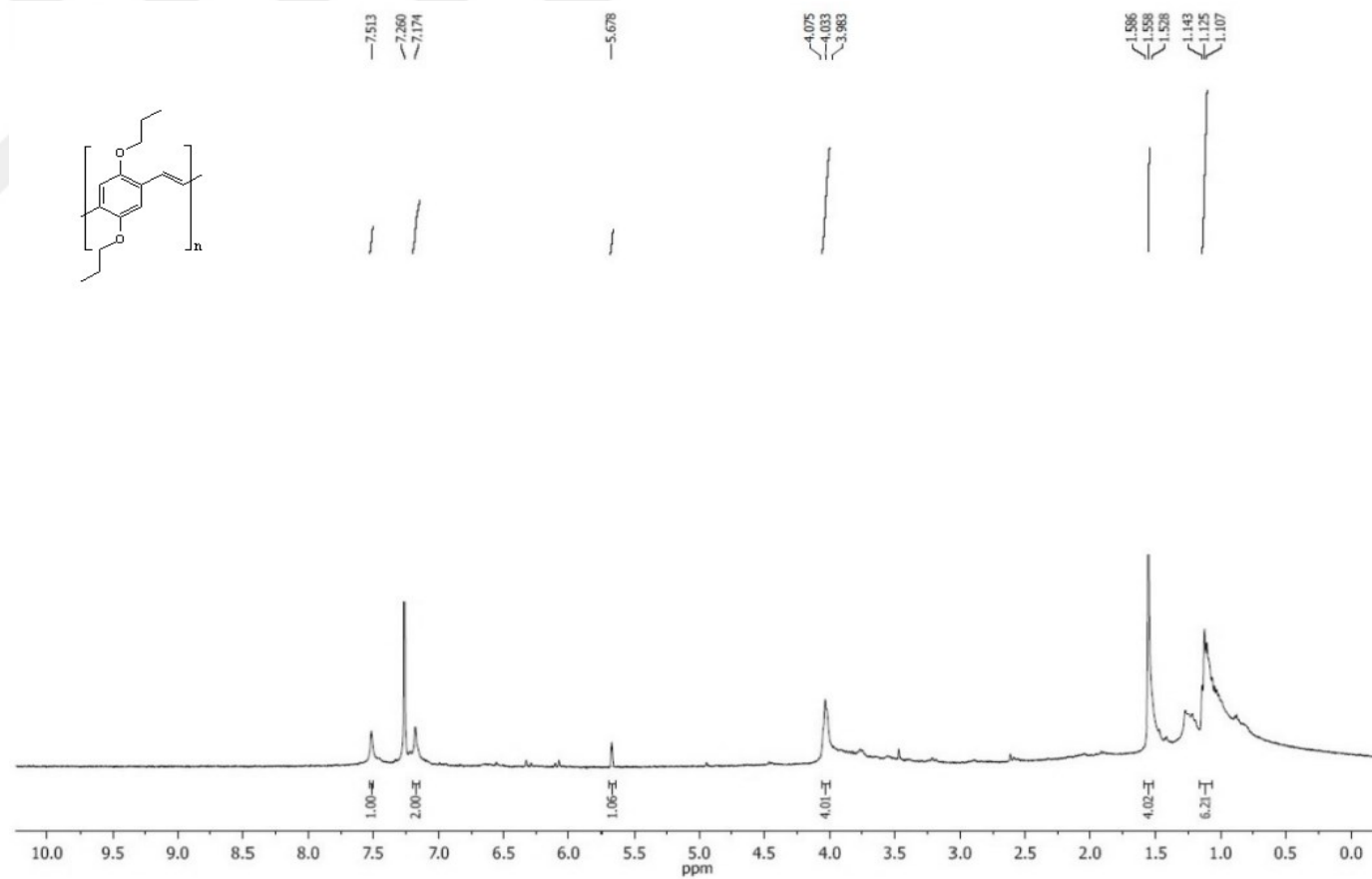
Ek 25 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(pentoksi)benzen'in (9) ¹³C NMR spektrumu



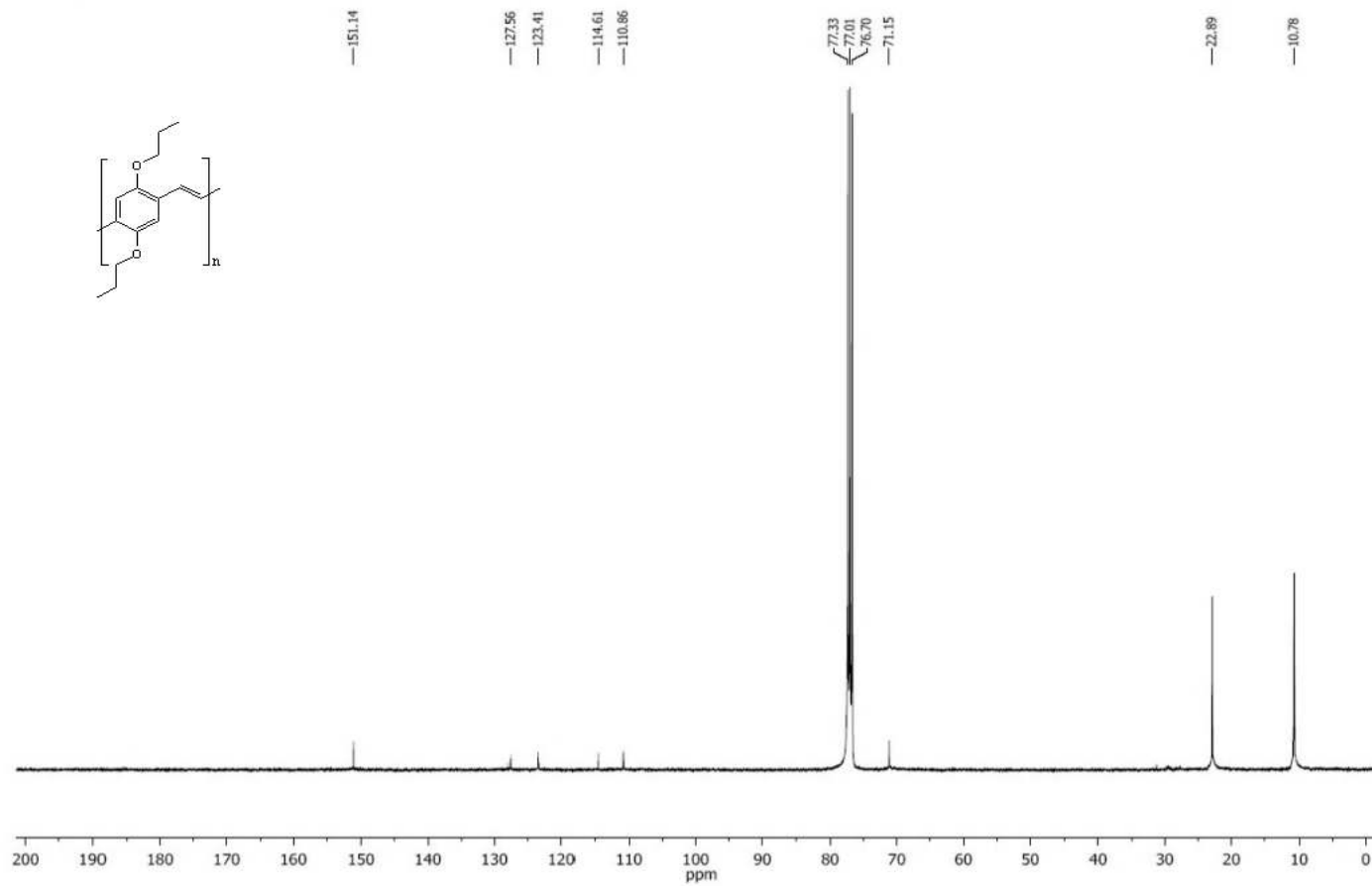
Ek 26 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (10) ¹H NMR spektrumu



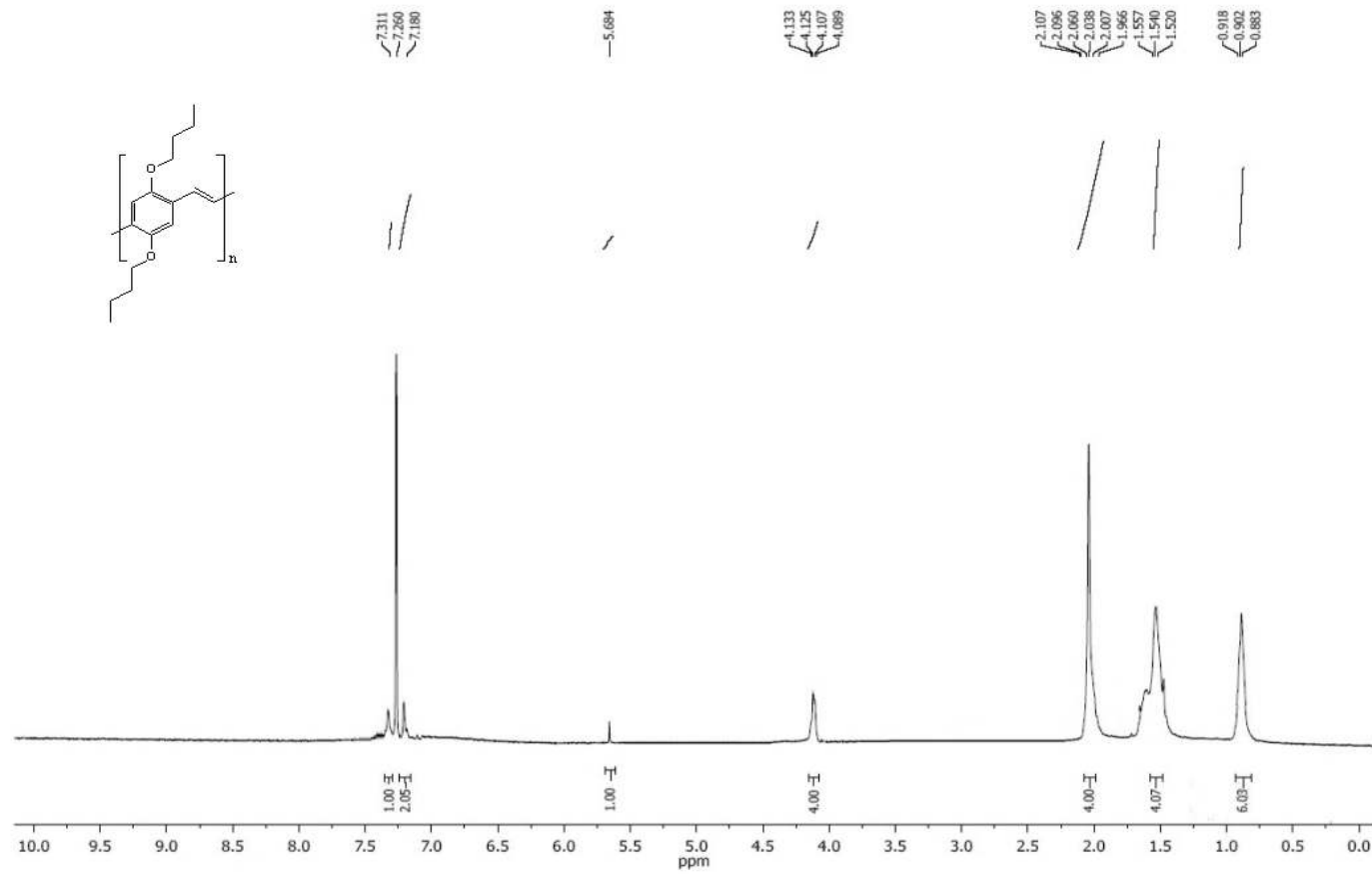
Ek 27 1,4-Bis(brommetil)-2,5-bis(heptoksi)benzen'in (10) ^{13}C NMR spektrumu



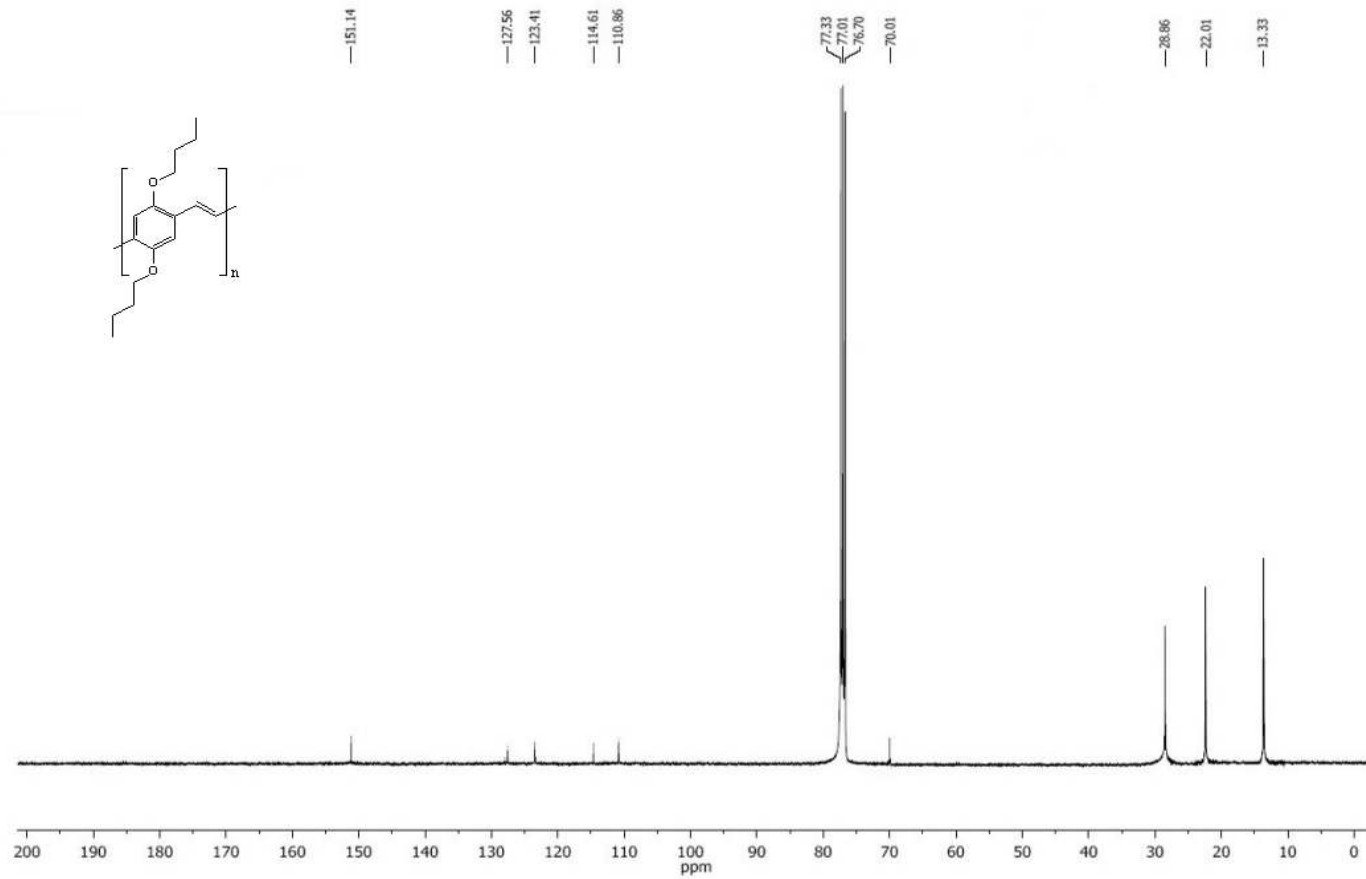
Ek 28 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (12) ^1H NMR spektrumu



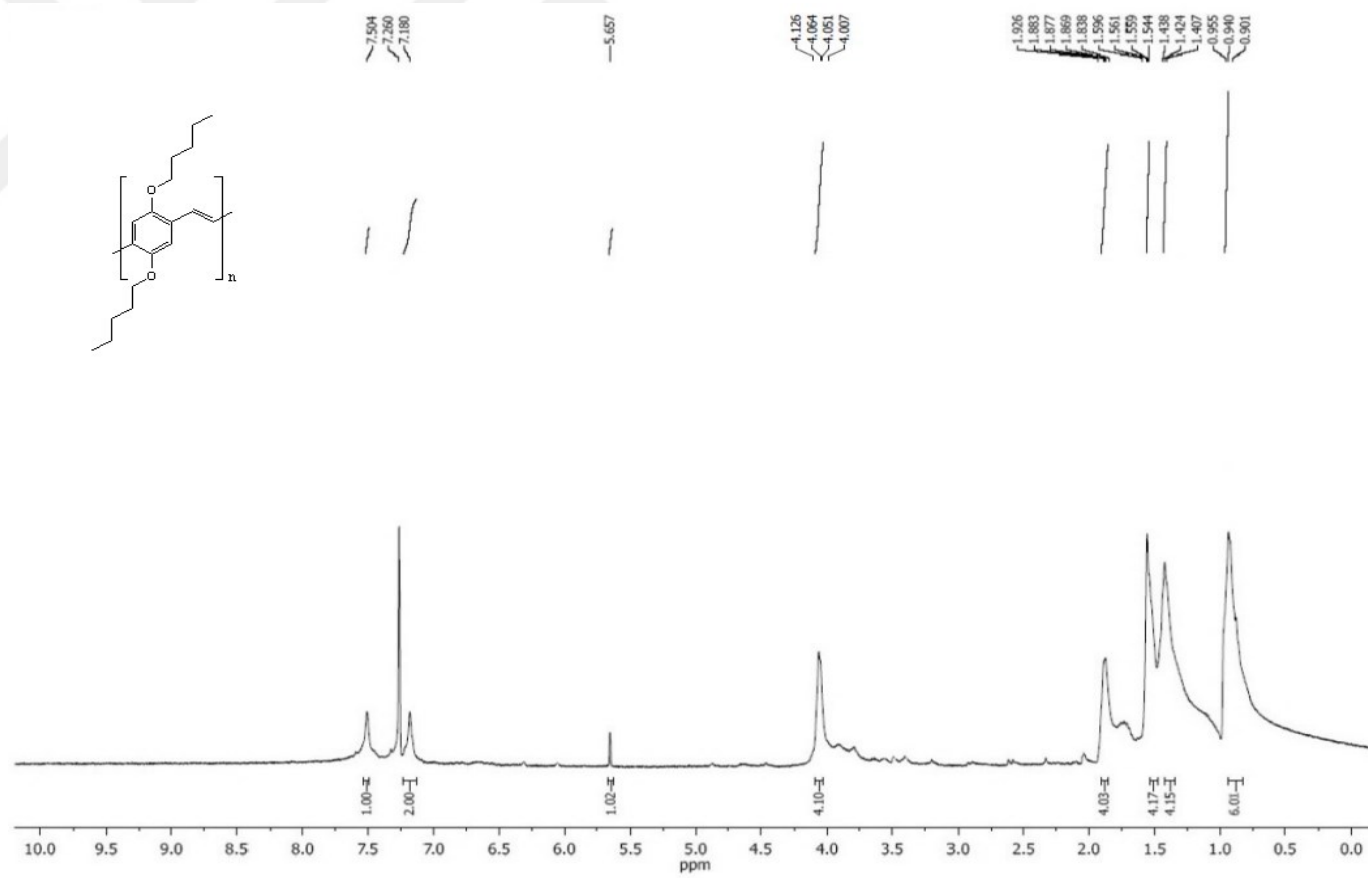
Ek 29 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (12) ^{13}C NMR spektrumu



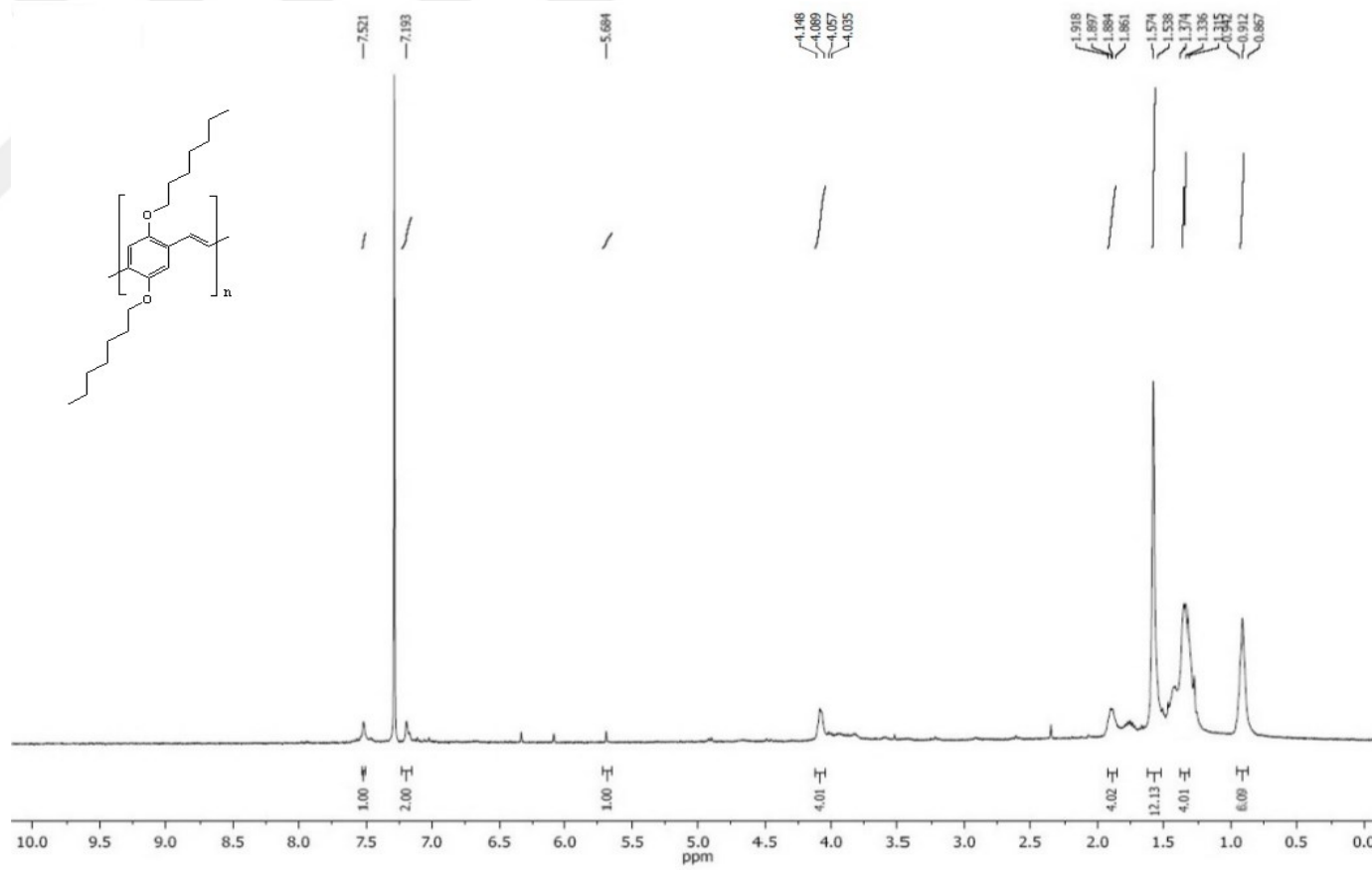
Ek 30 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (13) ¹H NMR spektrumu



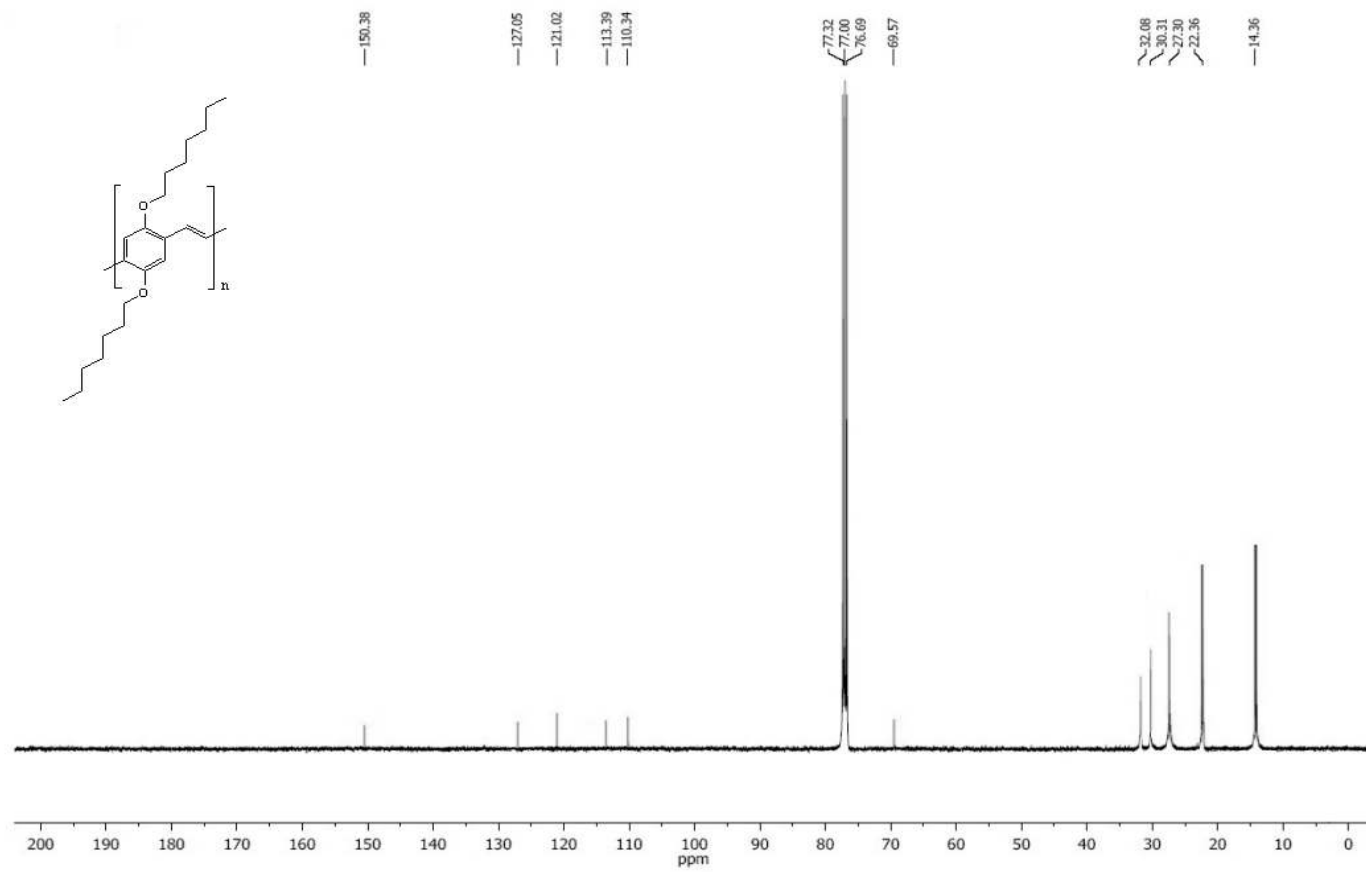
Ek 31 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (13) ^{13}C NMR spektrumu



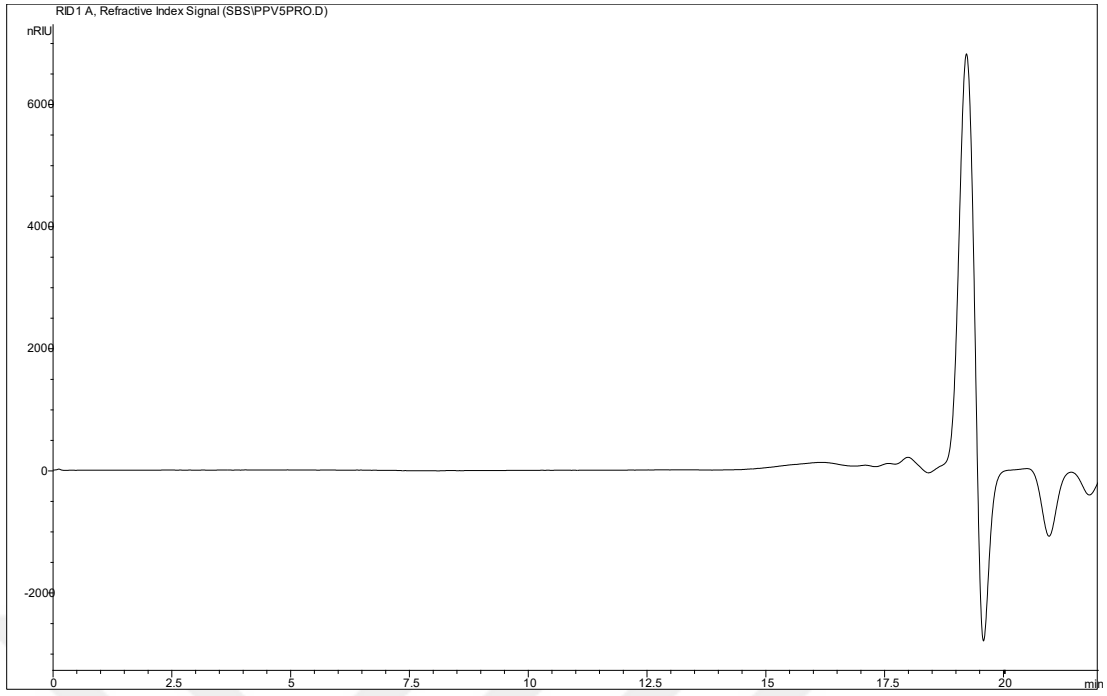
Ek 32 Poli[2,5-bis(pentoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (14) ^1H NMR spektrumu



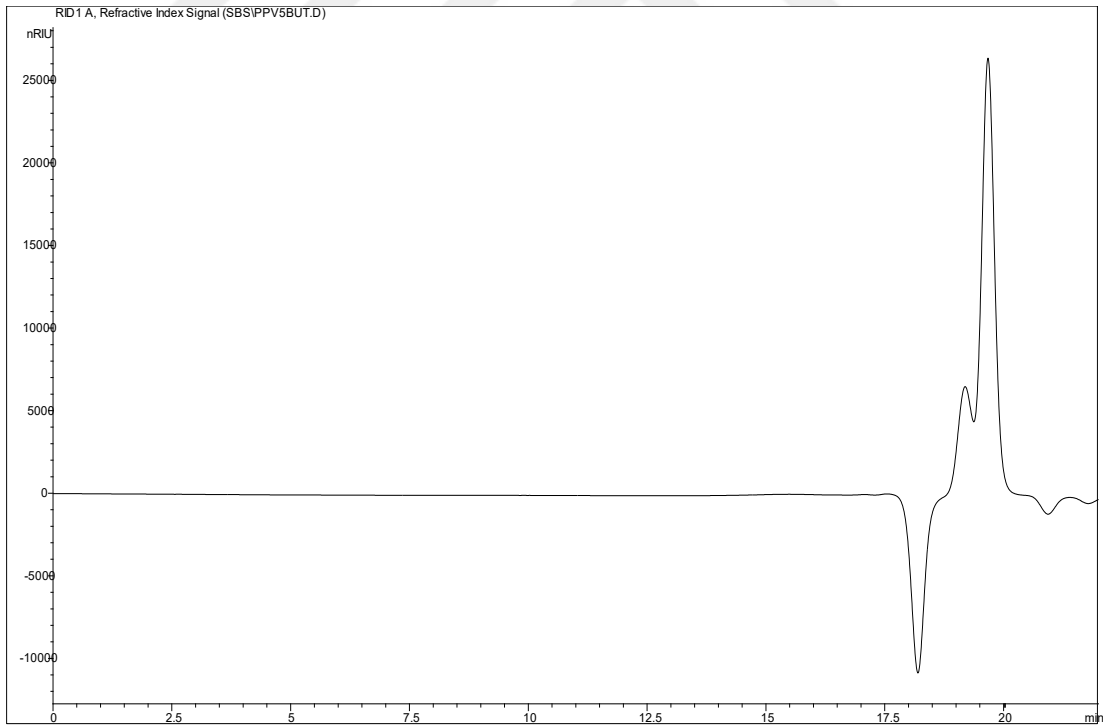
Ek 34 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (15) ^1H NMR spektrumu



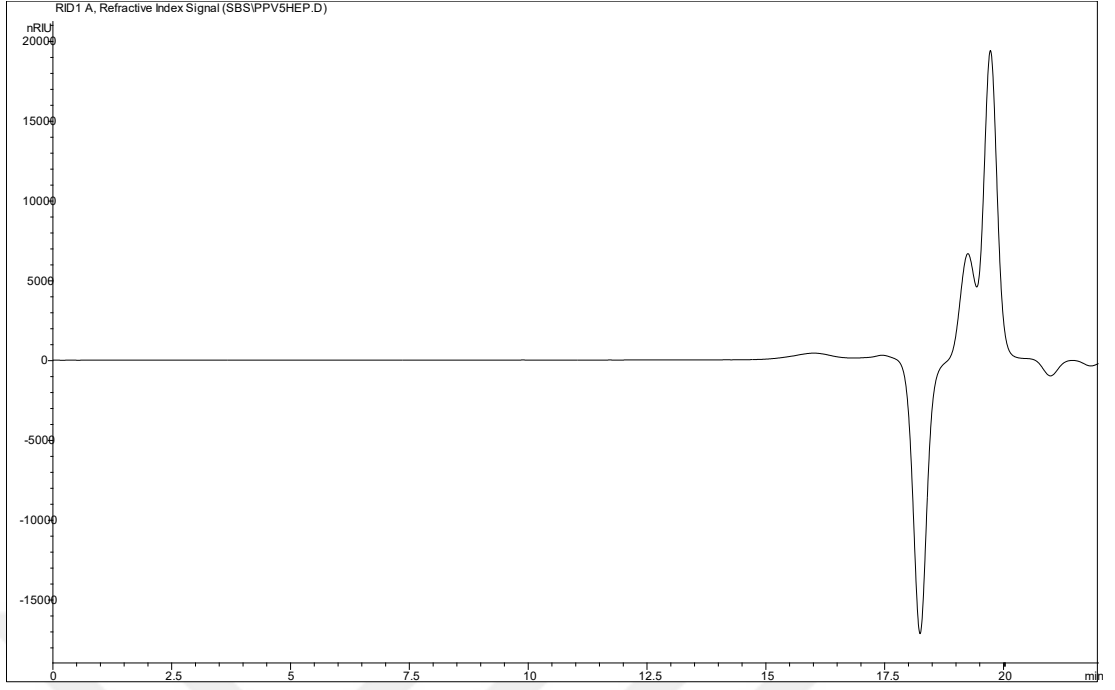
Ek 35 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (**15**) ^{13}C NMR spektrumu



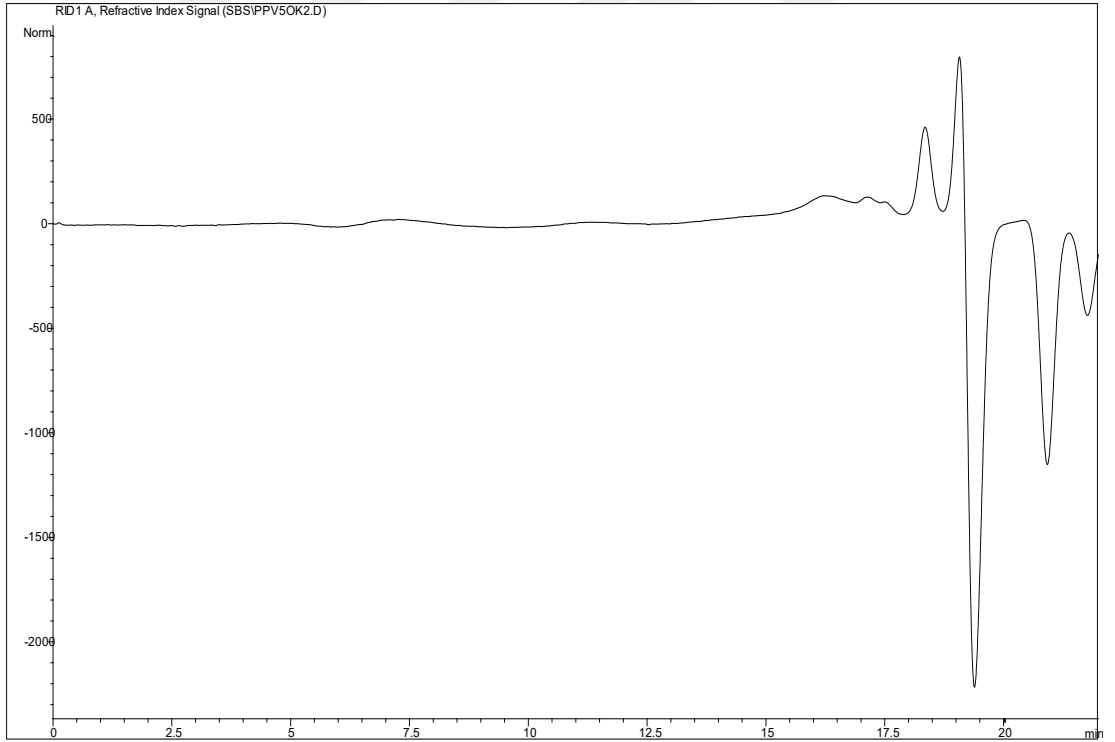
Ek 36 Poli[2,5-bis(propoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (12) GPC elüsyon grafiği



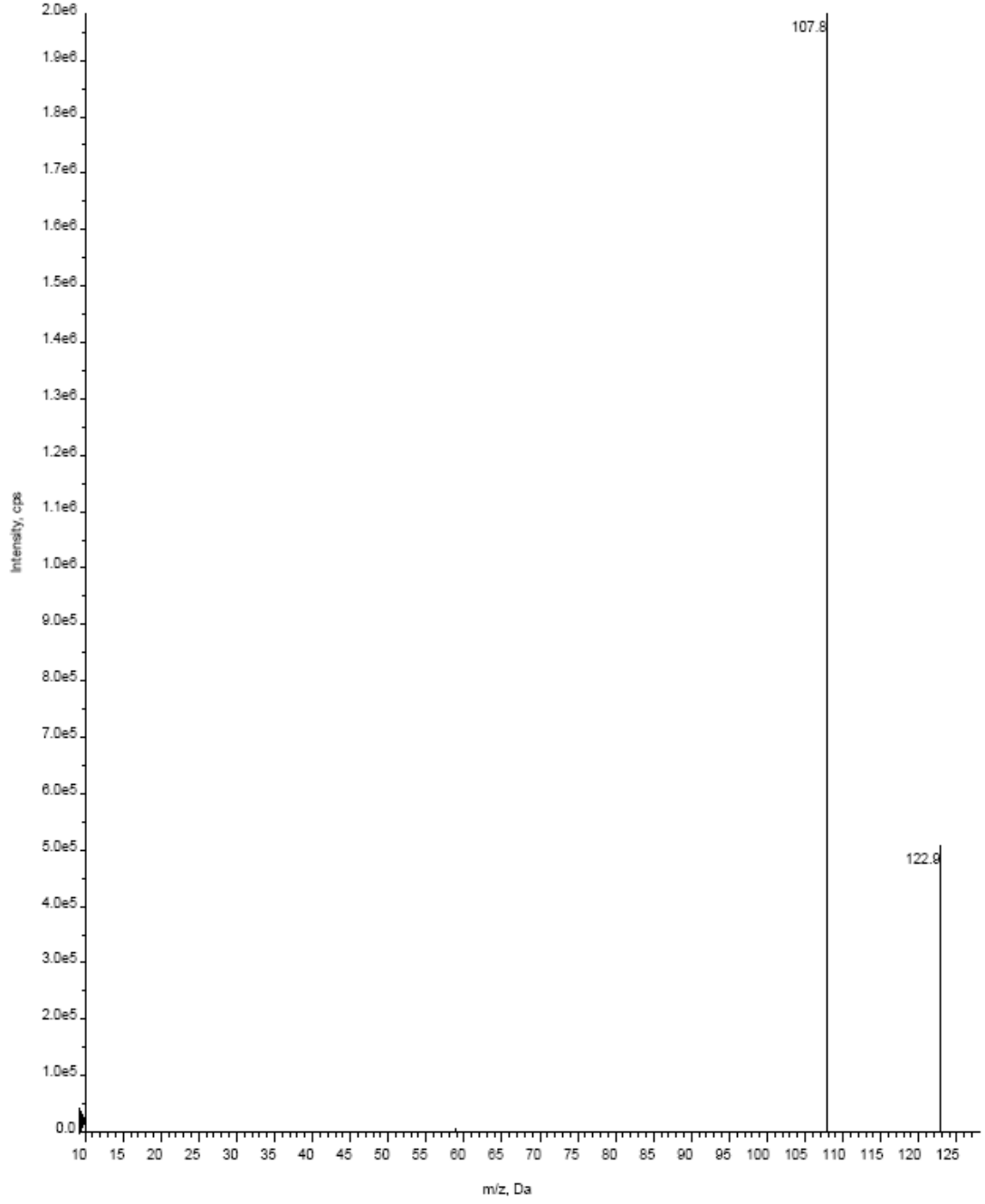
Ek 37 Poli[2,5-bis(bütoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (13) GPC elüsyon grafiği



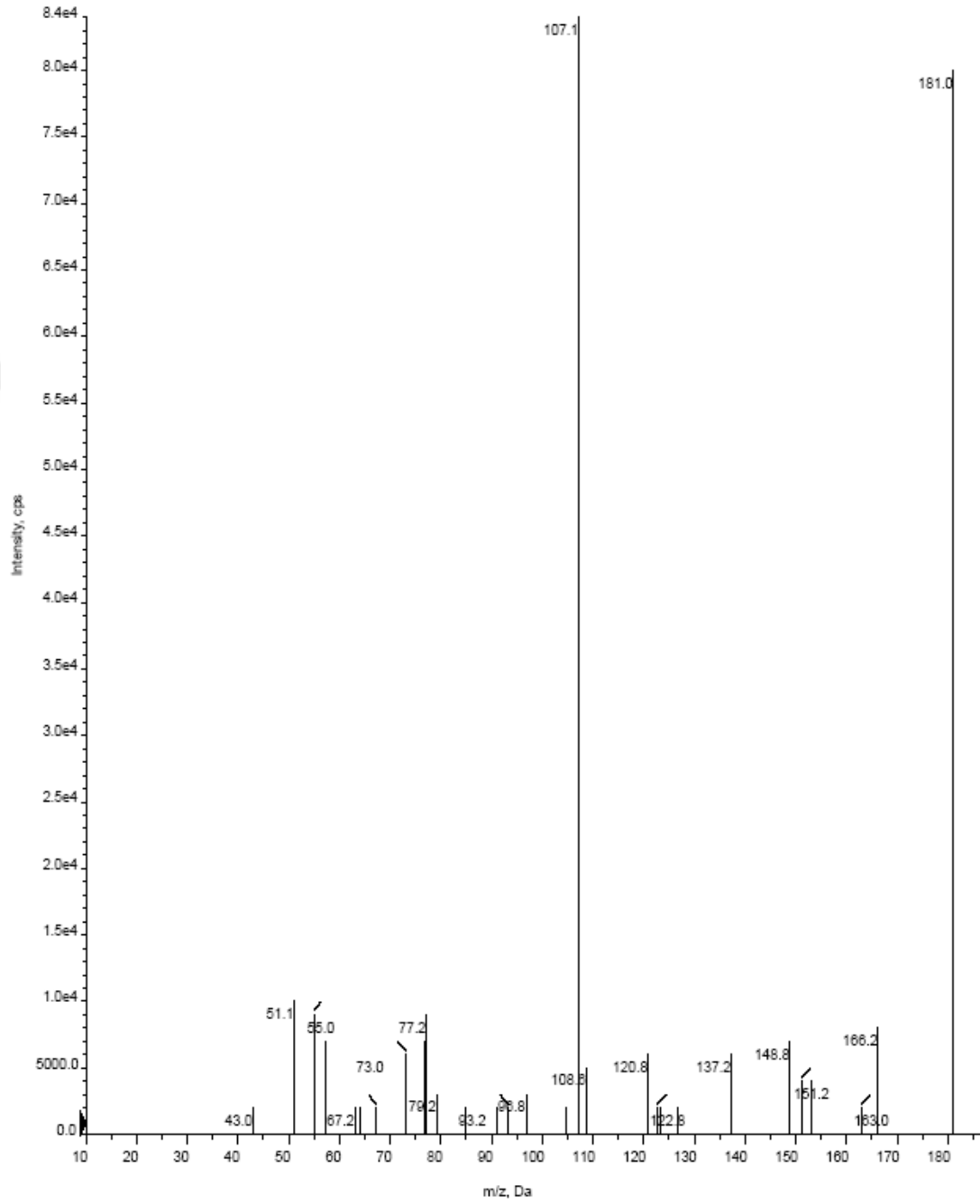
Ek 38 Poli[2,5-bis(heptoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (15) GPC elüsyon grafiği



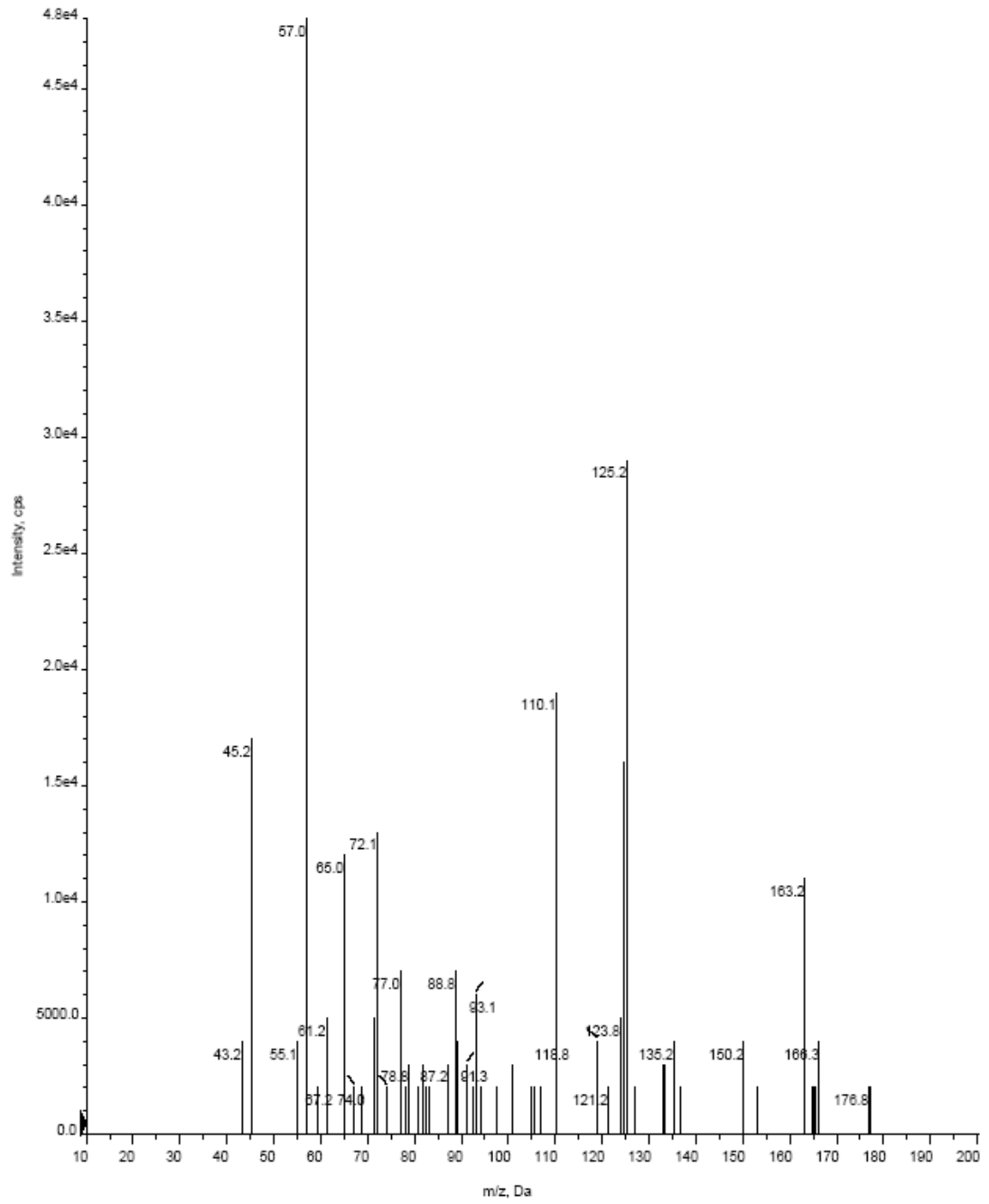
Ek 39 Poli[2,5-bis(oktoksi)-1,4-fenilenvinilen]'in (16) GPC elüsyon grafiği



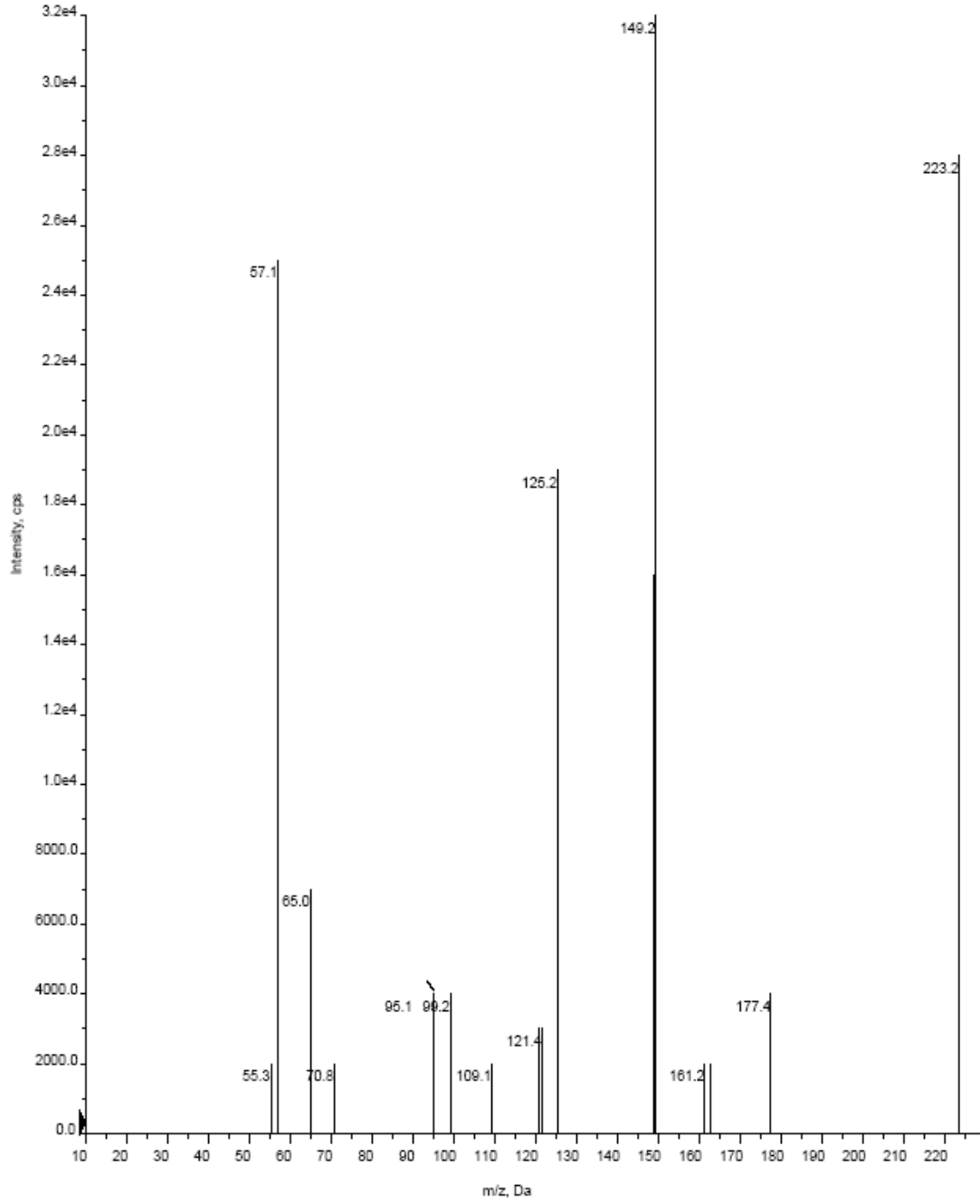
Ek 40 4-Metoksifenol'ün (17) kütle spektrumu



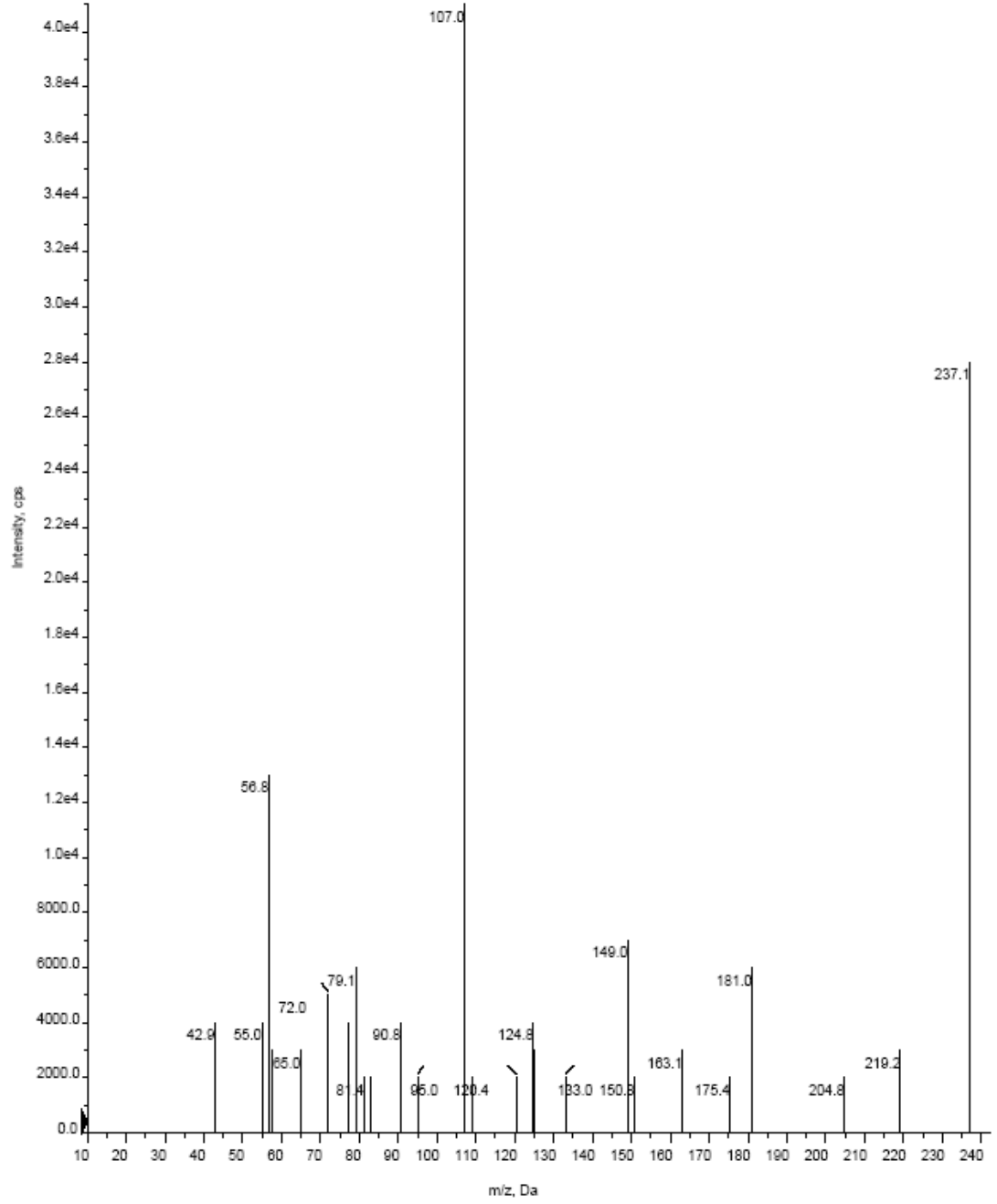
Ek 41 1-Bütoksi-4-metoksi benzen'in (19) kütle spektrumu



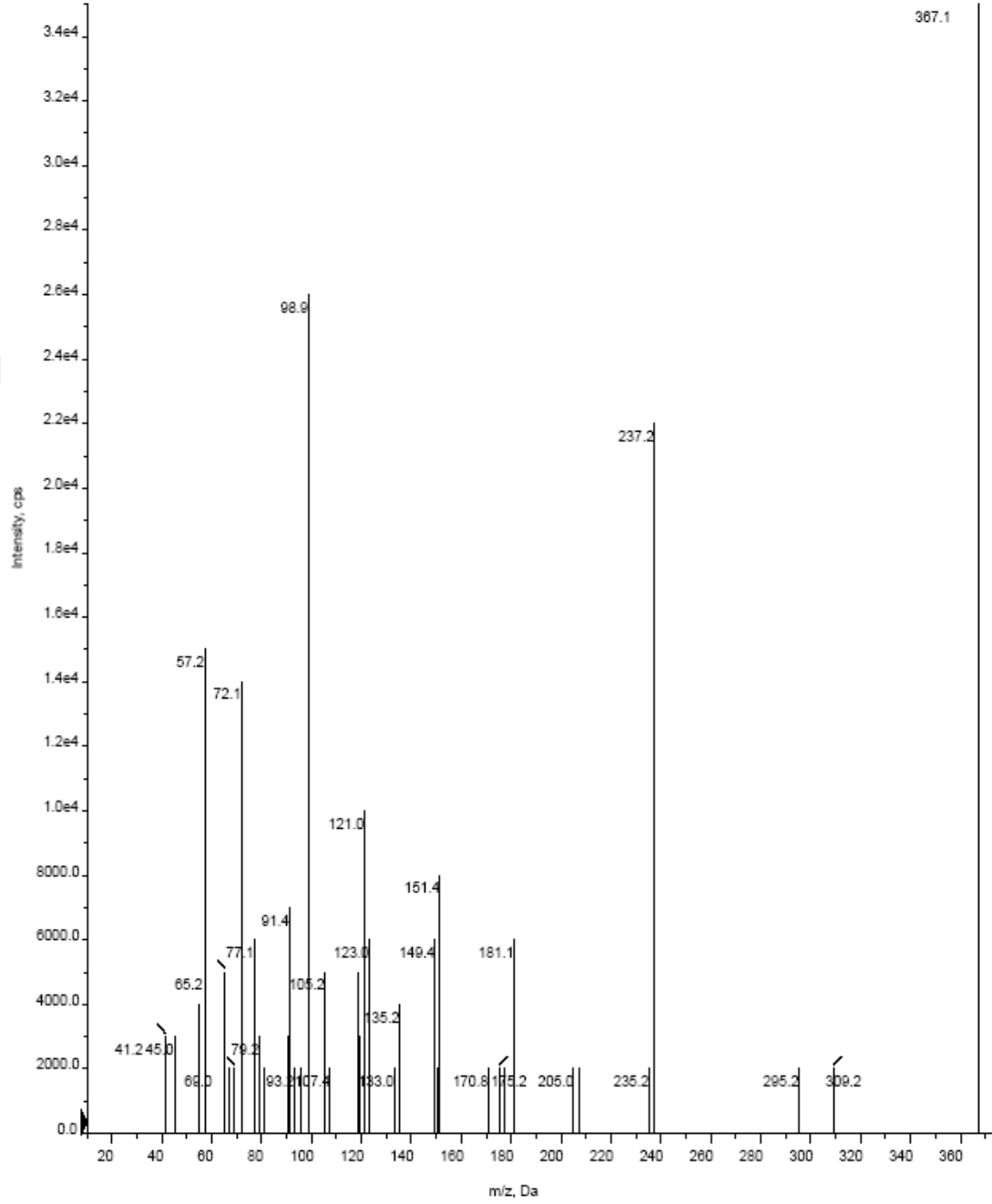
Ek 42 1-Pentoksi-4-metoksi benzen'in (20) kütle spektrumu



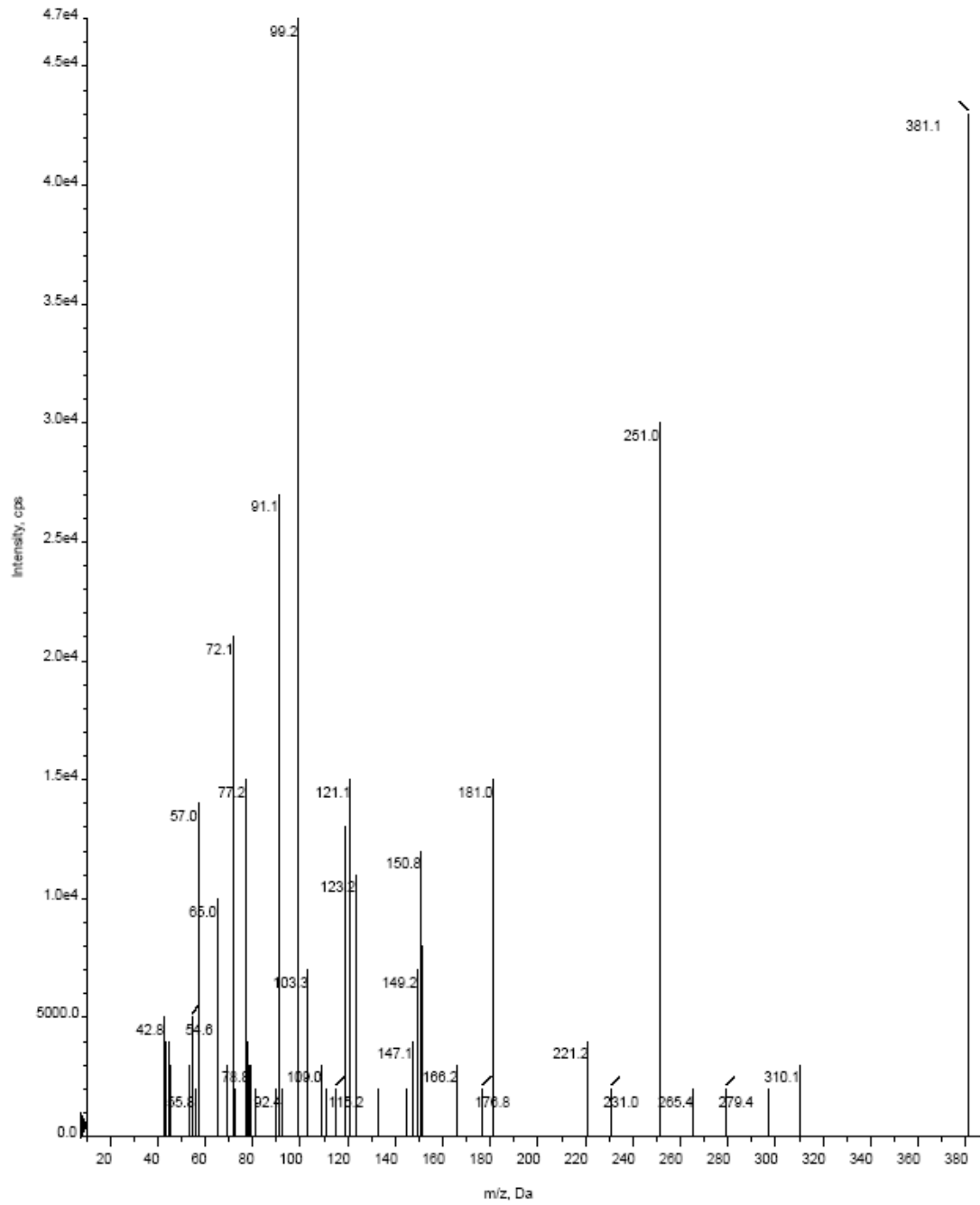
Ek 43 1-Heptoksi-4-metoksi benzen'in (21) kütle spektrumu



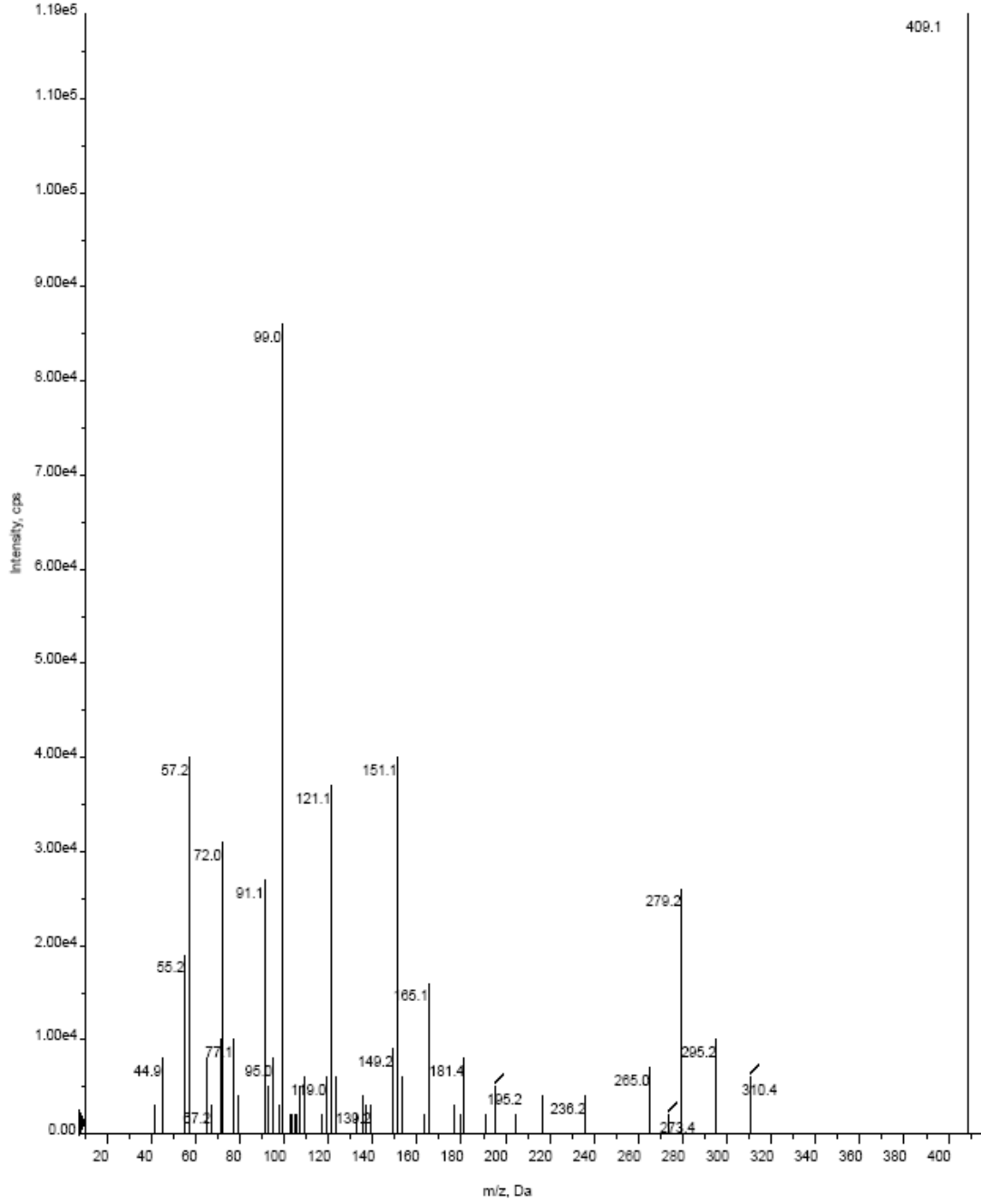
Ek 44 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) kütle spektrumu



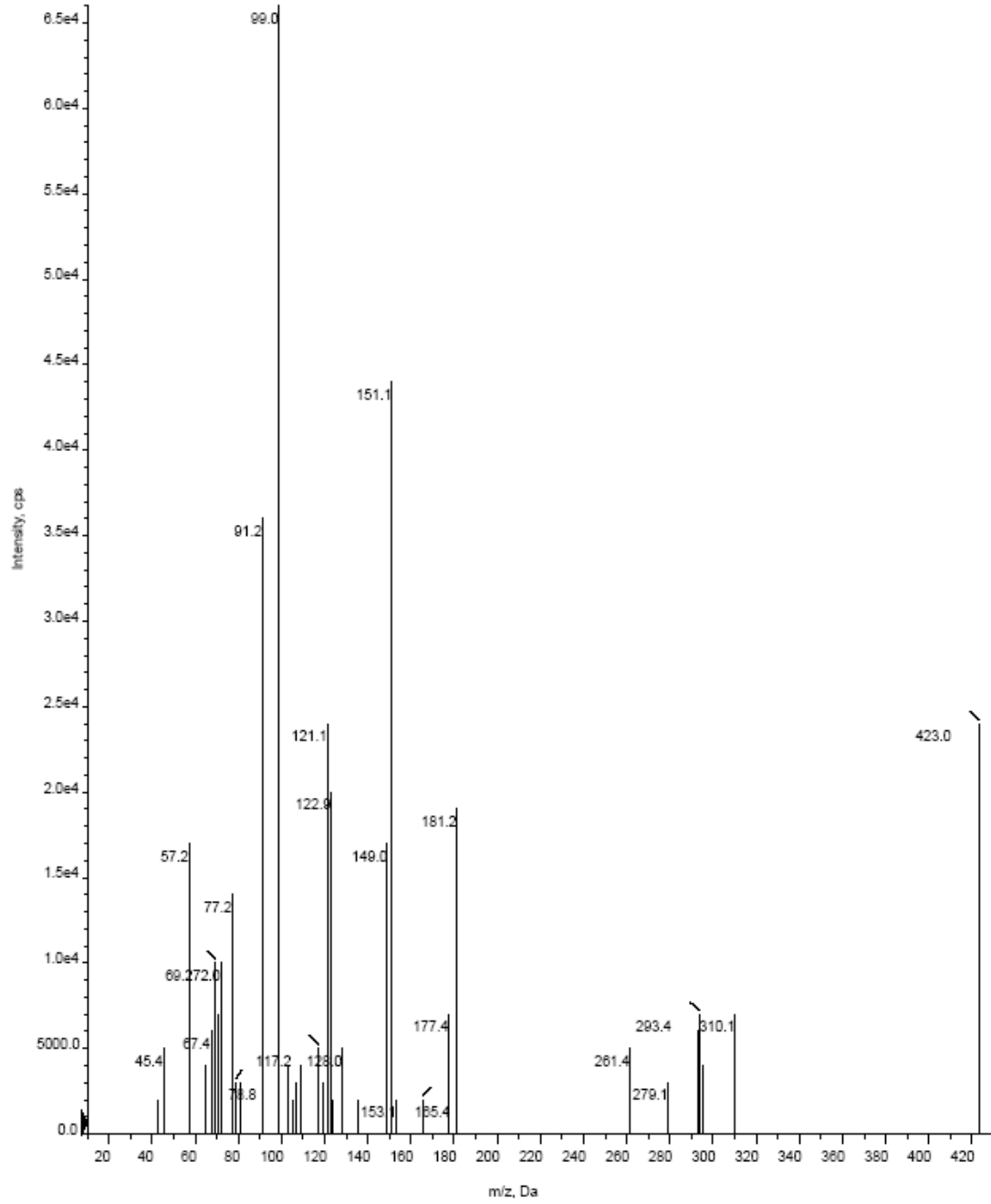
Ek 45 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in (24) kütle spektrumu



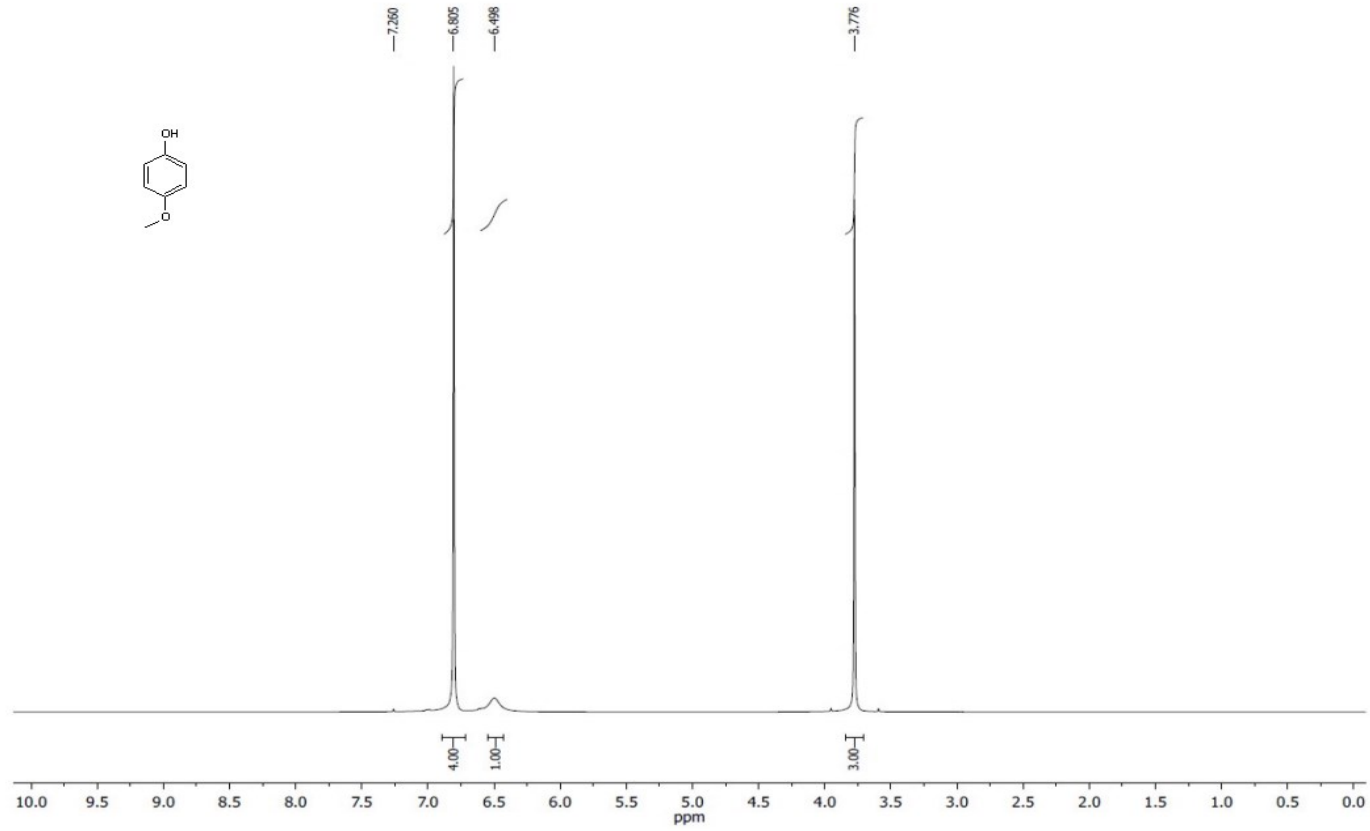
Ek 46 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in (25) kütle spektrumu



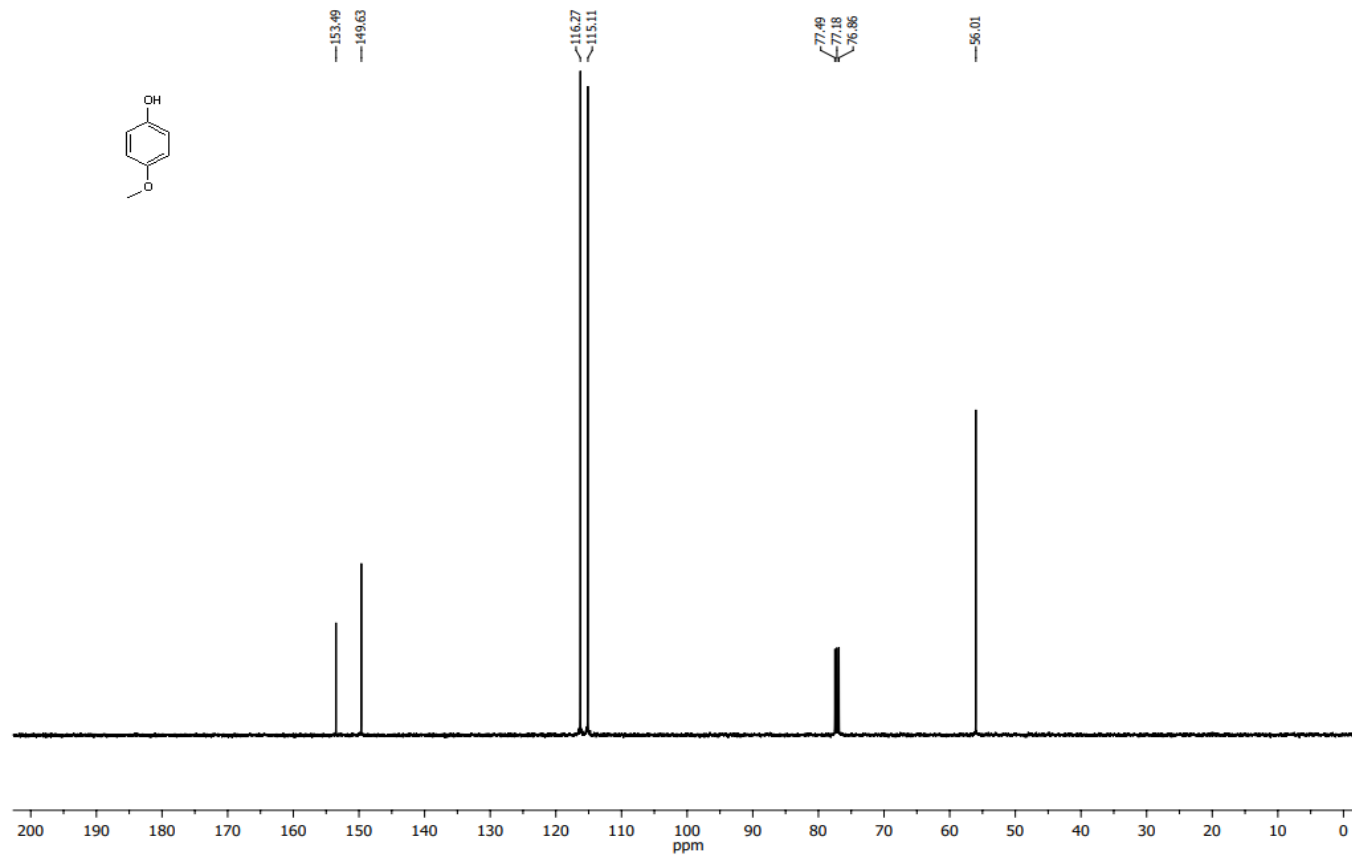
Ek 47 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-heptoksi benzen'in (26) kütle spektrumu



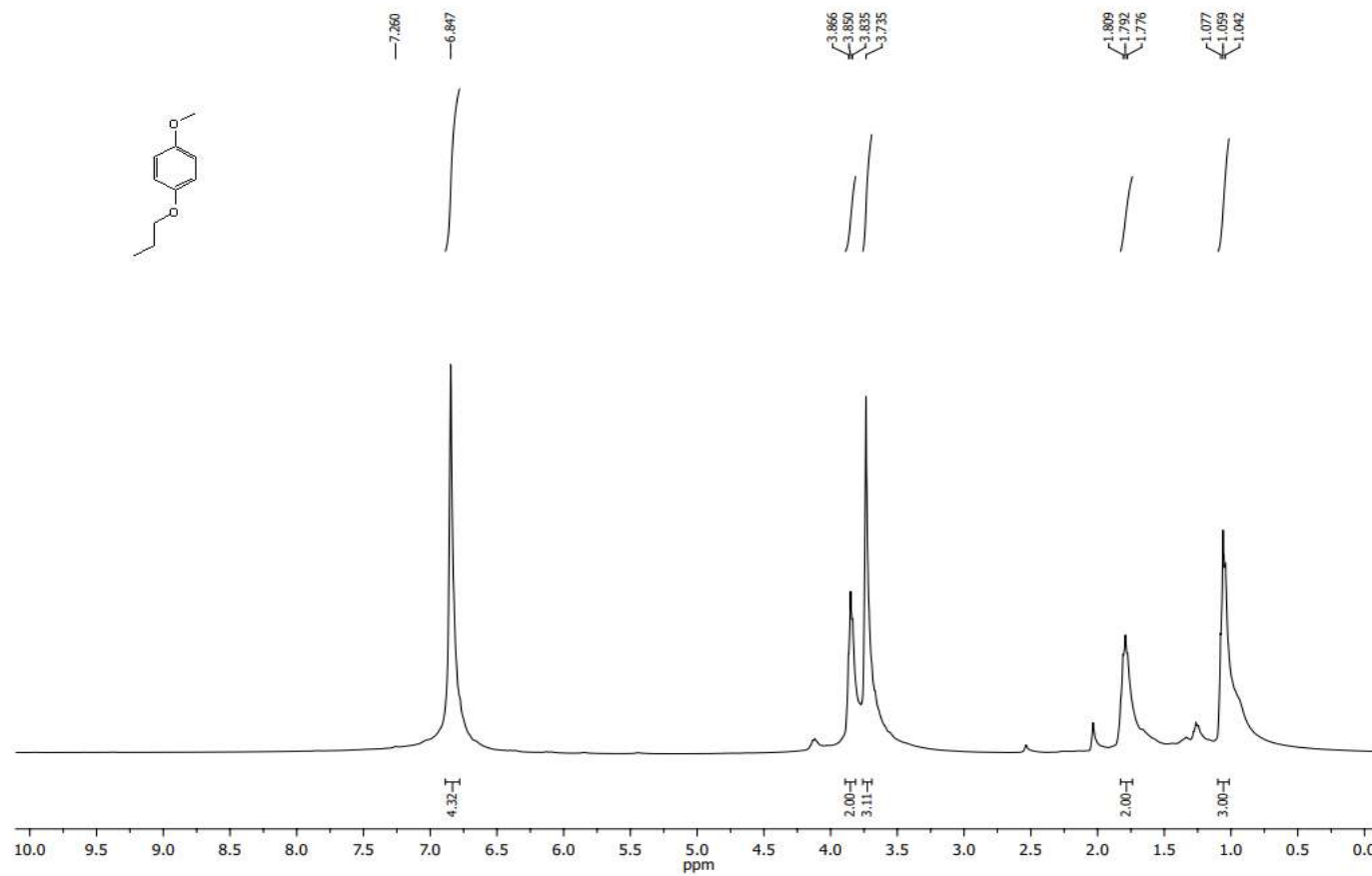
Ek 48 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) kütle spektrumu



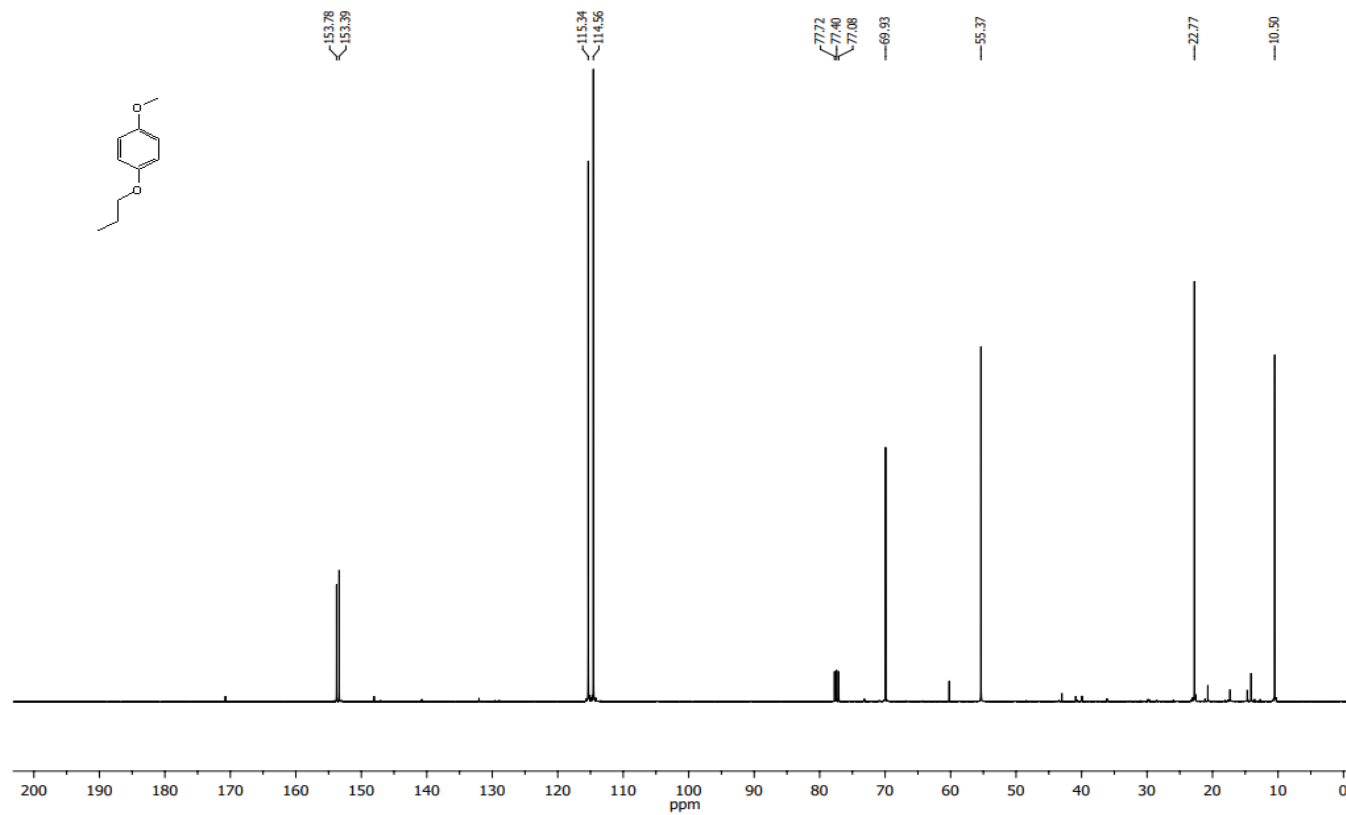
Ek 49 4-Metoksifenol'ün (17) ¹H NMR spektrumu



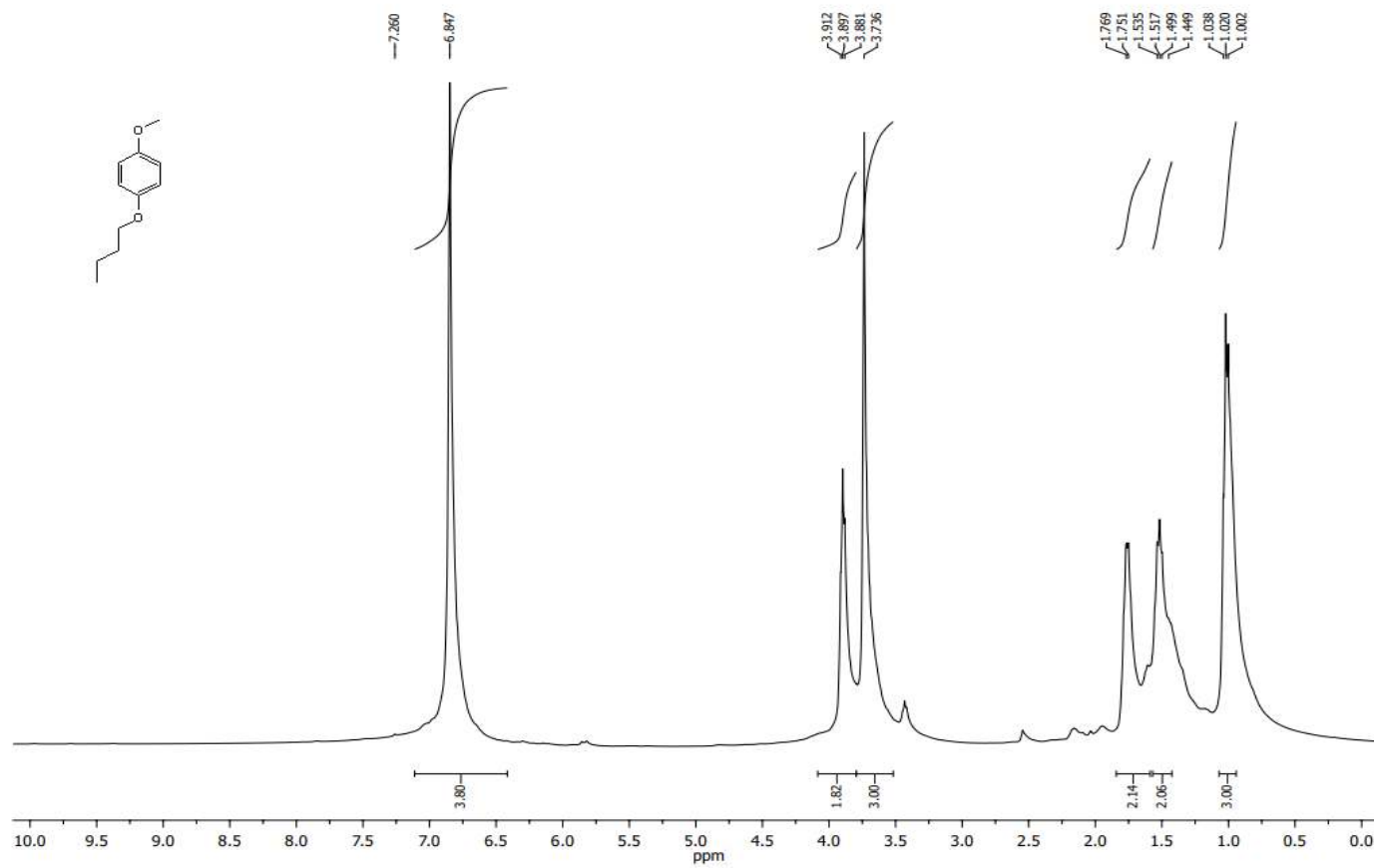
Ek 50 4-Metoksifenol'ün (17) ^{13}C NMR spektrumu



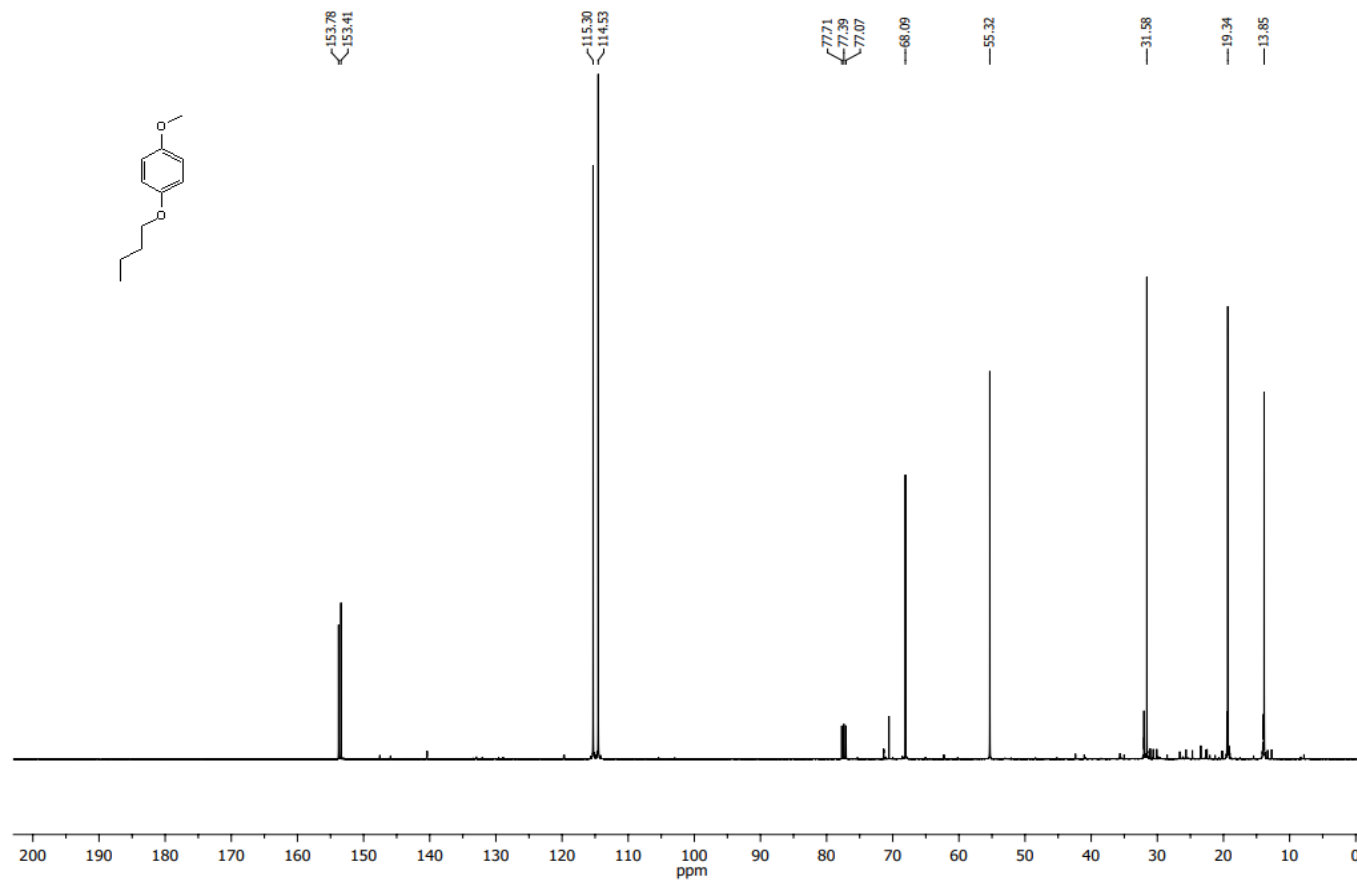
Ek 51 1-Propoksi-4-metoksibenzen'in (18) ¹H NMR spektrumu



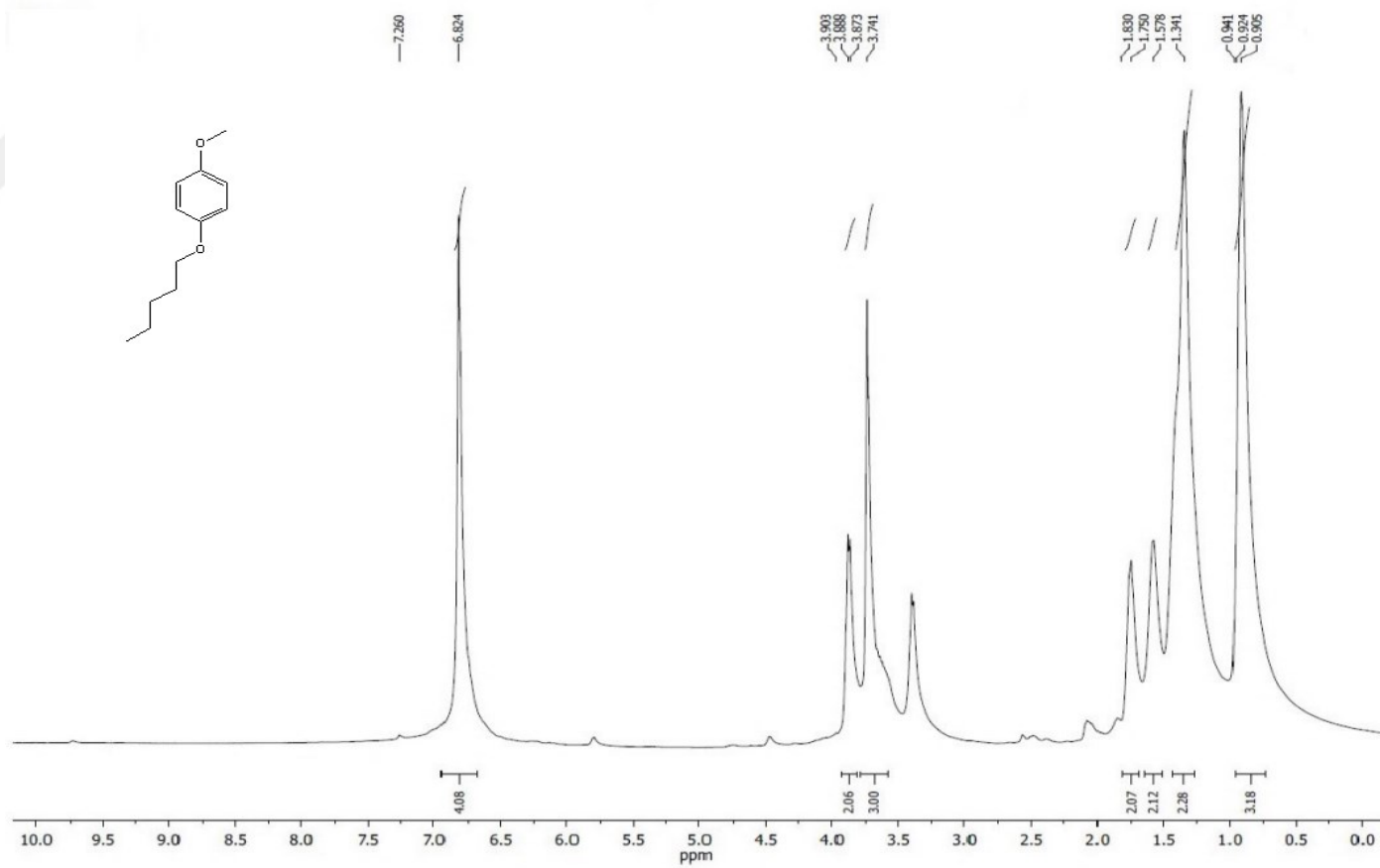
Ek 52 1-Propoksi-4-metoksibenzen'in (18) ^{13}C NMR spektrumu



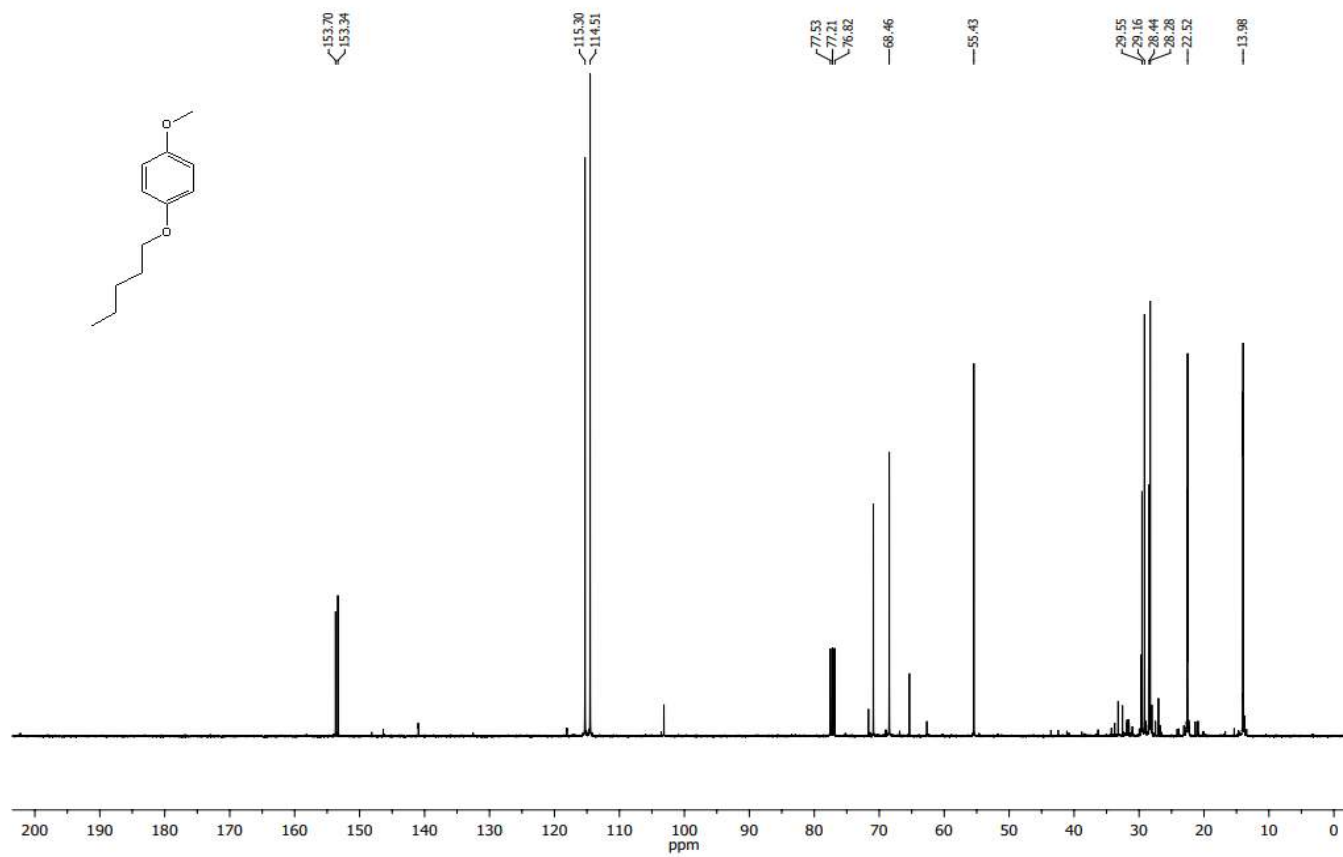
Ek 53 1-Bütoksi-4-metoksibenzen'in (19) ¹H NMR spektrumu



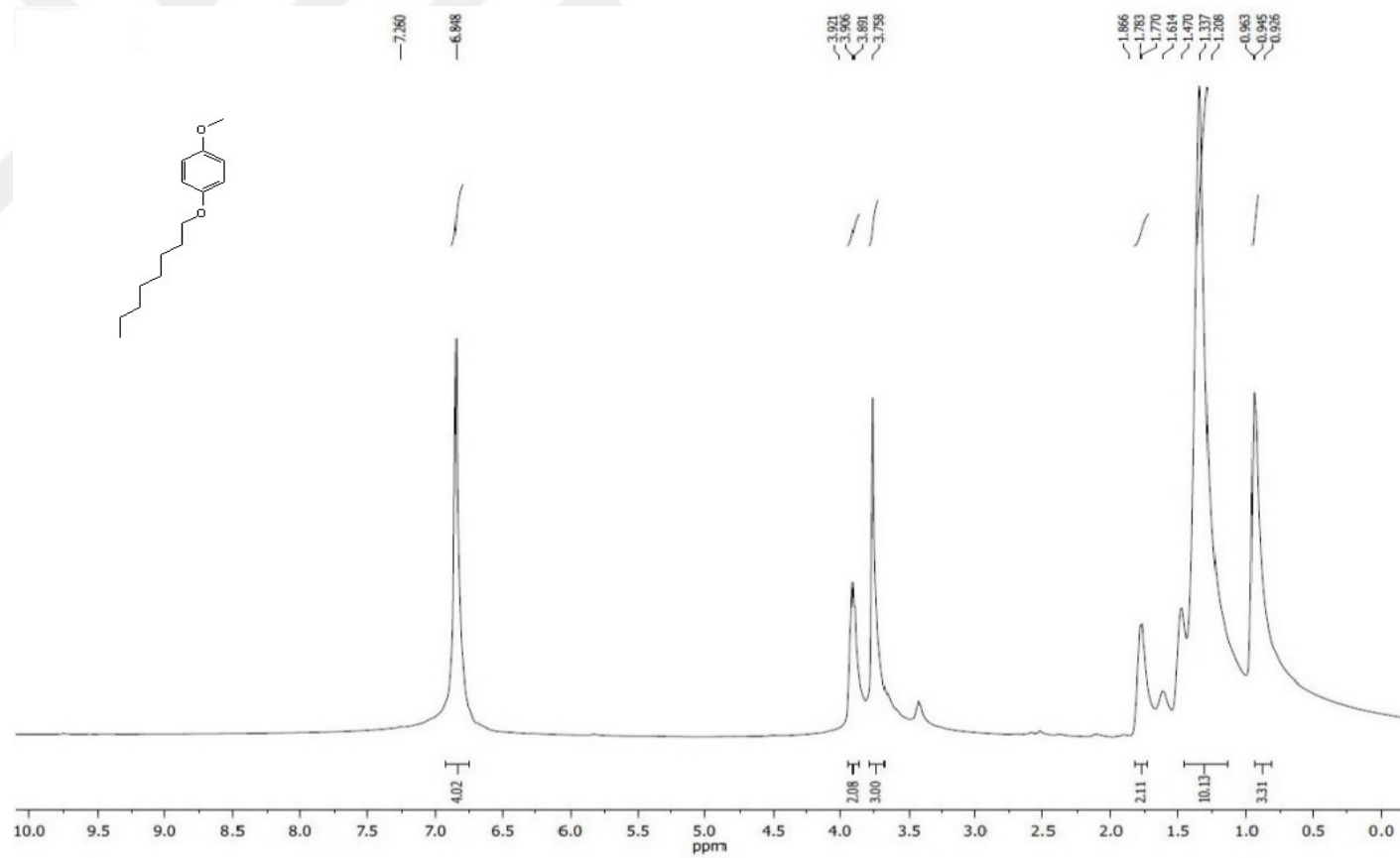
Ek 54 1-Bütoksi-4-metoksibenzen'in (19) ^{13}C NMR spektrumu



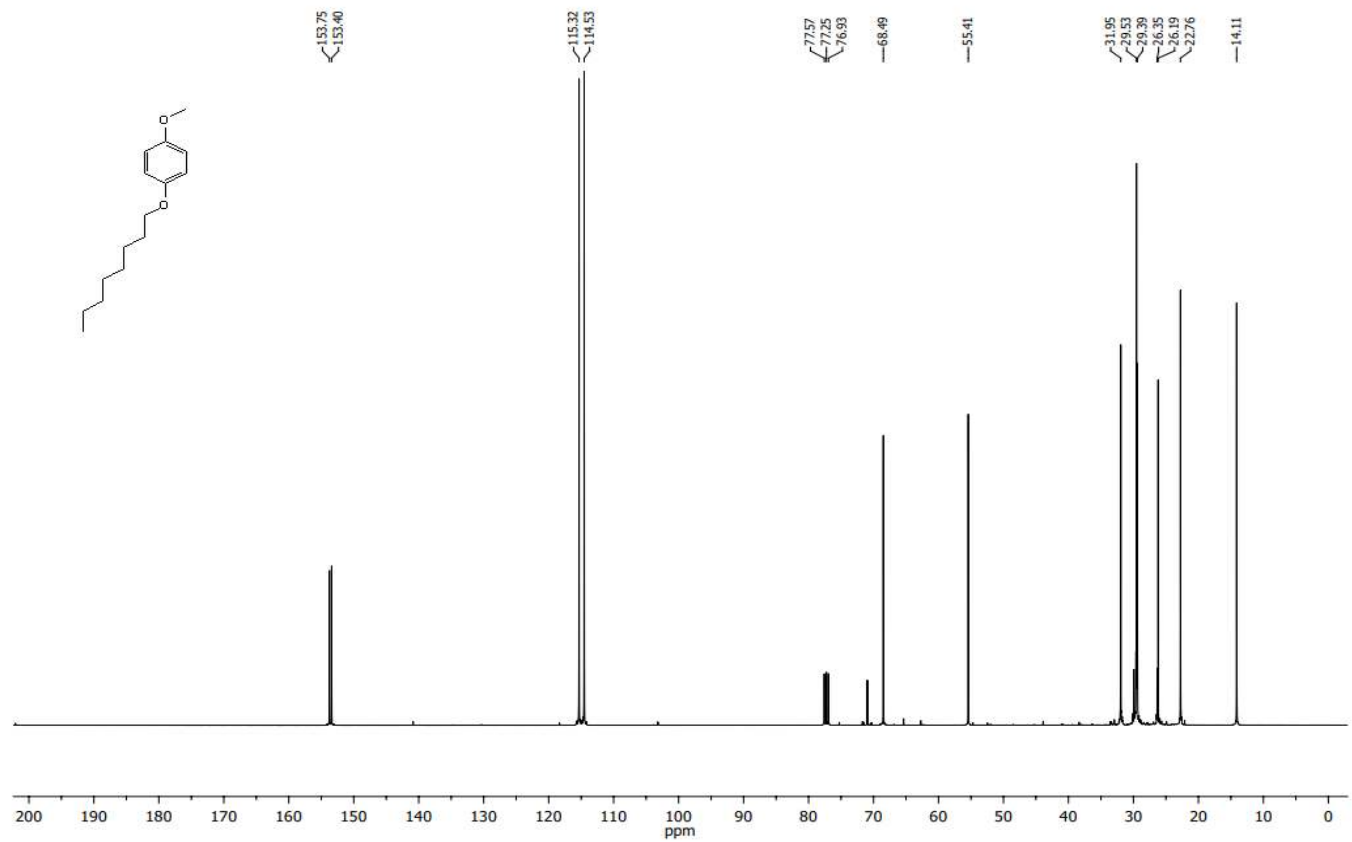
Ek 55 1-Pentoksi-4-metoksibenzen'in (20) ^1H NMR spektrumu



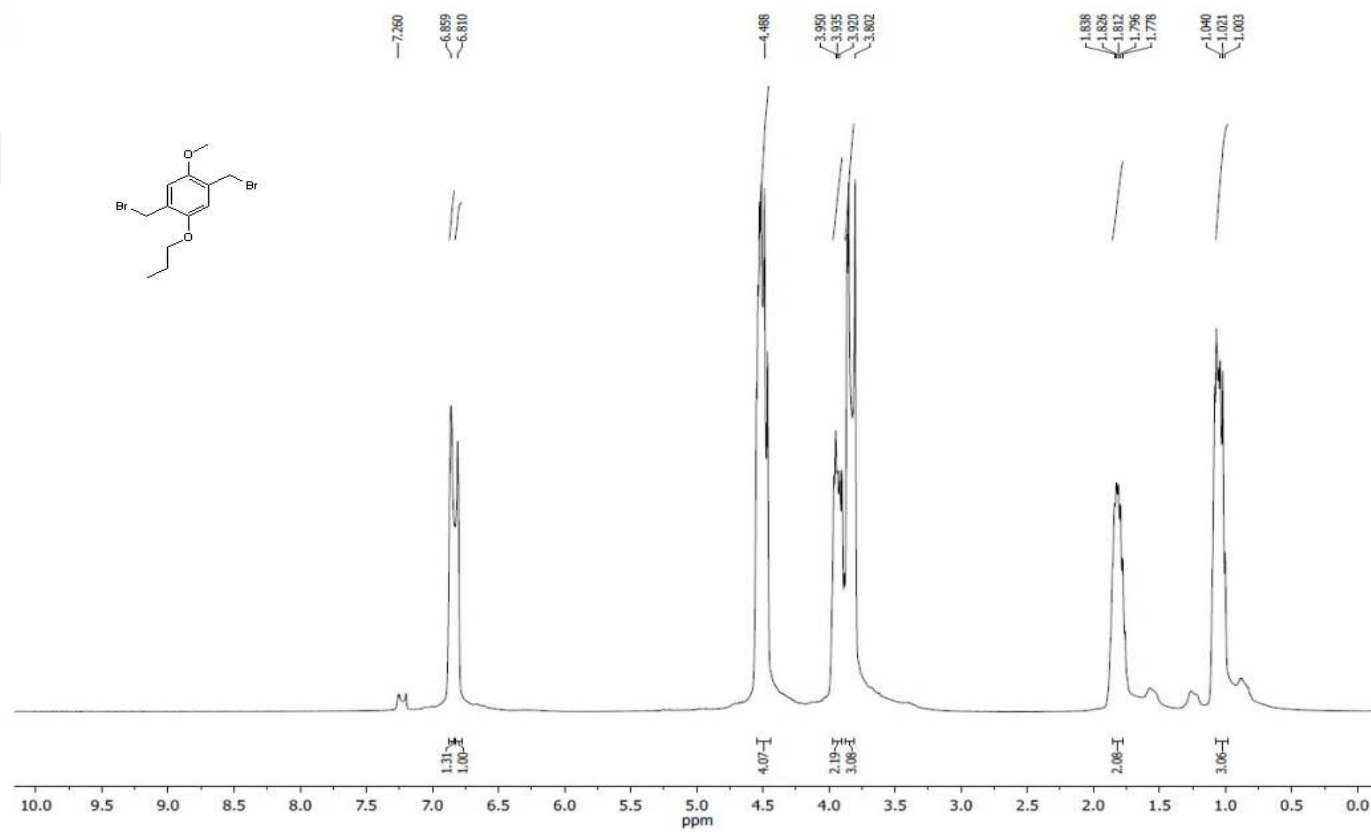
Ek 56 1-Pentoksi-4-metoksibenzen'in (20) ^{13}C NMR spektrumu



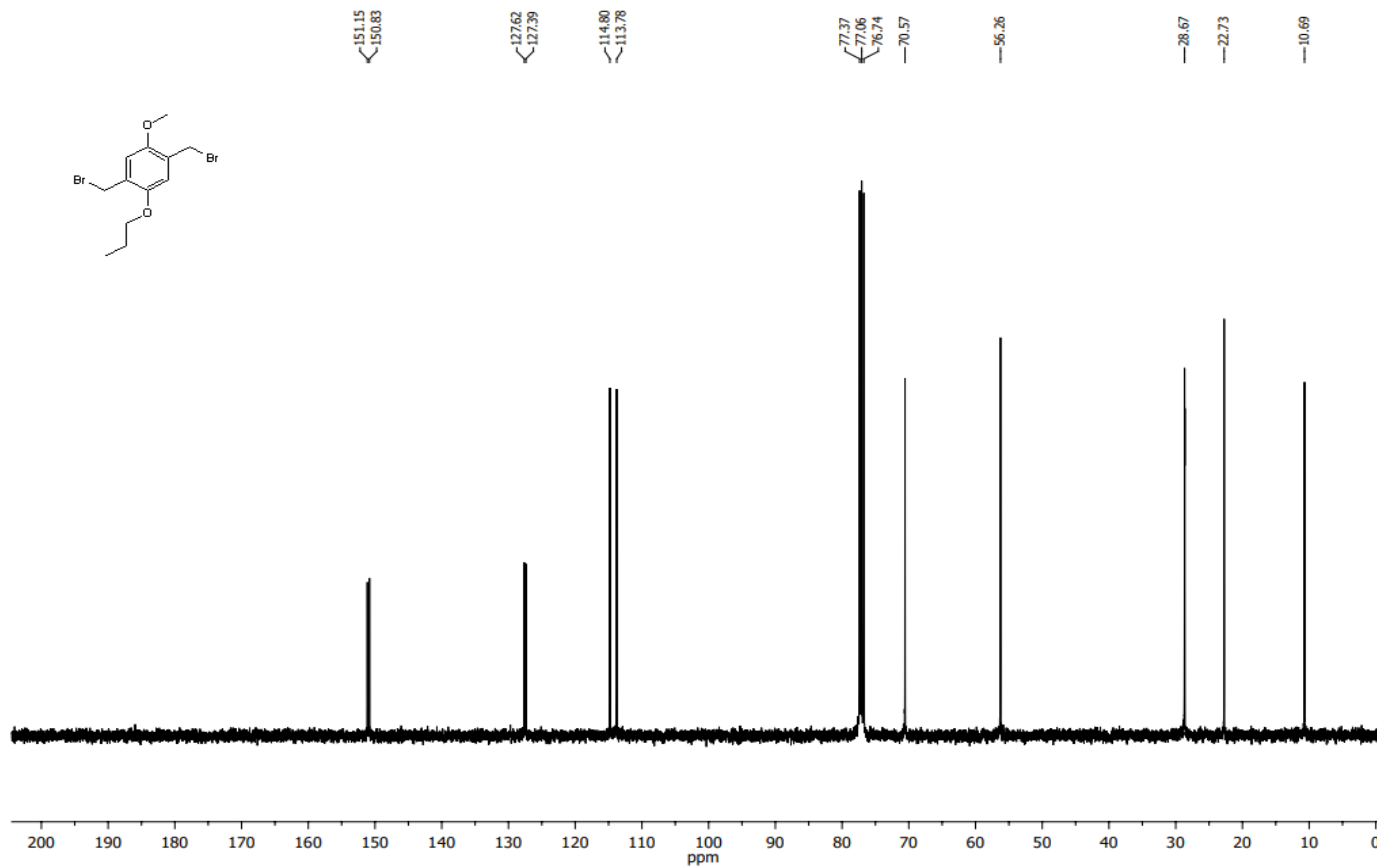
Ek 57 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) ¹H NMR spektrumu



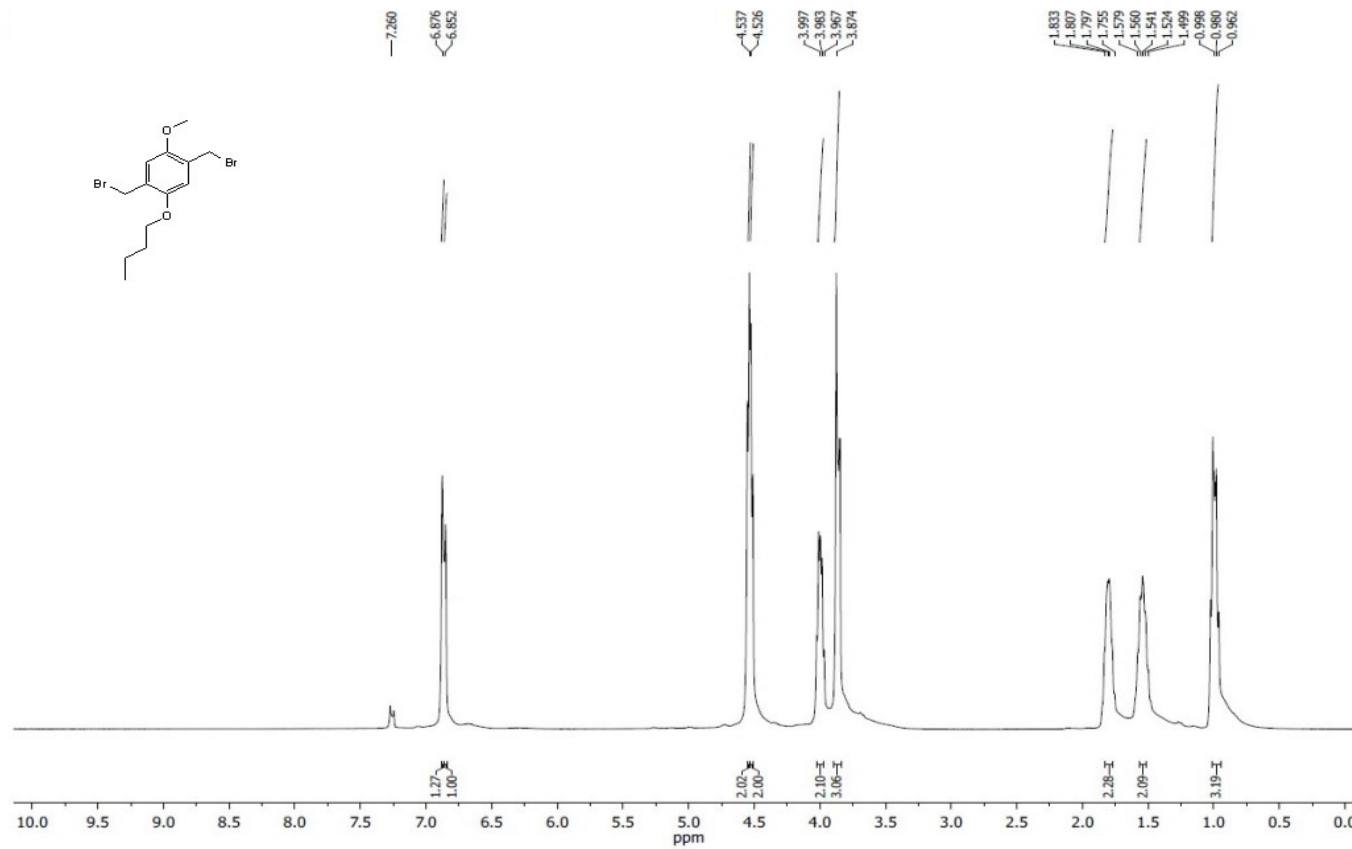
Ek 58 1-Oktoksi-4-metoksi benzen'in (22) ^{13}C NMR spektrumu



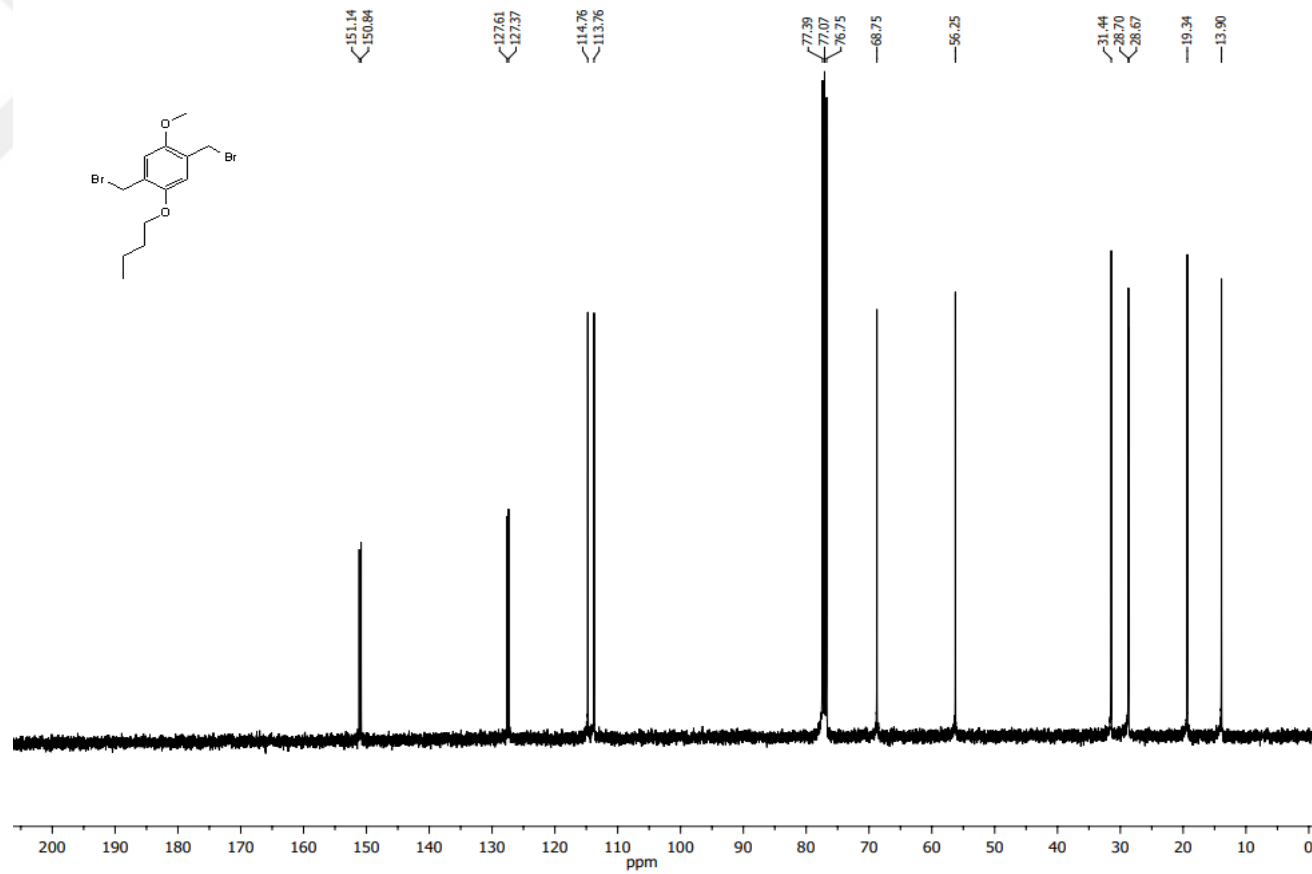
Ek 59 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (**23**) ¹H NMR spektrumu



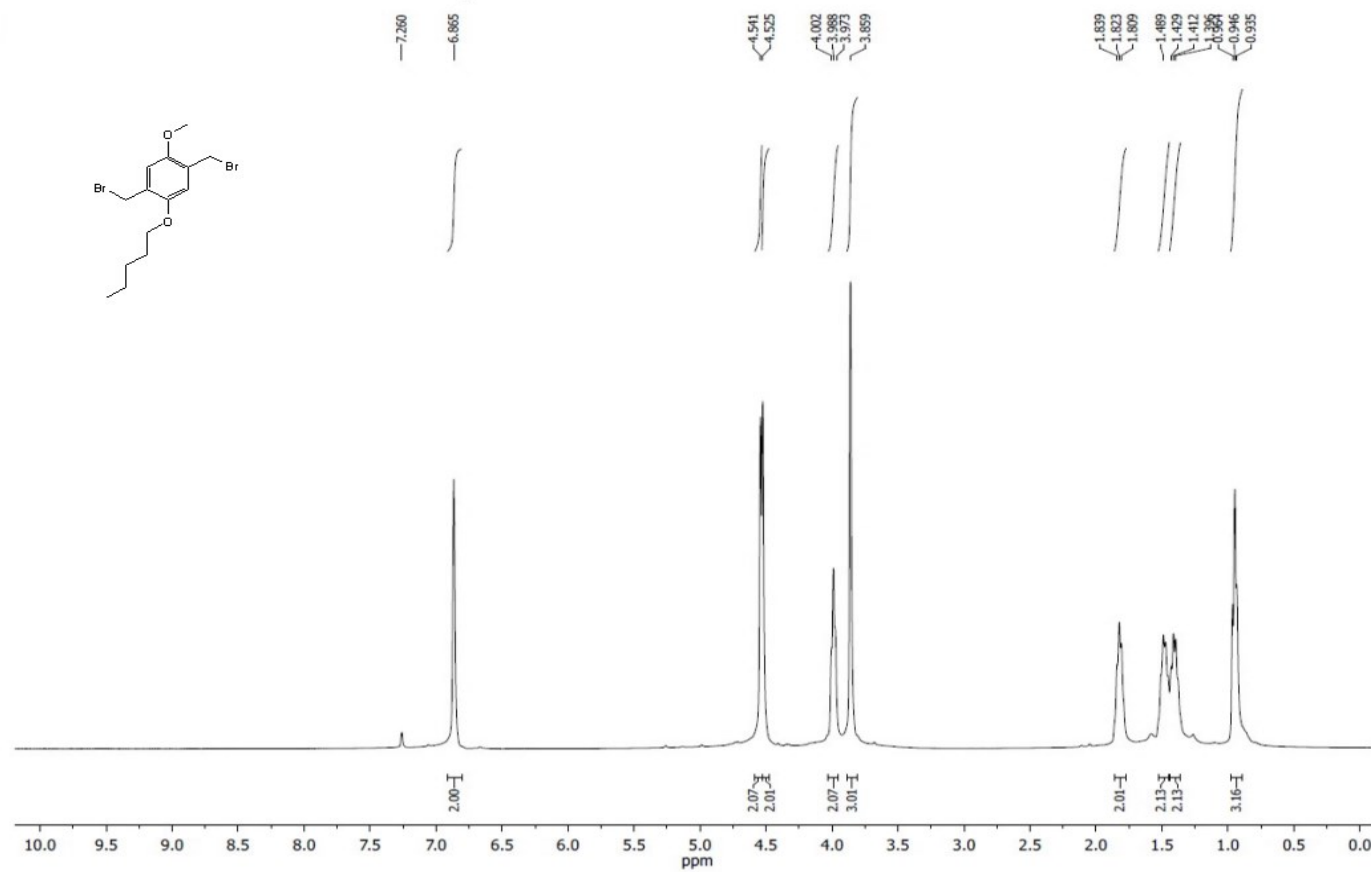
Ek 60 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-propoksi benzen'in (23) ¹³C NMR spektrumu



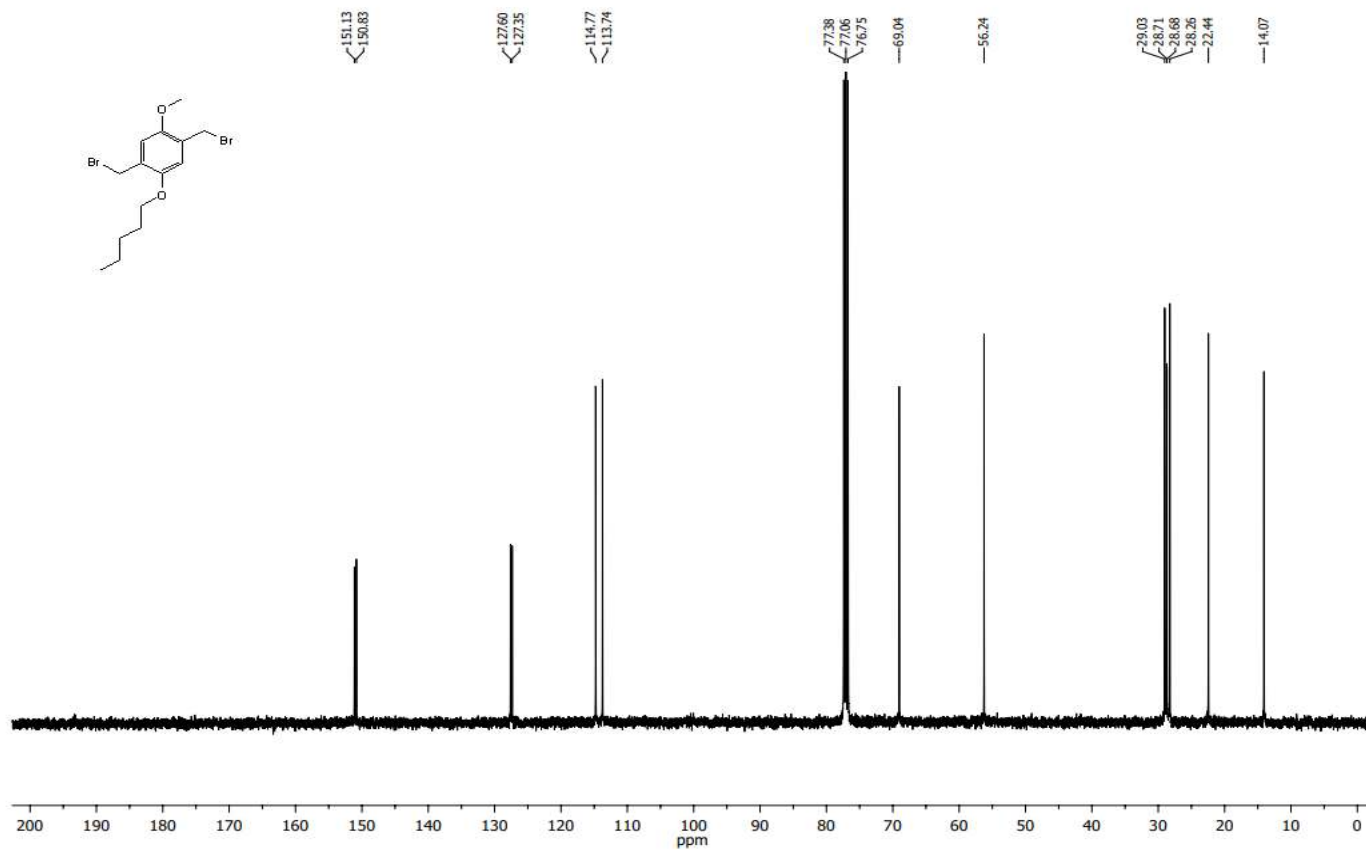
Ek 61 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in (24) ¹H NMR spektrumu



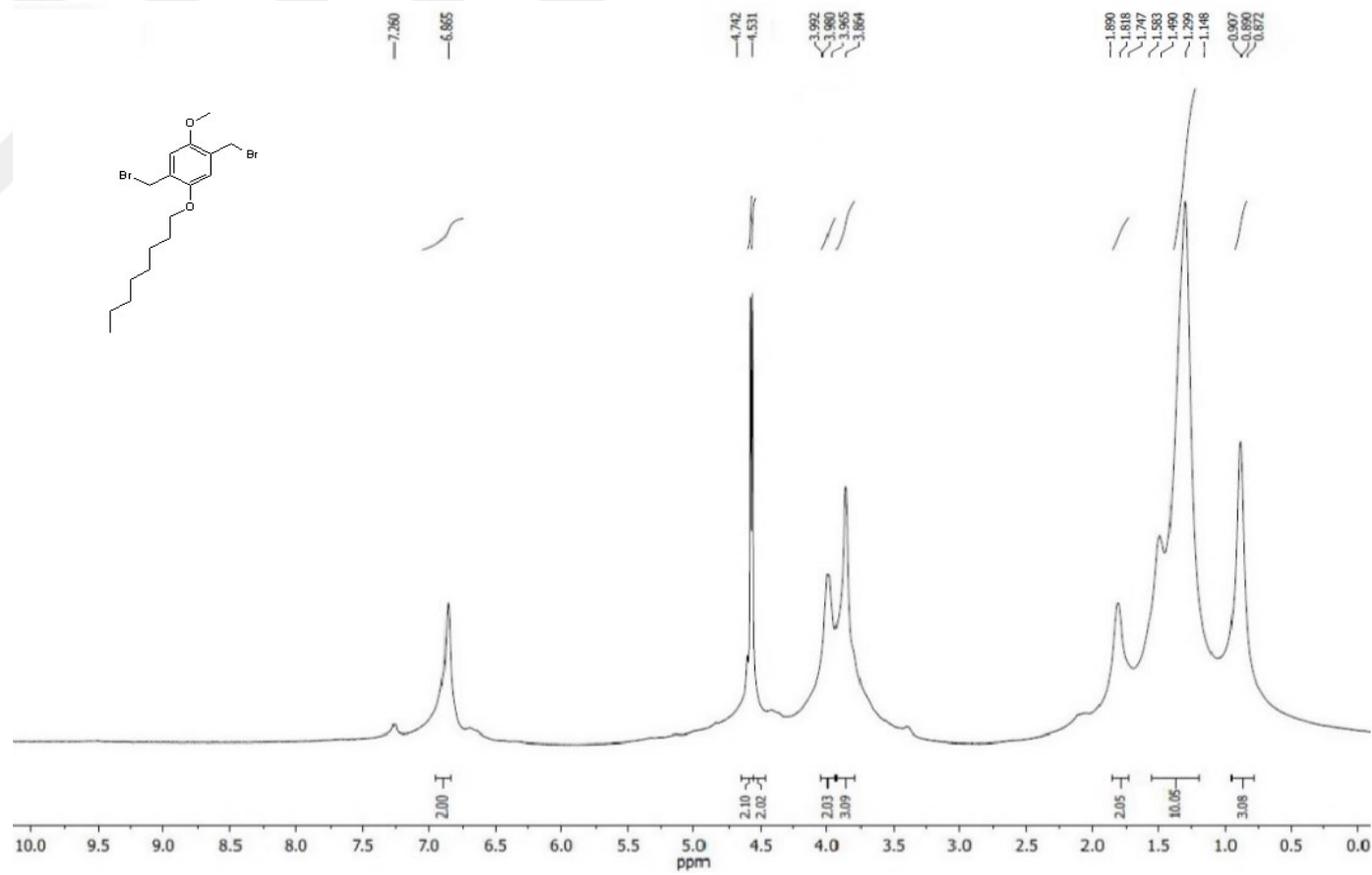
Ek 62 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-bütoksi benzen'in (24) ^{13}C NMR spektrumu



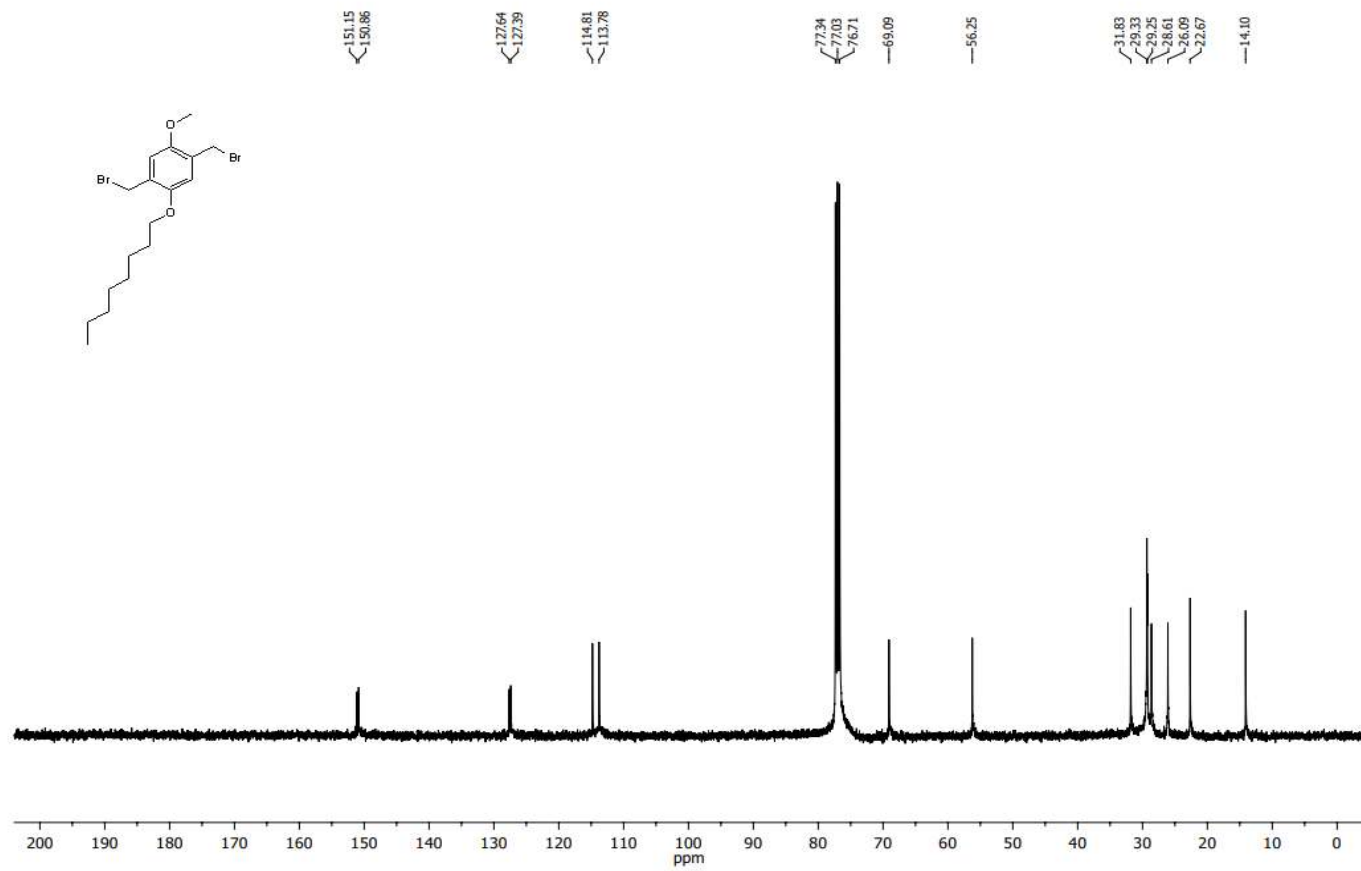
Ek 63 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in (25) ¹H NMR spektrumu



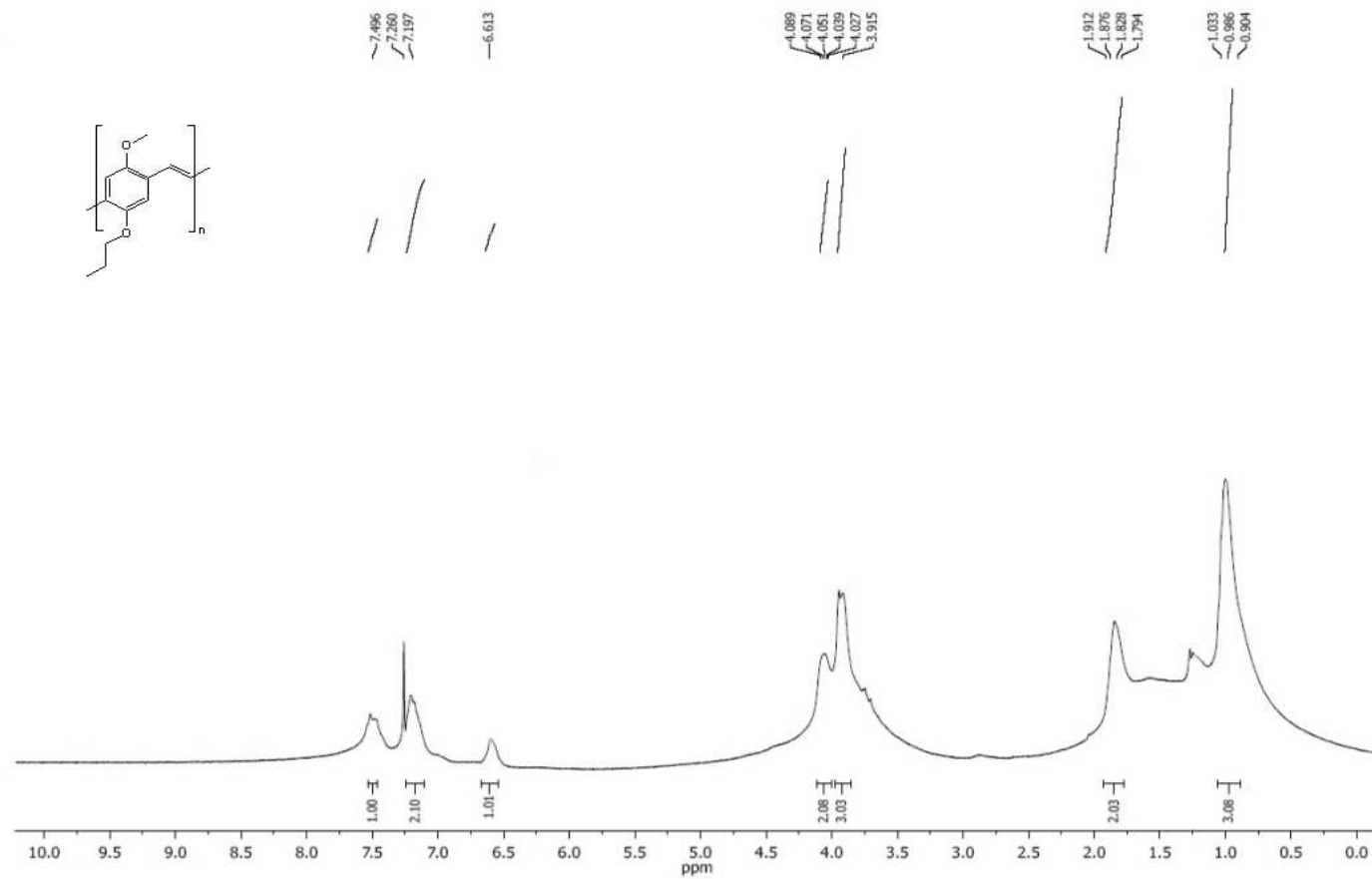
Ek 64 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-pentoksi benzen'in (25) ^{13}C NMR spektrumu



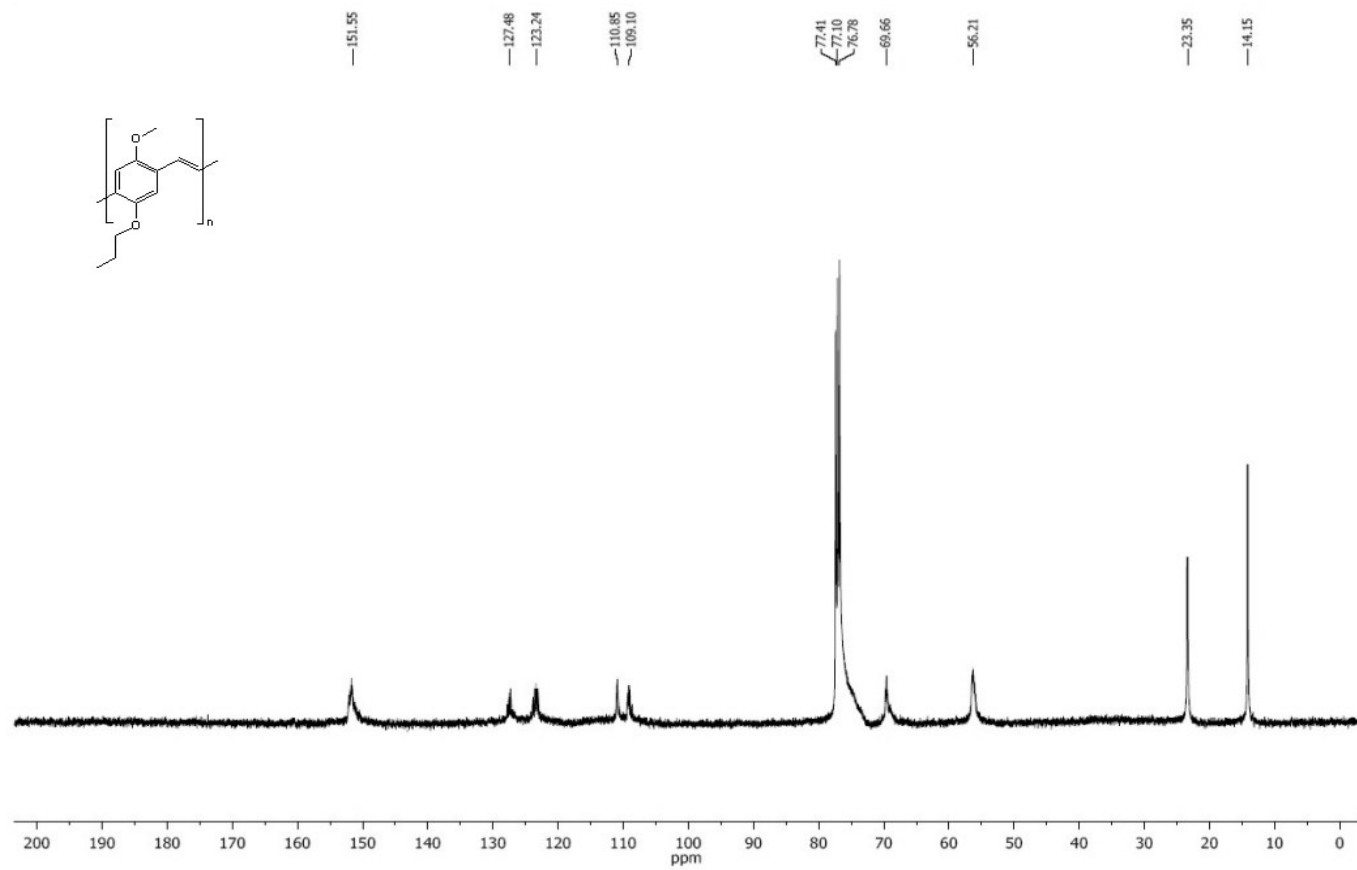
Ek 65 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) ¹H NMR spektrumu



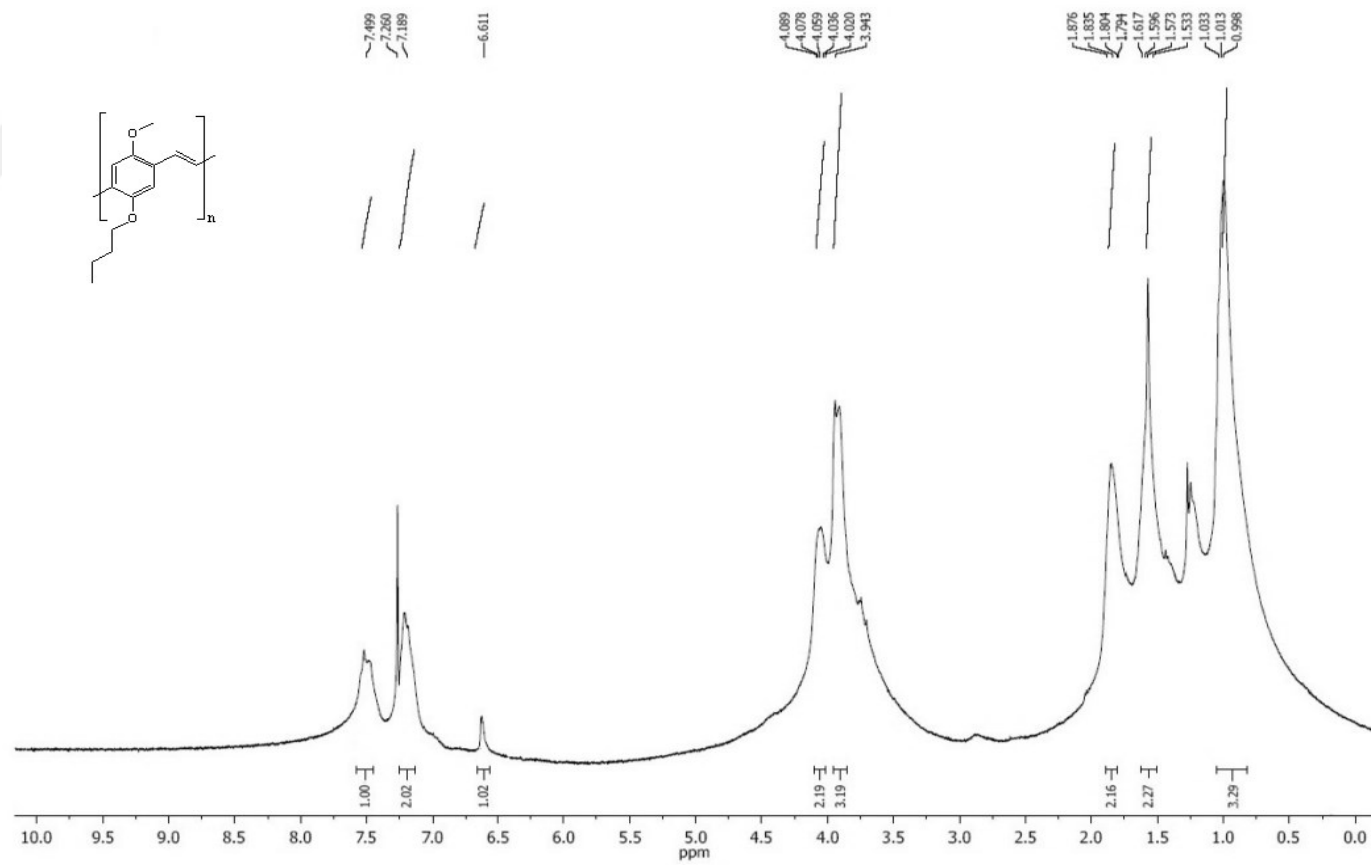
Ek 66 1,4-Bis(brommetil)-2-metoksi-5-oktoksi benzen'in (27) ¹³C NMR spektrumu



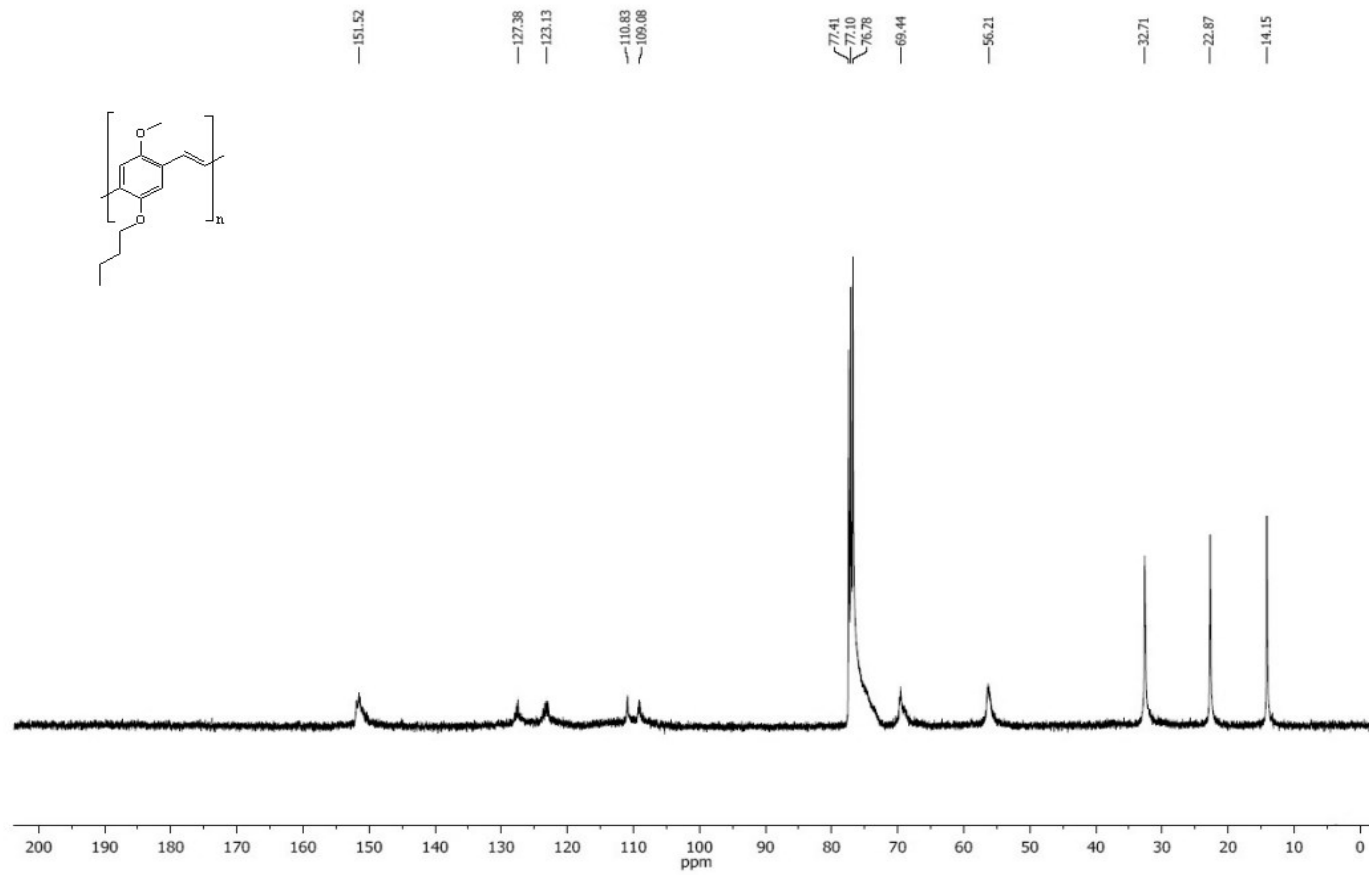
Ek 67 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (**28**) ^1H NMR spektrumu



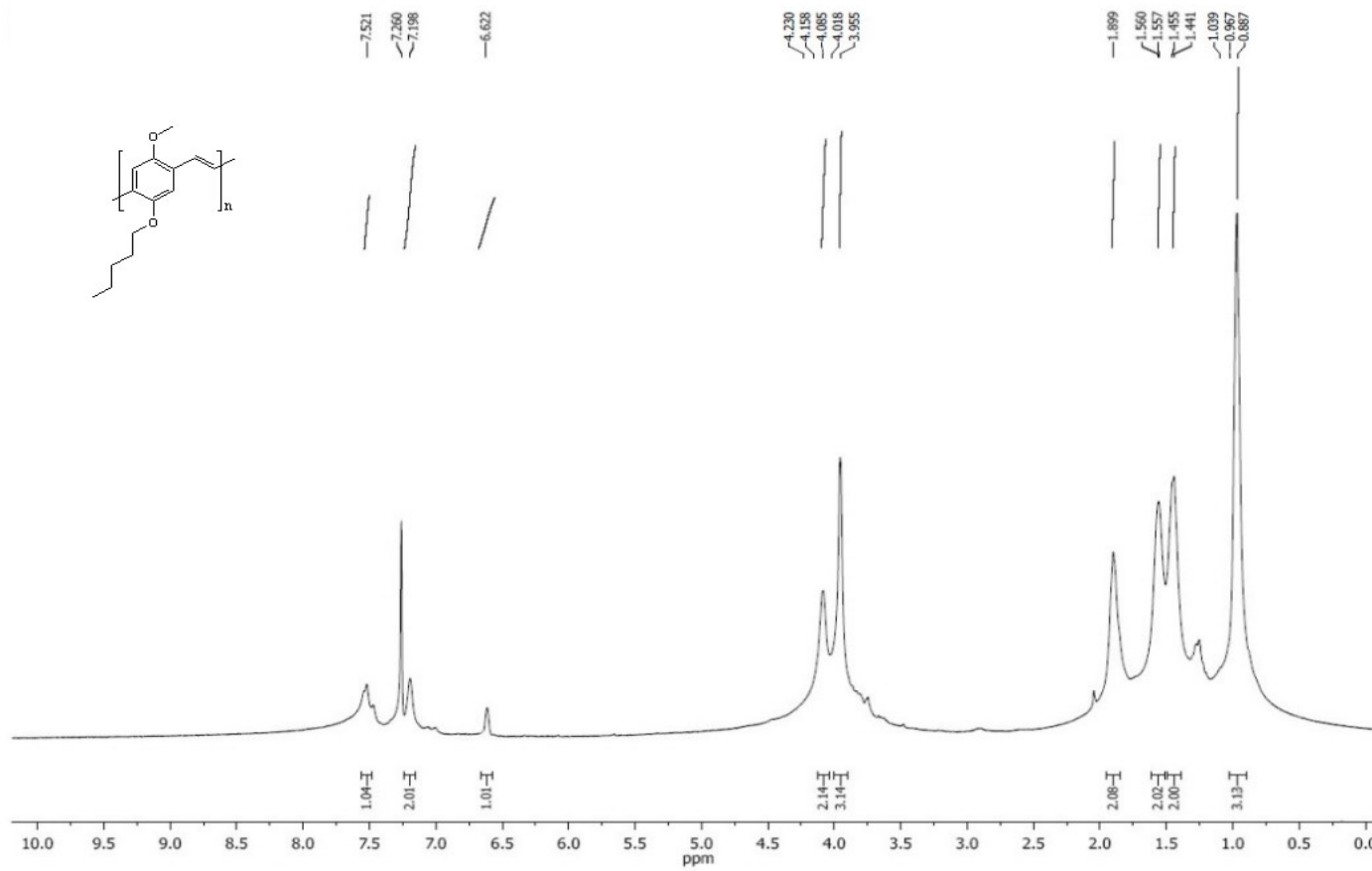
Ek 68 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (28) ^{13}C NMR spektrumu



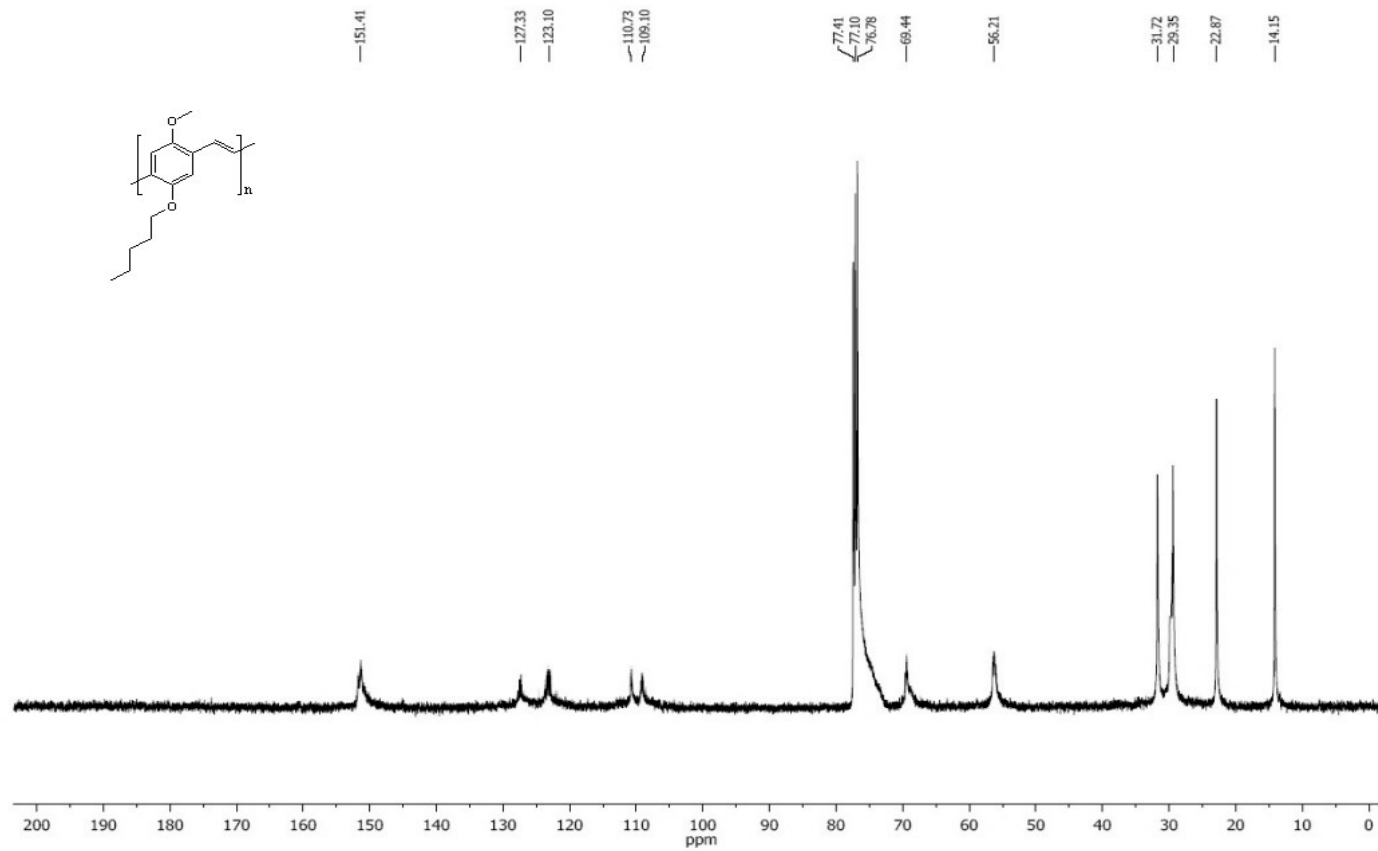
Ek 69 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (29) ^1H NMR spektrumu



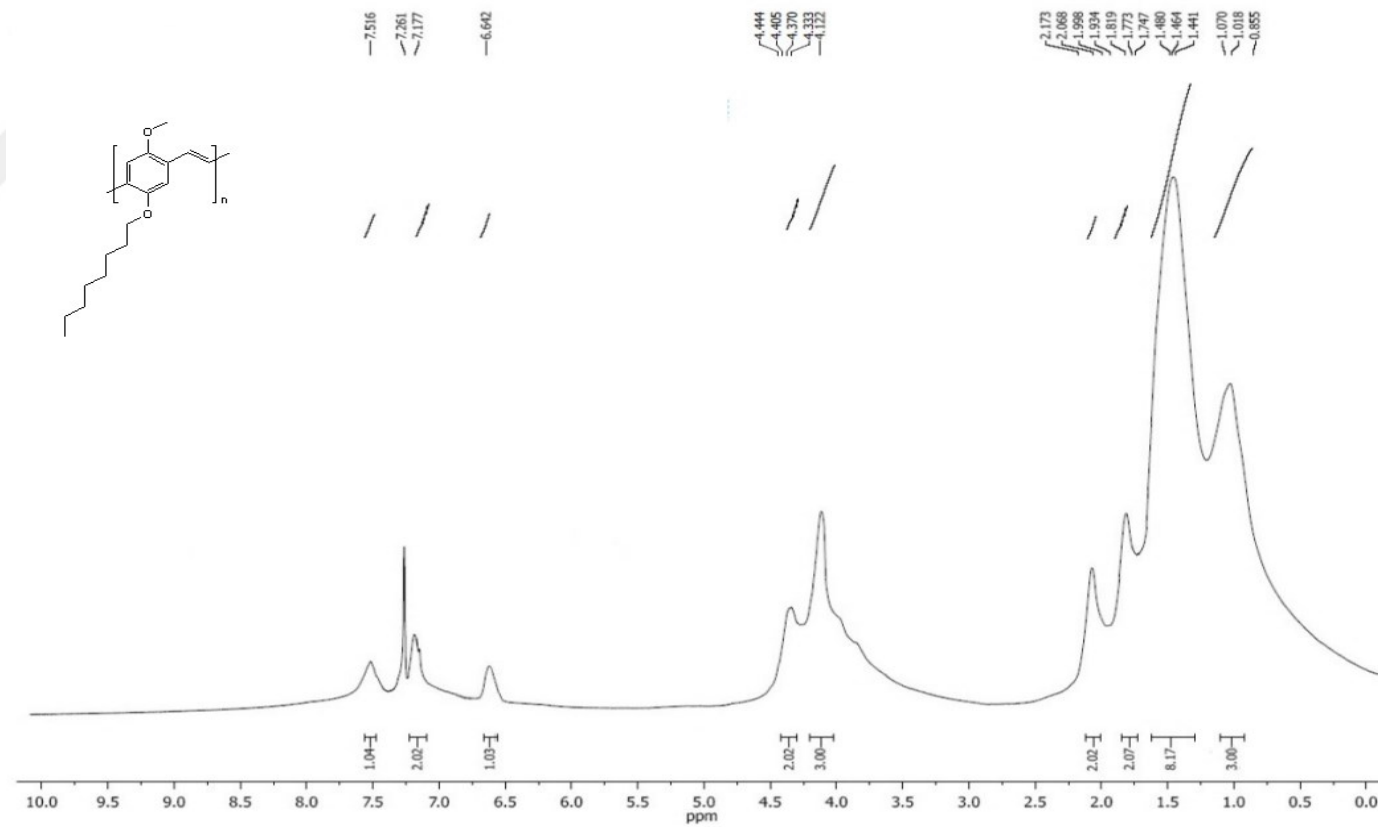
Ek 70 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (29) ^{13}C NMR spektrumu



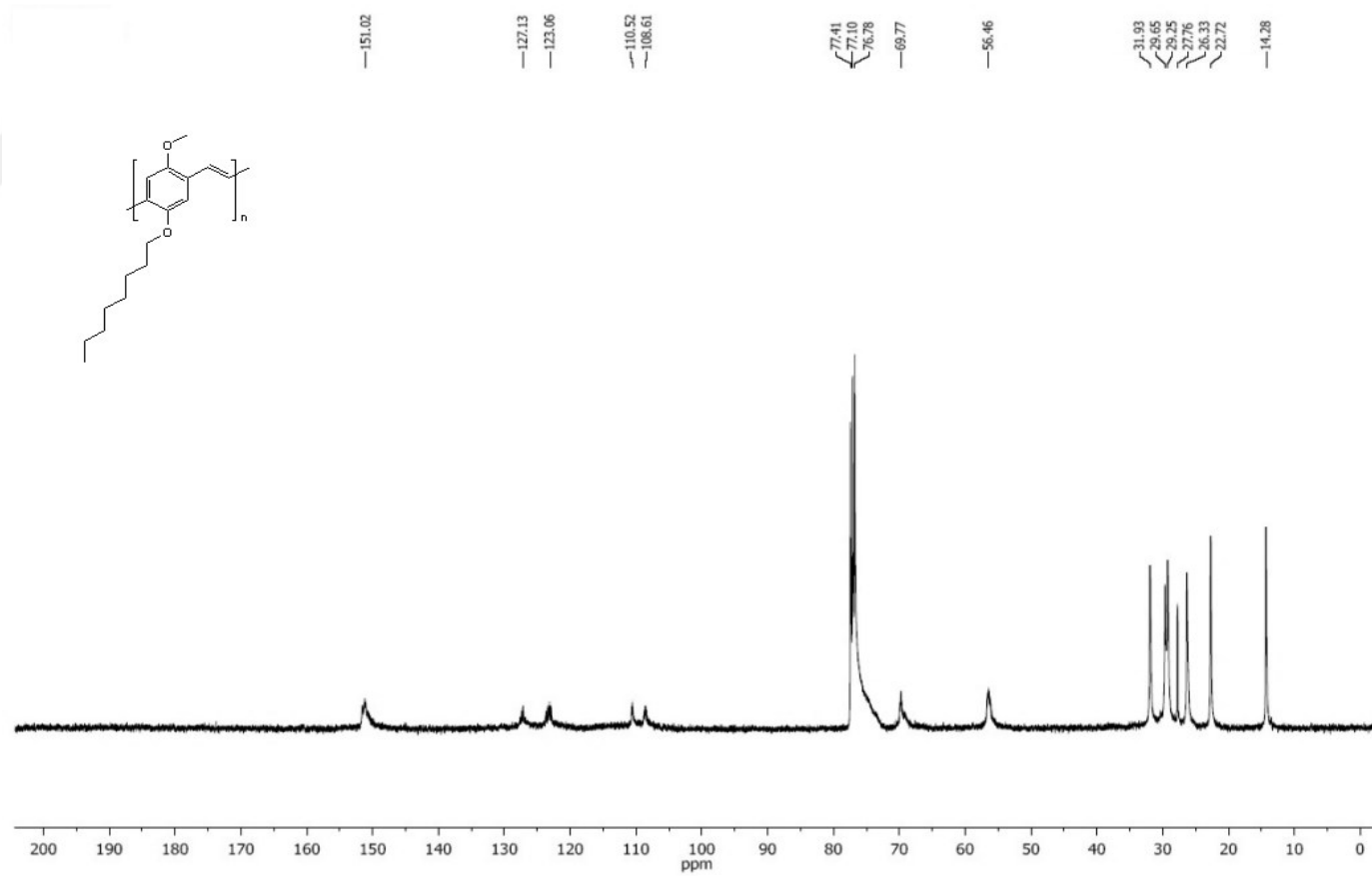
Ek 71 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (30) ^1H NMR spektrumu



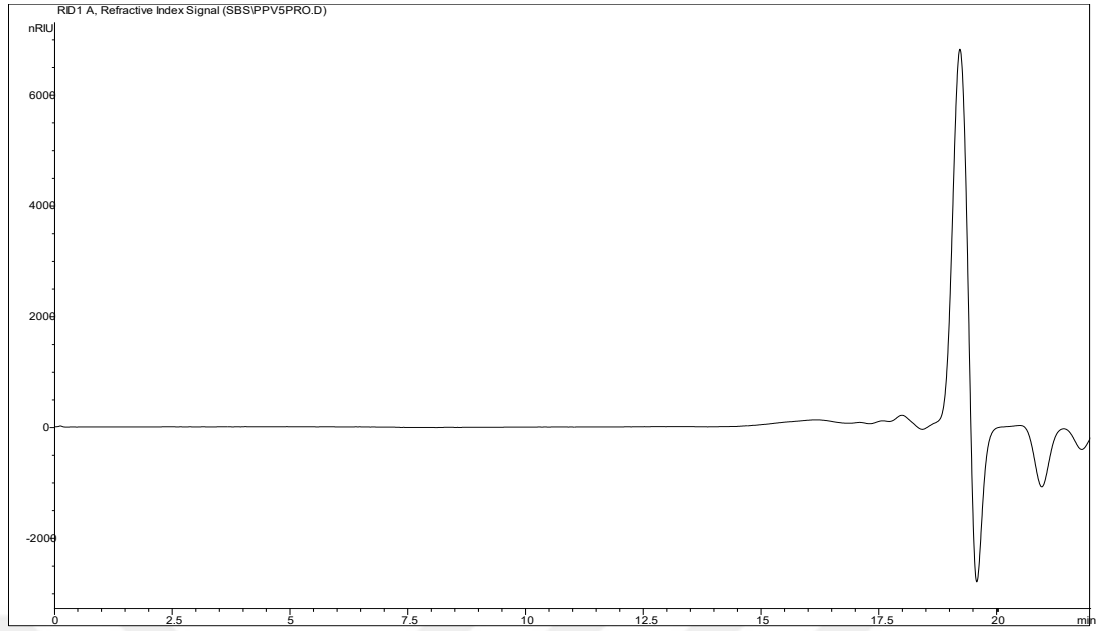
Ek 72 Poli[2-metoksi-5-pentoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (30) ¹³C NMR spektrumu



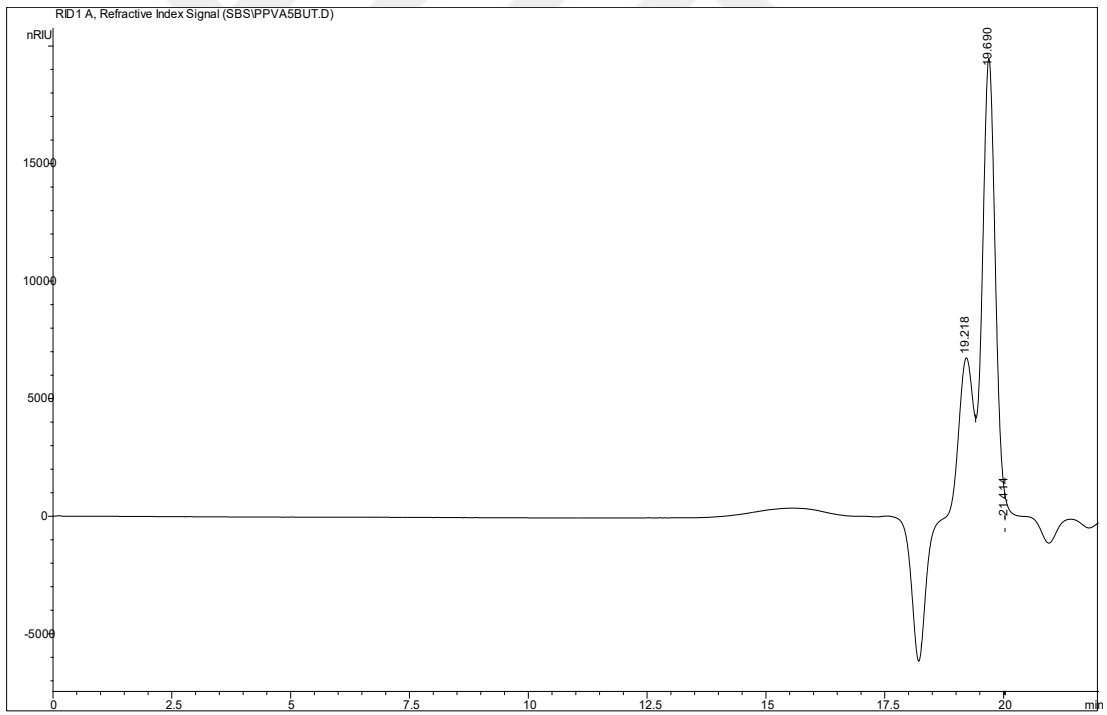
Ek 73 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (32) ^1H NMR spektrumu



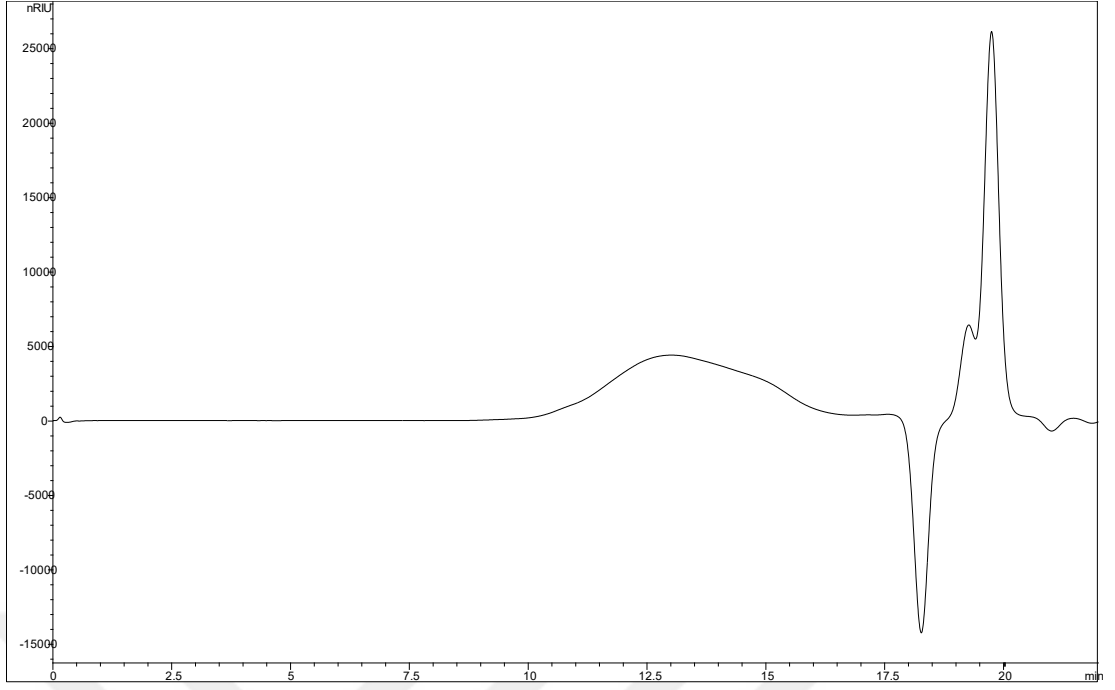
Ek 74 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]’in (32) ^{13}C NMR spektrumu



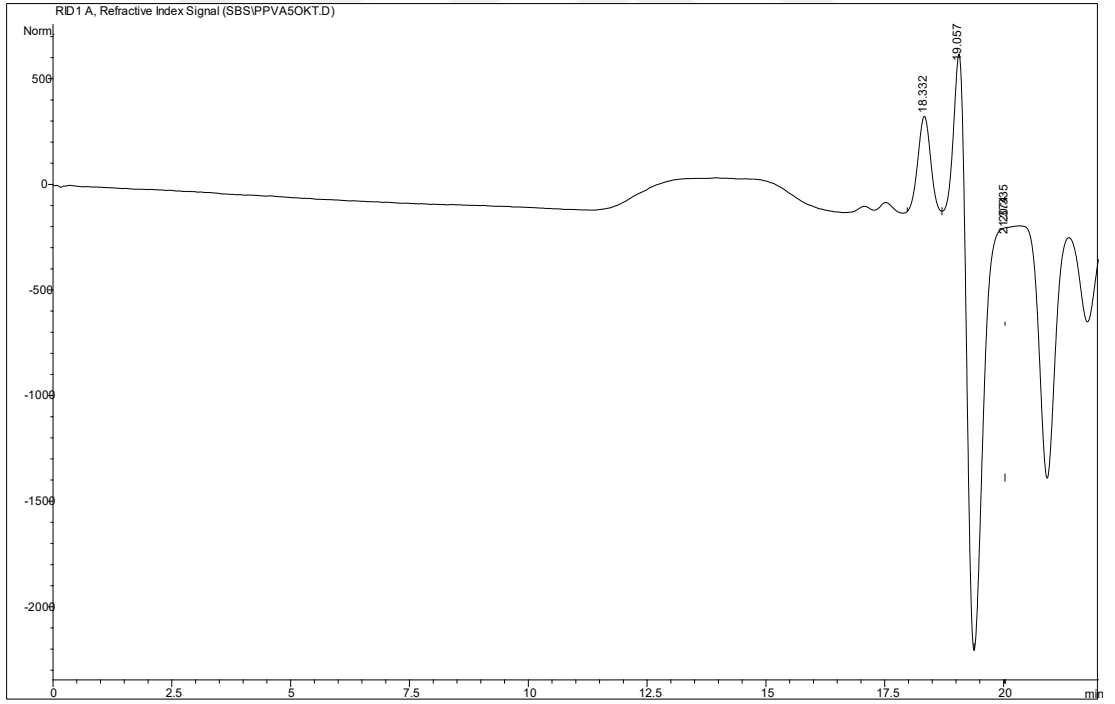
Ek 75 Poli[2-metoksi-5-propoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (28) GPC elüsyon grafiği



Ek 76 Poli[2-metoksi-5-bütoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (29) GPC elüsyon grafiği



Ek 77 Poli[2-metoksi-5-heptoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (31) GPC elüsyon grafiği



Ek 78 Poli[2-metoksi-5-oktoksi-1,4-fenilenvinilen]'in (32) GPC elüsyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı ve Soyadı: Ahmet ÖZER

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Mezun olduğu okul	Mezuniyet yılı
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü	2001
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Kimya ABD	2005

ULUSLARARASI MAKALELER

(Tez Kapsamında Yapılanlar)

- Zengin, H., Özer, A., Zengin, G. (2023). Studies of various properties of different derivatives of asymmetric poly (paraphenylenevinylene) (PPV) polymers for light emitting applications. Optical Materials, 141, 113903.
- Zengin, H., Özer, A., Zengin, G. (2023). Synthesis, characterization and spectroscopical investigation of poly(paraphenylenevinylene) (PPV) polymers with symmetric alkoxy side-chain lengths. Journal of Polymer Research, 30:284.
- Zengin, H., Özer, A., Zengin, G. (2023). Studies of optical, photophysical, and thermal properties of poly(paraphenylenevinylene) (PPV) polymers with symmetric alkoxy side-chain lengths for potential application in electronic devices. Polym Eng Sci., 63:2973–2984.

BİLDİRİLER

(Tez Kapsamında Yapılanlar)

- Zengin, H., Özer, A., Zengin, G. (2016). Conductive Polymers and Their Applications: Features and Uses of Gilch Polymerization. International Engineering, Science and Education Conference (INESEC), Diyarbakır, 11-21.

(Tez Kapsamı Dışında Yapılanlar)

- Demir, M., Zengin, H., Korkmaz, H., Zengin, G., Özer, A. (2014). Polianilin/Kalsiyum Oksit Partikülleri Kompozit Malzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik İncelenmesi. V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Tokat, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 1-4 Eylül, P75, 137.
- Özer, A., Zengin, H. B., Saraydın, D. (2002). Maleik anhidrit-ard-stiren Kopolimerinde Uranil İyonu Adsorpsiyonu. XVI.Ulusal Kimya Kongresi, Konya, s.889