

4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter ile 3,4-etilendioksitiyofen İletken Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Elif ŞAHİN IŞGIN^{1,*}, Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU²,
Ersen TURAÇ², İbrahim DEMİR²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fak. Kimya. Böl., Tınatepe Kampüsü, İzmir.

²Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya. Böl., Niğde.

Özet

Bu çalışmada 4-aminobenzo-15-taç-5 ile tiyofen-3-karbaldehit arasındaki kondenzasyon tepkimesi ile yeni bir 4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter (TAE) monomeri sentezlendi. TAE'nin 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) elektriksel olarak iletken kopolimeri elektrokimyasal yöntem ile sentezlendi. Kopolimerin karakterizasyonu; dönüşümlü voltametri (CV), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termal gravimetrik ısıl analizi (TGA), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri ile yapıldı.

Anahtar kelimeler: İletken polimerler, 3,4-etilendioksitiyofen, tiyofen.

Synthesis and Characterization of Conducting Copolymers of 4-aminobenzo-15-crown-5 with thiophene-3-carbaldehyde with 3,4-ethylenedioxythiophene

Abstract

In this study a new 4' (N-(Thiophen-3-yl methylene) benzenamine-15-crown-5 ether (TAE) monomer was synthesized by condensation reaction between 4-aminobenzo-15-crown-5 with thiophene-3-carbaldehyde. Electrically conducting copolymer of TAE with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) was achieved by electrochemical methods. Characterization of the copolymer was performed by cyclic voltammetry (CV), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) methods.

Keywords: Conducting polymers, 3,4-ethylenedioxythiophene, thiophene.

* Elif ŞAHİN IŞGIN, elif.sahin@deu.edu.tr, Tel: (232) 301 95 07.

1. Giriş

1977 yılından bu yana iletken polimerler hem akademik hem de ticari uygulamaları nedeniyle büyük önem kazanmıştır. İletken polimerlerin bazı uygulamaları arasında organik transistörler, biosensörler, modifiye elektrodlar, ışık yayan diyotlar ve elektrokromik cihazlar sayılabilir [1-4]. Son zamanlarda taç eterler, analitik kimyada özellikle kapiler elektroforez, gaz kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılarak kiral ve rasemik amino asitler için kiral selektör olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar [5, 6]. Ticari uygulamalardaki gerekli ihtiyacı karşılamak amaçlı, yeni iletken polimerlerin sentezine yönelik çalışmaların yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. İletken polimer sentezinde çeşitliliği artırmak için monomerin yapısal özelliklerini ayarlama, farklı polimer omurgasının kullanımı ya da özel fonksiyonel grupların kullanımı ile polimerlerin modifikasyonları yapılabilmektedir [7]. Son yıllarda; tiyofen esaslı taç eter iletken polimerinin sentezi ve karakterizasyonu çeşitli çalışma gruplar tarafından incelenmiştir [8, 9].

Kopolimerizasyon, iletken polimerin özelliklerini artırmak ve kontrollü polimerleşmeyi sağlamak için kullanılan bir yöntemdir. Elektrokimyasal olarak kopolimerleşme, sentetik yaklaşımların aksine sentezi kolay olup, polimerin iletkenliğini artırmak amaçlı kullanılan bir yöntemdir. Literatürde iletken kopolimer sentez ve uygulamasına yönelik çalışmalar vardır [10]. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile sentezlenen iletken kopolimerler hızlı anahtarlama yeteneğine ve yüksek kararlılığa sahiptir. Bu nedenle EDOT ile yapılan iletken kopolimer çalışmalarına literatürde oldukça fazla rastlanmaktadır [11, 12].

Bu çalışmada, tiyofen esaslı taç eter iletken polimer sentezine yönelik çalışmalar göz önüne alınarak daha önce sentezi yapılmamış 4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter (TAE) monomeri sentezlenmiştir. Monomerin karakterizasyonu ¹H-NMR, FTIR, DTA, TGA teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Monomerin elektrokimyasal teknikler kullanılarak EDOT ile kopolimeri elde edilmiştir. Sonuçlar CV, FTIR, TGA, SEM ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Kimyasallar

4-aminobenzo-15-taç-5 (Aldrich) ve tiyofen-3-karbaldehit(Aldrich); monomer sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Metanol (Aldrich); monomer sentezinde çözücü olarak kullanıldı. Kloroform (KL) (Aldrich); kristallendirme yapmak için kullanıldı. Asetonitril (AN) Aldrich); çözücü olarak kullanıldı. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) (Aldrich); elektrokimyasal sentez esnasında komonomer olarak kullanıldı. LiClO₄ (Aldrich) ve NaClO₄ (Aldrich) destek elektrolit olarak kullanıldı.

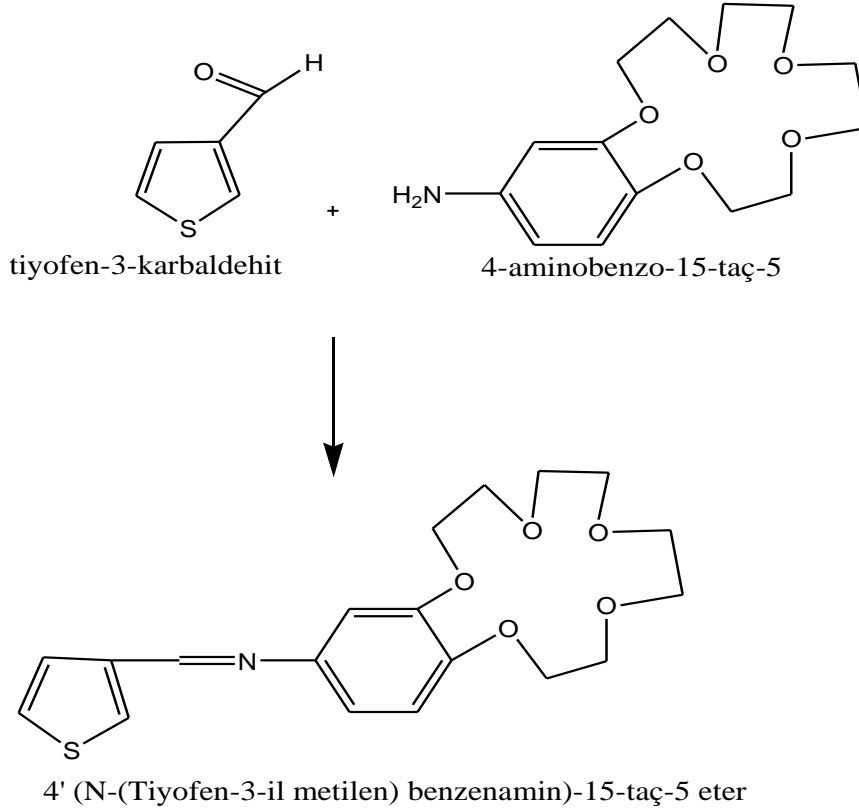
2.2. Cihazlar

Dönüşümlü voltammogramları (CV) kaydetmek amaçlı CH Instruments 600 potansiyostat kullanıldı. X-Y kaydedicisi ve CV hücresinde çalışma elektrodu olarak Pt levha, karşıt elektrot olarak Pt tel ve pseudo referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ kullanıldı. Ölçümler, NaClO₄ (0.1 M) ve LiClO₄ (0.1 M)/ asetonitril (AN) çözücü-elektrolit çifti kullanılarak oda koşullarında ve azot atmosferinde yapıldı. 250 MHz Bruker Spektrometresi ¹H NMR spektrum ölçümlerini elde etmek için kullanıldı. FTIR ölçümleri için Perkin Elmer FTIR Spektrometre aleti kullanıldı. Kopolimerin yüzey

morfolojisini aydınlatmak amaçlı CARL-ZEISS EVO-40 Taramalı Elektron Mikroskopi kullanıldı. Monomer ve kopolimerin ısıl davranışlarını Perkin-Elmer Pyrisdiamond 6.0 model TG/DTA ile N₂ atmosferinde yapıldı.

2.3. Monomerin sentezi

4-aminobenzo-15-taç-5 (0.283 g, 1.0 mmol) ile tiyofen-3-karbaldehit (0.112 g, 1.0 mmol) ,çözücü olarak metanol kullanılarak, 60 °C'de 4 saat süre ile refluks edildi. 4 saat sonunda çöken madde süzülerek alındı ve desikatörde vakum yapılarak kurutuldu. Elde edilen madde kloroformda kristallendirildi. %70 verimle, 0.264 g 4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter (TAE) monomeri (Şekil 1) elde edildi [13].



Şekil 1. 4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter (TAE) monomerinin sentezi

2.4. Dönüşümlü voltametri

Elektroaktif kopolimerin yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelini belirlemek için dönüşümlü voltametre kullanıldı. Deneysel ölçümler X-Y kaydedicisi olan potansiyostat kullanılarak, çalışma elektrodu olarak Pt levha, karşıt elektrot olarak Pt tel ve pseudo referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ kullanılarak CV hücresinde yapıldı. Ölçümler NaClO₄ (0.1 M) ve LiClO₄ (0.1 M)/AN çözücü-elektrolit sisteminde, 50 mg TAE monomerine 15 µL EDOT eklenerek, oda koşullarında ve azot atmosferinde yapılmıştır. Elektrokimyasal davranış -1.6 V ile +1.6 V arasında, 250 mV/s tarama hızında incelendi.

2.5. Kopolimerizasyon sentezi

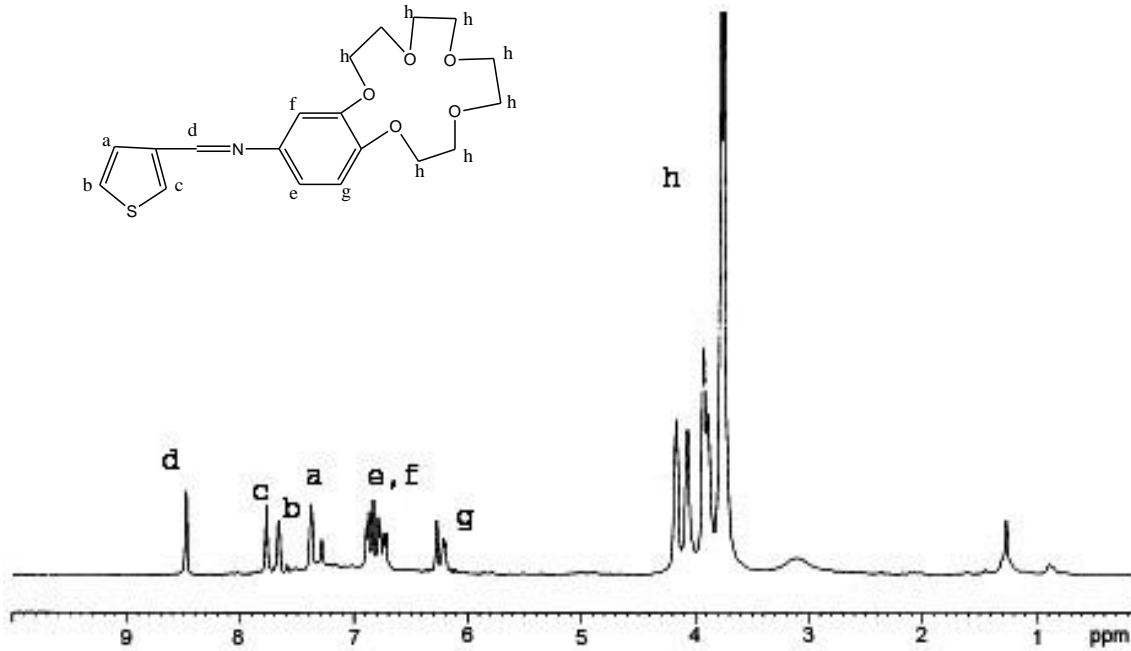
TAE'nin iletken kopolimer sentezi için EDOT komonomer olarak kullanılmıştır. 2.5·10⁻⁴ M TAE ve 15 µL EDOT, NaClO₄ (0.1 M) ve LiClO₄ (0.1 M)/AN çözücü-elektrolit

çifti kullanılarak, çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt, pseudo referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ kullanılarak tek hücreli elektroliz hücresinde sentez yapılmıştır. P(TAE-ko-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal sentezi, 1.6 V luk sabit potansiyelde ve 60 dak. süre ile oda koşullarında, inert atmosfer altında yapılmıştır. Serbest film üzerindeki reaksiyona girmemiş monomeri AN ile temizlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. ¹H NMR spektrumu

¹H NMR spektrumundaki tiyofen (Th), Th-CH₂, HC=N, benzene ait C-H ve taç eter yapısındaki O-CH₂-CH₂-O rezonans sinyallerinin varlığı ayrıca protonların toplam sayısının ve protonların tipi bize TAE monomerinin doğruluğunu kanıtlamaktadır (Şekil 2). TAE için ¹H NMR (δ, ppm) verileri; 8.47 ppm (H_d), 7.77 ppm (H_c), 7.67 ppm (H_b), 7.38 ppm (H_a), 7.28 ppm CDCl₃, 6.89-6.72 ppm (H_e, H_f), 6.27-6.20 ppm (H_g), 4.17-3.75 ppm (O-CH₂-CH₂-O) şeklindedir.

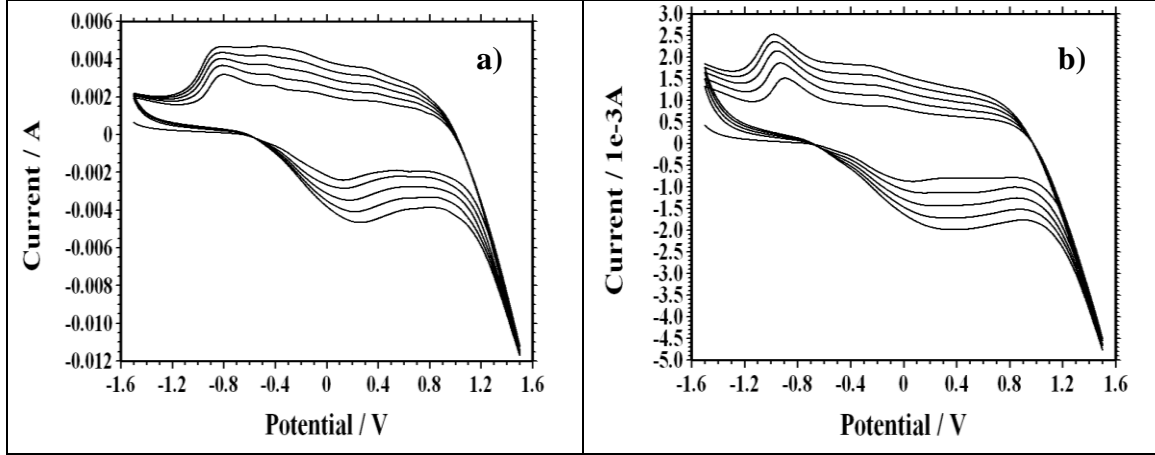


Şekil 2. 4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter (TAE) monomerinin ¹H NMR spektrumu

3.2. Dönüşümlü voltametri

Elektrokimyasal davranış NaClO₄ (0.1 M) ve LiClO₄ (0.1 M)/AN çözücü-elektrolit sisteminde, -1.6 V ile +1.6 V arasında, 250 mV/s tarama hızında incelendi (Şekil 3. a). P(TAE-ko-EDOT) yükseltgenme piki 0.30 V da, indirgenme piki -0.90 V da gözlemlendi. Pikler akım şiddetinin artmasıyla arttı ve düzgün polimer film elde edildi. PEDOT için elektrokimyasal davranış incelemesi, aynı destek elektrolit/çözücü sisteminde, -1.60 V ile +1.60 V arasında, 250 mV/s tarama hızında yapıldı (Şekil 3. b). İndirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla -1.00 V ve 0.30 V olarak bulundu. Dönüşümlü voltammogramlardaki çarpıcı değişiklik, P(TAE-ko-EDOT) ile PEDOT yükseltgenme

potansiyel değerlerinin farklılığı ve sürekli artan döngüler kopolimerin oluştuğunu bize gösterdi.



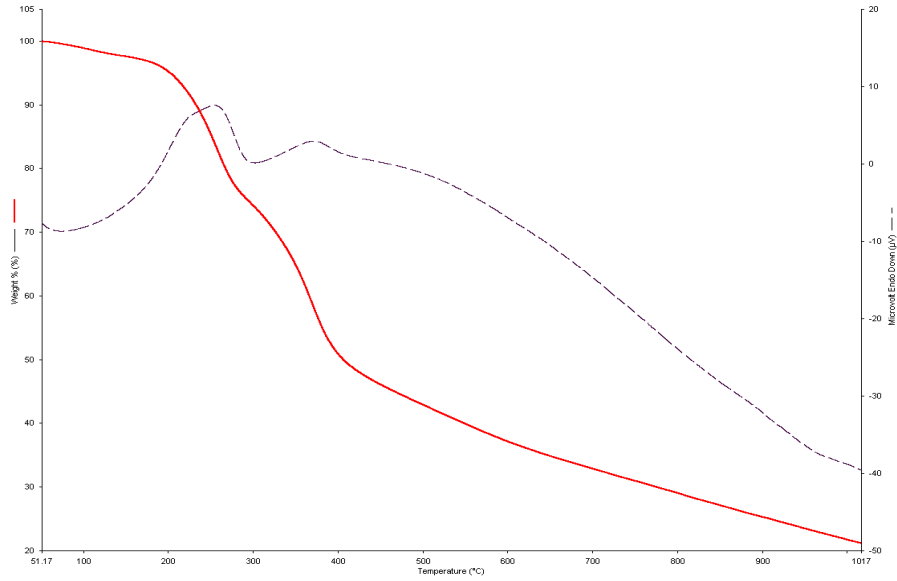
Şekil 3. a) P(TAE-ko-EDOT), b) PEDOT NaClO₄ (0.1 M) ve LiClO₄ (0.1 M)/AN çözücü-elektrolit sisteminde, -1.6 V ile +1.6 V arasında, 250 mV/s tarama hızında

3.3. FTIR spektrumu

TAE ye ait FTIR spektrumu absorpsiyon pikleri: 3100 ve 3094 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilme), 2923 cm⁻¹ (tiyofene ait C-H gerilme), 1590–1357 cm⁻¹ arası (aromatik C=C, C-N titreşimleri), 1260-1053 cm⁻¹ arası (C-O titreşimleri), 1087 cm⁻¹ (C-H düzlem içi bükülme), 895 cm⁻¹ (düzlem dışı bükülme). Tiyofene ait 786 cm⁻¹ ve 853 cm⁻¹ C-H_α ve C-H_β gerilmesine ait pikler gözlenmiştir. TAE ye ait karakteristik pikler kopolimerde de gözlemlendi. P(TAE-ko-EDOT) ye ait FTIR absorpsiyon pikleri şu şekildedir: TAE ye ait 3094 cm⁻¹ deki tiyofene ait C-H gerilmemesi gözlenmiştir. 2923 cm⁻¹ ve 2868 cm⁻¹ deki C-H gerilmesinin şiddeti azalmıştır. Tiyofene ait 786 cm⁻¹ ve 853 cm⁻¹ C-H_α ve C-H_β gerilmeleri kaybolmuştur. Bu kopolimerin 2,5 pozisyonunda olduğunu kanıttır. 1645 cm⁻¹ de polikonjugasyona ait pik gözlendi. 1120 cm⁻¹ ve 1050 cm⁻¹ ClO₄ iyonuna ait pikler polimerin doplandığını bir göstergesidir. Sonuç olarak FTIR çalışmaları bize kopolimerleşmenin olduğunu gösterir.

3.4. Isıl davranışı

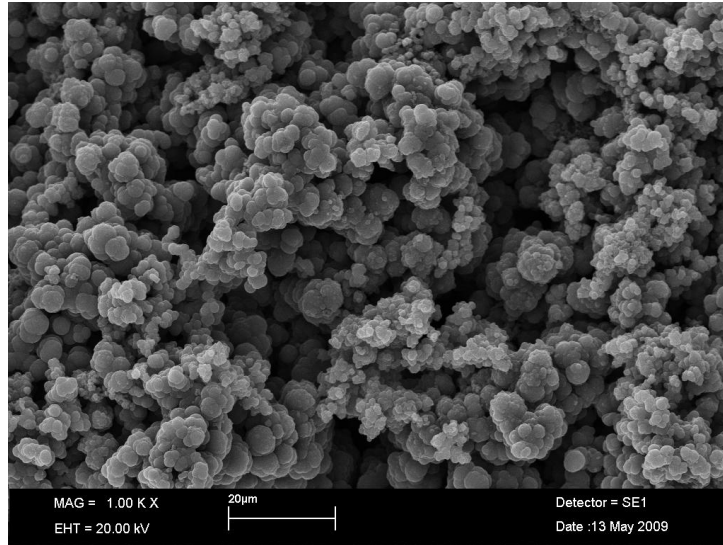
Polimerin termogravimetrik analizi 233 °C de başlayıp 250 °C de maksimuma ulaşan tek ağırlık kaybı gösterdi. 1017 °C den sonra %21 kadar madde arta kaldı.



Şekil 4. P(TAE-ko-EDOT)'un ısıl davranışını gösteren TGA termogramı

3.5. P(TAE-ko-EDOT)'un SEM mikrografisi

P(TAE-ko-EDOT)'un çözeltiye bakan tarafına ait SEM mikrografisi karnabahar görüntüsü sergilemiştir (Şekil 5).



Şekil 5. P(TAE-ko-EDOT)'un SEM görüntüsü

3.6. P(TAE-ko-EDOT)'un İletkenliği

Elektriksel iletkenlik ölçümleri dört nokta ölçüm tekniği kullanılarak yapıldı. P(TAE-ko-EDOT) pelet haline getirilerek iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. P(TAE-ko-EDOT)'un iletkenliği $4.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm olarak bulunmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada daha önce sentezi yapılmamış 4' (N-(Tiyofen-3-il metilen) benzenamin)-15-taç-5 eter (TAE) monomeri ve bu monomerin EDOT ile kopolimeri başarı ile sentezlenmiştir. Kopolimerleşme elektrokimyasal yöntem ile yapılmıştır. Monomerin

yapısı ^1H NMR'ı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal kopolimer sentezi NaClO_4 (0.1 M) ve LiClO_4 (0.1 M)/AN elektrolit-çözücü sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak elektrikçe iletken polimer elde edilmiştir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerin karakterizasyonu CV, FTIR, TGA ve SEM ile yapılmıştır.

Kaynaklar

- [1]. Boehme, J.L., Mudigonda, D.S.K. ve Ferraris, J.P., Electrochromic Properties of Laminate Devices Fabricated from Polyaniline, Poly(ethylenedioxythiophene), and Poly(*N*-methylpyrrole), **Chemistry of Materials**, 13, 4469-4472, (2001).
- [2]. Schwendeman, I., Hickman, R., Sonmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D.M. ve Reynolds, J.R., Enhanced contrast Dual Polymer Electrochromic Devices, **Chemistry of Materials**, 14, 3118-3122, (2002).
- [3]. Pages, H., Topart, P. ve Lemordant, D., Wide band electrochromic displays based on thin conducting polymer films, **Electrochimica Acta**, 46, 2137-2143, (2001).
- [4]. Argun, A.A., Cirpan, A., Reynolds, J.R. The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices, **Advanced Materials**, 15, 1338-1341, (2003).
- [5]. Shinbo, T., Yamaguchi, T., Nishimura, K., Kikkawa, M., Sugiura, M., Enantiomer-selective membrane electrode for amino acid methyl esters, **Analytica Chimica Acta**, 193, 367-371, (1987).
- [6]. Blasius, E., Janzen, K.P., M.J.S., Dunitz, J.D., Haffner, K., Heilbronner, E., Ito, S. Lehn, J.M., Niedenzu, K., Raymond, K.N., Rees, C.W., Schafer, K., Wittig, G.(Eds), **Topics in Current Chemistry I**, Springer, New York, 1961.
- [7]. Roncali, J., Molecular Engineering of the Band Gap of p-Conjugated Systems: Facing Technological Applications, **Macromolecular Rapid Communications**, 28 1761-1775, (2007).
- [8]. Lukovskaya, E.V., Bobyleva, A.A. , Fedorova, O.A., Fedorov, Y.V., Anisimov, A.V., Didane, Y., Brisset, H. ve Fages, F., Novel crown-containing 3-styryl derivatives of oligothiophenes: synthesis, structure, and optical and electrochemical characteristics, **Russian Chemical Bulletin**, 58(7), 1509-1515, (2009).
- [9]. Casanovas, J., Rodriguez-Roper, F., Zanuy, D., Aleman, C., Microscopic details of the sensing ability of 15-crown-5-ether functionalized poly(bithiophene), **Polymer**, 51(18), 4267-4272, (2010).
- [10]. Celebi, S., Baran, D., Balan, A., Toppare, L., Enhancing electrochromic and kinetic properties of poly(2,3-bis(4-tert-butylphenyl)-5,8-di(1H-pyrrol-2-yl) quinoxaline) by copolymerization, **Electrochimica Acta**, 5(7), 2373-2376, (2010).
- [11]. Yildiz, E., Camurlu, P., Tanyeli, C., Akhmedov, I., Toppare, L., A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 612, 247-256, (2008).
- [12]. Yigitsoy, B., Varis, S., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M., Toppare, L., Electrochromic properties of a novel low band gap conductive copolymer, **Electrochimica Acta**, 52, 6561-6568, (2007).
- [13]. Demir, I., Şahmetlioğlu, E., Gokcen, Y., Synthesis, electrochemical and antibacterial activity of some novel N_4O_2 ligand derivatives, **Russian Journal of General Chemistry**, 78(7), 1458-1462, (2008).