

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FENOTİYAZİN BİRİMİ İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ruhiye Nilay TEZEL

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FENOTİYAZİN BİRİMİ İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ruhiye Nilay TEZEL
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **27/06/2016**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Ruhiye Nilay TEZEL tarafından Prof.Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **27/06/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **"Fenotiyazin Birimi İçeren Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu"** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA **.....**
Başkan

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN **.....**
Üye

Doç. Dr. Ali BİLİCİ **.....**
Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Ruhiye Nilay TEZEL

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle her zaman yol gösteren, rahat bir çalışma ortamı ve zengin bir laboratuar imkanı sunarak çalışmalarımda en büyük katkı ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmet KAYA' ya,

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm Dr. Dilek BAHÇECİ'ye dostluklarıyla bana destek olan ve yanımda bulunan çalışma arkadaşlarım Bahar AYTEN, Fatma Zehra YENER'e,

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarıma katkıda bulunan tüm değerli hocalarıma,

Hayatım boyunca beni maddi manevi destekleyen, arkamda güçlerini daima hissettiğim çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ruhiye Nilay TEZEL

Çanakkale, Haziran 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

PLED	Polimerik ışık saçan diyot
ICT	Temel halde molekül içi yük transferi
PET	Uyarılmış hal elektron transferi
OLED	Organik ışık yayan diyot
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
CV	Döngüsel Voltametri
3PAT	3-(N,N-difenilaminotiyofen)
3PPT	3-(10H-fenotiyazin-10-yl)
PHPT	Poli{10-[4-(N,N,N-trimetilamonyum)bütil]-10H-fenotiyazin}bromür
PcoPT	Poli{10-bütil-10H-fenotiyazin-alt-10-[4-(N,N,N-trimetilamonyum)butyl]-10H-fenotiyazin}bromür
NBS	N-bromosüksinimit
DBP	3,7-Dibromo-10H-fenotiyazin
DTP	3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin
BDTPP	1,5-bis(3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)pentan
BDTPEE	1,2-bis(2-(3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)etoksi)etan
BDTPB	1,4-bis(3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)benzen
BDTPMB	1,4-bis((3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)metil)benzen
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
AIBN	Azobisizobütironitril
$FeCl_3$	Demir (III) klorür
NaH	Sodyum hidrür
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
PDI	Polidisperslik İndeksi

M_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
M_n	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
THF	Tetrahidrofuran
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TG	Termogravimetrik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{20}	% 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	% 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{max}	Maksimum bozunma sıcaklığı
Eg	Optik band boşluğu
λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
E′g	Elektrokimyasal band boşluğu
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
ESR	Elektron Spin Rezonans
S	Siemens
tBuOK	Potasyum tersiyer bütoksit
Na_3PO_4	Sodyum fosfat
$K_2\ CO_3$	Potasyum karbonat
$Pd(PPh_3)_4$	Tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0)
$TBAPF_6$	Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat

ÖZET

FENOTİYAZİN BİRİMİ İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ruhiye Nilay TEZEL
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
27/06/2016, 54

Bu tez çalışmasında fenotiyazin birimi içeren alifatik ve aromatik köprülü monomerler sentezlendi ve oksidatif polimerizasyon aracılığıyla karşılık gelen polimerlerine dönüştürüldü. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektral teknikleri ile belirlendi. Monomer ve polimerlerin optik özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle belirlendi. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri tekniği ile belirlendi. Döngüsel voltametri ve UV-Vis spektrumları kullanılarak monomer ve polimerlerin HOMO (En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali), LUMO (En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali) enerji seviyeleri ile elektrokimyasal (E_g') ve optik (E_g) band boşluğu değerleri hesaplandı. Sentezlenen monomer ve polimerlerin termal özellikleri TG-DTA ve DSC teknikleriyle araştırıldı. Polimerlerin ortalama mol kütlesi dağılımları GPC analizleriyle belirlendi. Ek olarak sentezlenen polimerlerin morfolojik özellikleri SEM analizleri ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki farklı alifatik ve aromatik gruplara bağlı olarak fotofiziksel, elektrokimyasal, morfolojik ve ısısal özelliklerindeki farklılıklar araştırıldı.

Anahtar sözcükler: Fenotiyazin, Oksidatif Polimerizasyon, Polimerlerin Karakterizasyonu, Floresans, Termal Analiz.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERS CONTAINING PHENOTHIAZINE UNIT

Ruhiye Nilay TEZEL
Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Master of Science Thesis in Chemistry
Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA
27/06/2016, 54

In this thesis, aliphatic and aromatic bridging monomers containing phenothiazine unit were synthesized and converted into corresponding polymers via oxidative polymerization. The structures of monomer and polymers were determined by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectral techniques. The optical properties of monomers and polymers were determined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Electrochemical properties of synthesized materials were determined by cycling voltammetry (CV). HOMO (The High Occupied Molecular Orbital), LUMO (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) energy levels and electrochemical (E_g') and optical band gaps (E_g) of monomer and polymers were calculated by cyclic voltametry and UV-Vis spectrums. Thermal properties of the monomers and polymers were investigated by using TG-DTA and DSC techniques. Polymer's mol mass distribution is determined with GPC analyses. In addition, morphological properties of polymers were determined with SEM analyses. Difference on photophysical, electrochemical, morphological and thermal properties of the synthesized polymers related to different aliphatic and aromatic groups in the structure were investigated.

Key Words: Phenothiazine, Oxidative Polymerization, Characterization of Polymers, Fluorescence, Thermal analysis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 4
BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT 16
3.1. Materyaller 16
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 16
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri 16
3.2. Yöntem 16
3.2.1.3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin Sentezi (1. Aşama) 17
3.2.2 3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin Sentezi (2. Aşama) 18
3.2.3 Dihalojenür Bileşikleri ile Reaksiyon (3. Aşama) 18
3.2.4 Polimerlerin Sentezi (4. Aşama) 20
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 21
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri 21
4.1.1. Sentezlenen Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları. 21
4.1.1.1. DBP ve DTP Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları. 21
4.1.1.2. BDTPP ve P-BDTPP Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları 22
4.1.1.3. BDTPEE ve P-BDTPEE Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları 23
4.1.1.4. BDTPB ve P-BDTPB Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları 24
4.1.1.5. BDTPMB ve P-BDTPMB Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları 25
4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları 26
4.1.2.1. DBP Bileşiğinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları 26
4.1.2.2. DTP Bileşiğinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumarı 27

4.1.2.3. BDTPEE ve P-BDTPEE Bileşiklerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları 28
4.1.2.4. BDTPMB ve P-BDTPMB Bileşiklerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları 31
4.2.Termal Analizler 34
4.2.1.Sentezlenen Monomer ve Polimerlerin TG, DTG, DTA Analizleri 34
4.2.1.2. BDTPP ve P-BDTPP'ın TG, DTG ve DTA Analizleri 34
4.2.1.3. BDTPEE ve P-BDTPEE'ın TG, DTG ve DTA Analizleri 35
4.2.1.4. BDTPB ve P-BDTPB'in TG, DTG ve DTA Analizleri 37
4.2.1.5. BDTPMB ve P-BDTPMB'in TG, DTG ve DTA Analizleri 38
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri 40
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 41
4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Ölçümleri 41
4.3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri 43
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 46
4.5. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi Görüntüleri 49
4.6. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri 51
BÖLÜM5
SONUÇ VE ÖNERİLER 52
KAYNAKLAR 53
EKLERİ I
EK 1. Tezden Yayınlanan Uluslararası Bildiri……...……..…III
ÖZGEÇMİŞ……...……...……..IV

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Fenotiyazin bileşiğinin kimyasal yapısı 1
Şekil 1.2. Oksidasyon durumunda fenotiyazinin konformasyonel geometrisi 2
Şekil 1.3. Konjuge fenotiyazin polimerleri 2
Şekil 1.4. İlaç etken maddesi olarak kullanılan bazı fenotiyazin bileşikleri 3
Şekil 2.1. Difenotiyazin bileşiklerinin sentez şeması 4
Şekil 2.2. 3PAT ve 3PPT bileşiklerinin sentez ve oksidatif polimerizasyon şeması 5
Şekil 2.3. P3PPT bileşiğinin çeşitli potansiyellerde spektroelektrokimyasal ölçümleri 6
Şekil 2.4. P3PAT bileşiğinin çeşitli potansiyellerde spektroelektrokimyasal ölçümleri 7
Şekil 2.5. Konjuge polimer elektrolitlerin sentez şeması 8
Şekil 2.6. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları ve CV voltamogramları 8
Şekil 2.7. Bileşiğin sentez şeması 9
Şekil 2.8. Bileşiğin Hg^{+2} ve F^{-} iyonlarına duyarlılığının mekanizması 9
Şekil 2.9. Bileşiğe artan oranlarda Hg^{+2} eklenmesiyle elde edilen UV-Vis spektrumu 10
Şekil 2.10. P1 bileşiğinin çeşitli metal iyonlarına karşı duyarlılığı 10
Şekil 2.11. Belirli oranlarda Hg^{+2} ve F^{-} eklenmesiyle elde edilen floresans şiddetleri 11
Şekil 2.12. Hedef bileşiklerin sentez şeması 12
Şekil 2.13. 1 ve 2 numaralı bileşiklerin emisyon spektrumları ve oluşan nanopartiküllerin TEM görüntüsü 12
Şekil 2.14. PY-PH bileşiğinin sentez şeması 13
Şekil 2.15. PY-PH bileşiğinin AFM görüntüsü 14
Şekil 2.16. Fenotiyazin fonksiyonlu PVBT ve PVPP polimerlerinin kimyasal yapıları ve fenotiyazin ile radikal katyon arasındaki redoks çifti 15
Şekil 3.1. 3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin bileşiğinin sentezi 18
Şekil 3.2. 3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin bileşiğinin sentez şeması 18
Şekil 3.3. Dihalojenür bileşikleri ile reaksiyon şeması 19
Şekil 3.4. Sentezlenen monomerlerin genel gösterimi 19
Şekil 3.5. Polimerlerin sentez şeması 20
Şekil 4.1. Fenotiyazin ve 3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin (DBP) bileşiklerinin FT-IR spektrumları 21
Şekil 4.2. DBP ve DTP bileşiklerinin FT-IR spektrumları 22
Şekil 4.3. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin FT-IR spektrumları 22
Şekil 4.4. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin FT-IR spektrumları 23
Şekil 4.5. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin FT-IR spektrumları 24
Şekil 4.6. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin FT-IR spektrumları 25
Şekil 4.7. DBP bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 26
Şekil 4.8. DBP bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 26
Şekil 4.9. DTP bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 27
Şekil 4.10. DTP bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 27
Şekil 4.11. BDTPEE bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 28
Şekil 4.12. BDTPEE bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 29
Şekil 4.13. P-BDTPEE bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 30
Şekil 4.14. P-BDTPEE bileşşiğnin ^{13}C-NMR spektrumu 30
Şekil 4.15. BDTPMB bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 31
Şekil 4.16. BDTPMB bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 32
Şekil 4.17. P-BDTPMB bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 33
Şekil 4.18. P-BDTPMB bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 33

Şekil 4.19. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri 35
Şekil 4.20. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri 36
Şekil 4.21. BDTPB bileşiğinin TG, DTG ve DTA eğrileri 37
Şekil 4.22. P-BDTPB bileşiğinin TG, DTG ve DTA eğrileri 38
Şekil 4.23. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri 39
Şekil 4.24. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri 40
Şekil 4.25. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin UV-Vis spektrumları 40
Şekil 4.26. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin UV-Vis spektrumları 41
Şekil 4.27. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin UV-Vis spektrumları 41
Şekil 4.28. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin UV-Vis spektrumları 41
Şekil 4.29. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin floresans spektrumları 44
Şekil 4.30. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin floresans spektrumları 44
Şekil 4.31. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin floresans spektrumları 45
Şekil 4.32. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin floresans spektrumları 45
Şekil 4.33. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar 46
Şekil 4.34. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar 47
Şekil 4.35. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar 47
Şekil 4.36. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar 48
Şekil 4.37. P-BDTPP bileşiğinin SEM görüntüleri 49
Şekil 4.38. P-BDTPEE bileşiğinin SEM görüntüleri 50
Şekil 4.39. P-BDTPB bileşiğinin SEM görüntüleri 50
Şekil 4.40. P-BDTPMB bileşiğinin SEM görüntüleri 50

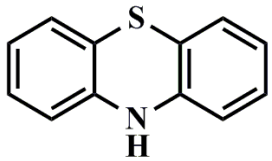
ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Difenotiyazin bileşiklerinin elektronik özellikleri ……..5
Çizelge 2.2. P3PAT ve P3PPT polimerlerinin molekül ağırlıkları ve termal özellikleri…….6
Çizelge 3.1. Sentezlenen monomerlerin adlandırılması ve kısaltılmış adları…….20
Çizelge 4.1. Polimerlere ait DSC analiz sonuçları……...…….40
Çizelge 4.2. Monomer ve polimerlerine ait $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerleri……...43
Çizelge 4.3. Sentezlenen monomer ve polimerlerin floresans analiz sonuçları……...…..46
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal analiz sonuçları…….....49
Çizelge 4.5. Sentezlenen polimerlerin GPC analiz sonuçları……...…..51

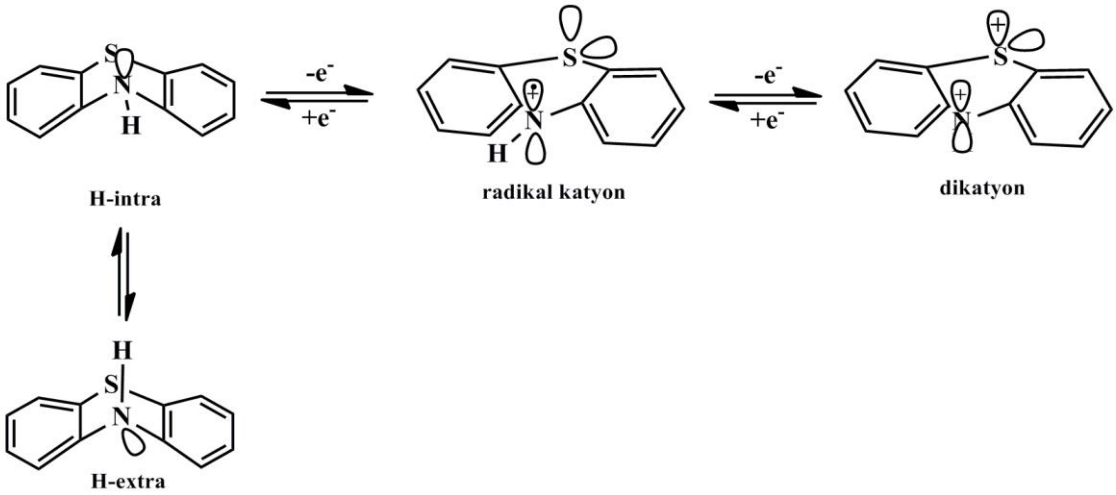
BÖLÜM 1
GİRİŞ

Fenotiyazin yapısında azot (N) ve kükürt (S) atomları bulunduran, elektronca zengin üç halkalı bir bileşiktir (Şekil 1.1). Açık sarı renkli, toz halindeki bu bileşik ve türevleri ışık ve oksijene karşı duyarlıdırlar ve çoğu organik çözücüde kolaylıkla çözünürler (Golriz, 2013).



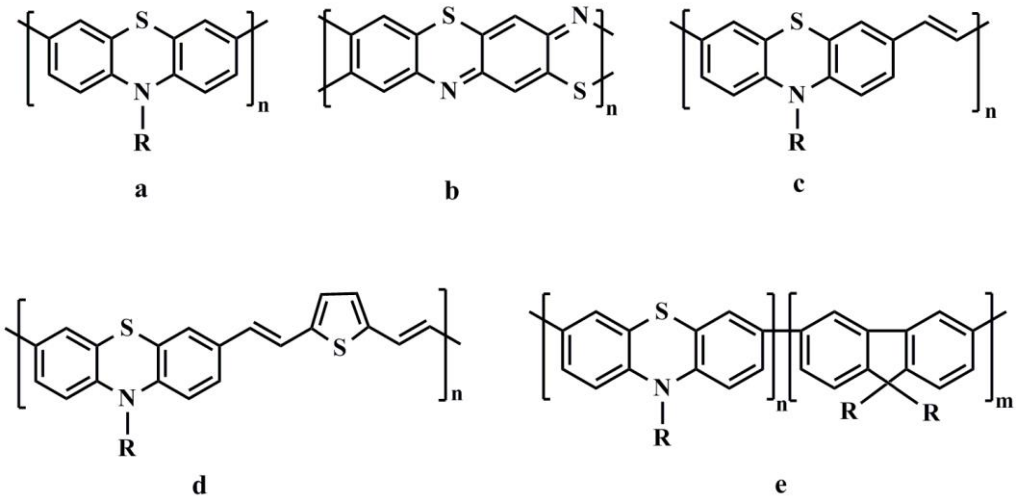
Şekil 1.1. Fenotiyazin bileşiğinin kimyasal yapısı

Genel olarak düşük ve tersinir oksidasyon potansiyeline sahip olan fenotiyazin türevlerinin kararlı radikal katyon oluşturma eğilimleri yüksektir (Hsieh, 2015). Bu durum fenotiyazin molekülünün geometrisi ile yakından ilişkilidir. Şekil 1.2.' de görüldüğü üzere fenotiyazin molekülü N-S ekseni bakımından açılı bir yapıya sahiptir ve bu yapı ''kelebek yapı'' olarak adlandırılır. Bu açılı yapı yarı aksiyel veya yarı ekvatoryel konumdaki H atomu ile N konumunda H atomunun ''H-intra'' veya ''H-extra'' olarak konumlanmasına izin verir. Elektriksel özellikler bakımından her iki konformasyon eşit değildir. Benzen halkalarının π-delokalize sistemi ile N atomu üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftinin daha iyi örtüşebilmesinden dolayı intra konformasyon tercih edilir. Bu nedenle sübstitüe edilmemiş fenotiyazin türevleri intra konformasyonu tercih ederken, N konumundaki sübstitüentler sterik nedenlerden dolayı aromatik sistemi extra konformasyona düzenlemeye zorlar. Bunun sonucunda N-sübstitüe fenotiyazinlerin oksidasyon potansiyelleri π delokalize sistem içerisinde N atomunun eşleşmemiş elektron çiftinin indirgen katkısından dolayı artar. Fenotiyazinlerin yükseltgenmiş hali hemen hemen düzlemsel bir yapı ile radikal katyon türlerinin oluşumuna yol açar. Bu durumda N ve S atomu aromatik karbon halkasının π orbitali ile örtüşebilir. Radikal katyon durumunda N atomunda serbest elektron çifti çoğunlukla lokalizedir ve elektron spin rezonans (ESR) verilerine göre N merkezi bu durumda düzlemsel bir yapı oluşturur. Okside radikal katyon, S atomunun serbest elektron çiftinde oluşan oksidasyon ile dikatyon türlerine yükseltgenebilir (Golriz, 2013).



Şekil 1.2. Oksidasyon durumunda fenotiyazinin konformasyonel geometrisi

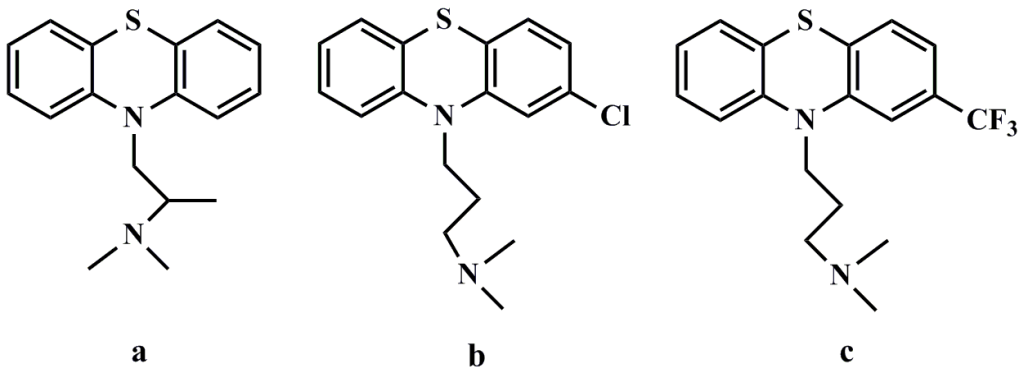
Fenotiyazin türevlerinin düşük oksidasyon potansiyeline sahip olup kararlı radikal katyonlar oluşturma eğilimleri ve elektron verici özelliklerinden dolayı elektronik uygulamalar için kullanılabilirlikleri yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu bağlamda fenotiyazin birimleri içeren oligomer ve polimerler büyük önem taşımaktadırlar. Homopolimerler olarak polifenotiyazinler için iyot veya hidrojenle doplandıktan sonra iletkenliklerinin 10^{-3}-10^{-7} S/cm aralığında olduğu gözlenmiştir (Şekil 1.3., a,b,c). Tiyofen, fluoren içeren fenotiyazin kopolimerleri polimerik ışık yayan diyotlarda (PLED) yayıcı tabaka olarak kullanılırlar (Şekil 1.3. d,e). Çeşitli fenotiyazin polimerlerinin lityum iyon pillerinde kullanılmasıyla daha hızlı şarj olabilme özelliğinin görülmesiyle birlikte bu bileşikler ümit vaad eden katot aktif materyaller olarak değerlendirilmektedir (Golriz, 2013).



Şekil 1.3. Konjuge fenotiyazin polimerleri

Temel halde molekül içi yük transferi (ICT), uyarılmış hal elektron transferi (PET) özelliklerinden dolayı fenotiyazin ve türevleri organik ışık yayan diyotlar (OLED), asit-baz boyalar ve pigmentler, yarı iletkenler, kimyasal sensörler ve yakın IR boyalar olarak kullanılırlar (Hsieh, 2015). Fenotiyazin türevlerinin organik güneş pilleri (DSCs), kendini yenileyen tek tabaka kaplamalar gibi çeşitli uygulamalar için redoks aktif kromoforlar ve fotopolimerizasyonlar için duyarlaştırıcı olarak kullanılmaları da son yıllarda yaygın olarak araştırılmaktadır (Hemgesberg, 2013).

Çeşitli nöroleptik ve antihistaminik ilaçların yapısında bulunan fenotiyazin ve türevleri eczacılık alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.4.' de bazı ilaçlarda antihistaminik ve psikotrop ajanlar olarak kullanımları yaygın olan bazı fenotiyazin türevleri gösterildi (Golriz, 2013).



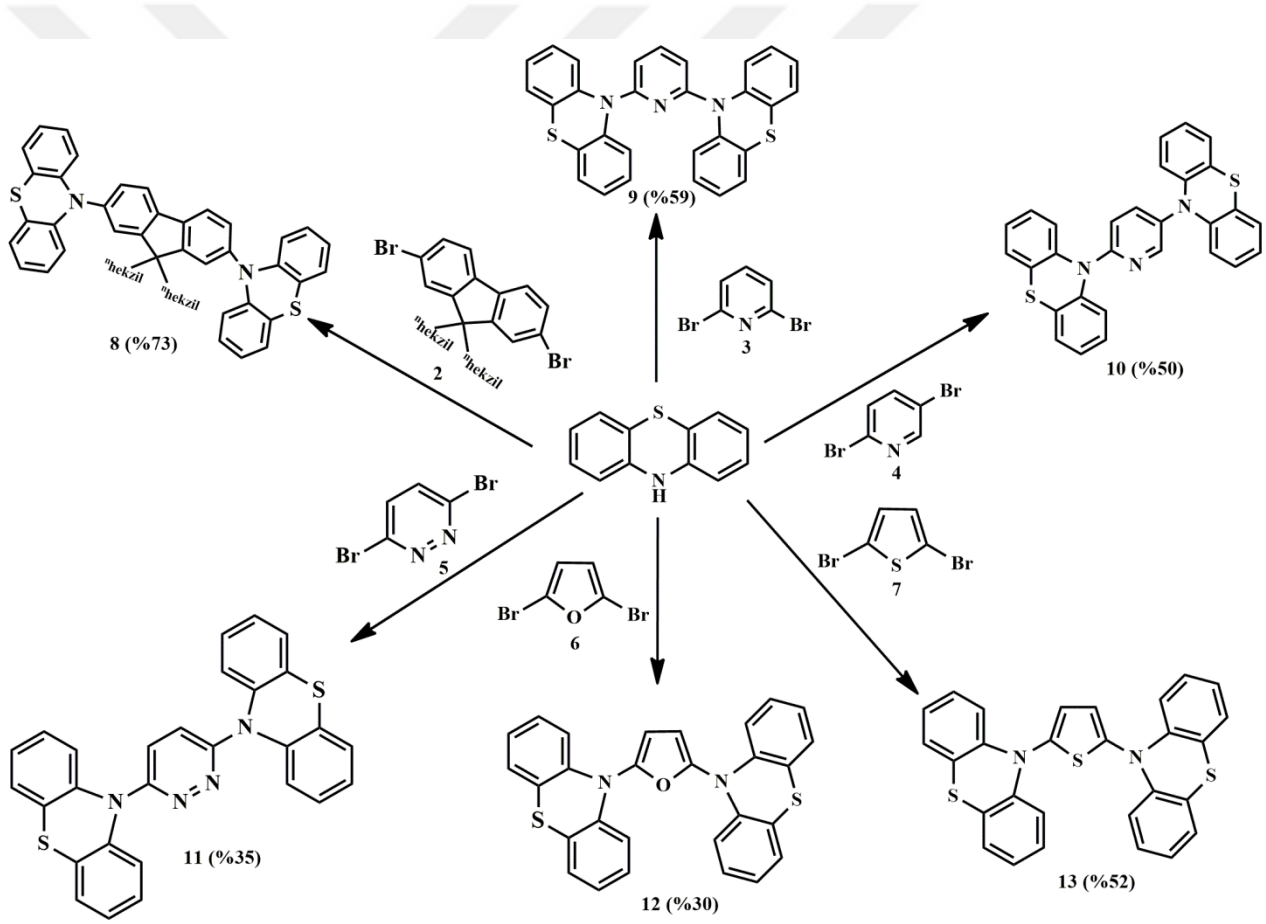
Şekil 1.4. İlaç etken maddesi olarak kullanılan bazı fenotiyazin bileşikleri
a=Prometazin b=Kloropromazin c=Triflorpromazin

Fenotiyazin ve türevlerinin yukarıda bahsedilen özellikleri göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada, fenotiyazin birimi içeren alifatik ve aromatik köprülü monomerler sentezlenip polimerlerine dönüştürülerek, sentezlenen bileşiklerin optik, termal, elektrokimyasal, morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR yöntemleriyle aydınlatılıp, TG-DTA, DSC, UV-Vis, CV, GPC, floresans analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. SEM ile bileşiklerin morfolojik özellikleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2008 yılında Franz ve arkadaşları çeşitli heterohalkalı bileşikleri köprü olarak kullanarak difenotiyazin türevlerini Buchwald-Hartwig reaksiyonundan yararlanarak sentezleyip elektronik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmayla ilgili sentezlenen bileşikler Şekil 2.1.'de ve bu bileşiklerin elektronik özellikleri Çizelge 2.1.'de gösterildi.

Bu çalışmada 8-10 ve 12-13 bileşiklerinin mavi-yeşil emisyon ile zayıf floresans özellik gösterdikleri ve köprü olarak floresans özelliğe sahip olmayan piridazin bileşiğinin kullanıldığı 11 numaralı bileşiğin de şiddetli bir emisyon göstermediği rapor edilmiştir (Franz ve ark. 2008).

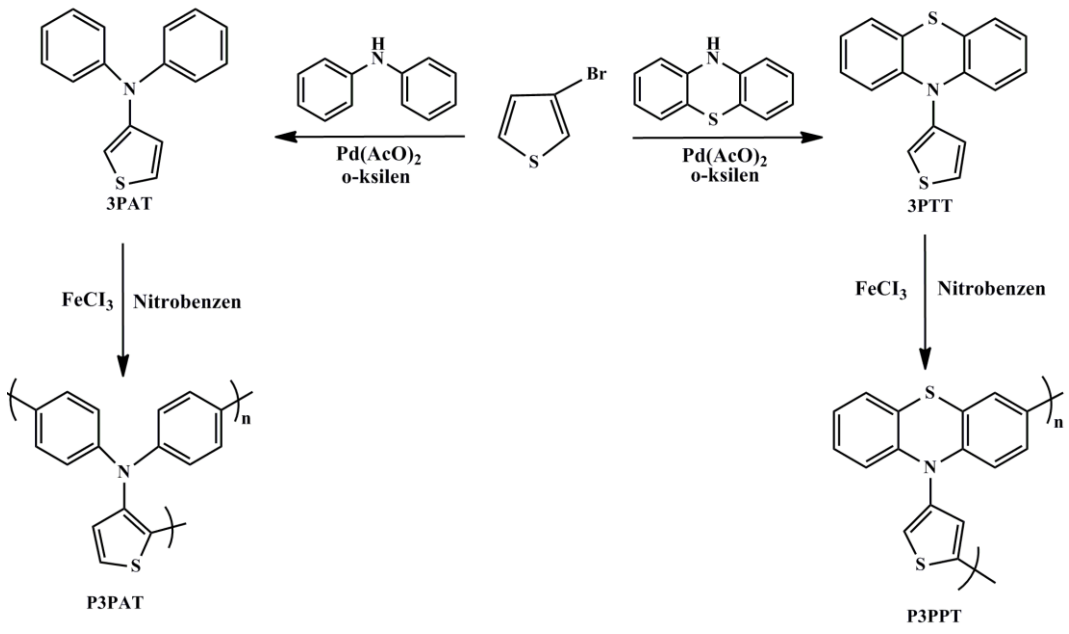


Şekil 2.1. Difenotiyazin bileşiklerinin sentez şeması

Çizelge 2.1. Difenotiyazin bileşiklerinin elektronik özellikleri

Bileşik	Absorpsiyon (λ_{max} [nm])	Emisyon (λ_{max} [nm])	Stokes Kayması (cm^{-1})	$E_o^{0/+1}$[mV]	$E_o^{0/+1}$[mV]
8	259, 280, 308	477, 506	11500	761	-
9	251, 288, 333	516,552	10600	891	1276
10	253, 283, 309	517, 556	13000	736	1132
11	253,303	-	-	851	1155
12	252, 304	443, 503	10300	608	954
13	256, 311	444, 512	9600	640	1072

Lin ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada (2015) ise 3-(N,N-difenilaminotiyofen) (3PAT) ve 3-(10H-fenotiyazin-10-yl) (3PPT) tiyofen monomerleri kullanılarak oksidant olarak $FeCl_3$ varlığında oksidatif birleşme reaksiyonu aracılığıyla triaril amin tabanlı polimerler sentezlenmiştir. 3PPT'nin 3PAT'den farkı iki benzen halkası arasında kükürt (S) atomuna sahip olmasıdır. Bu fark dikkate alınarak elde edilen polimerlerin elektrokimyasal özellikleri, termal kararlılıkları araştırılmıştır. Polimerlerin sentez şeması Şekil 2.2.'de verildi.



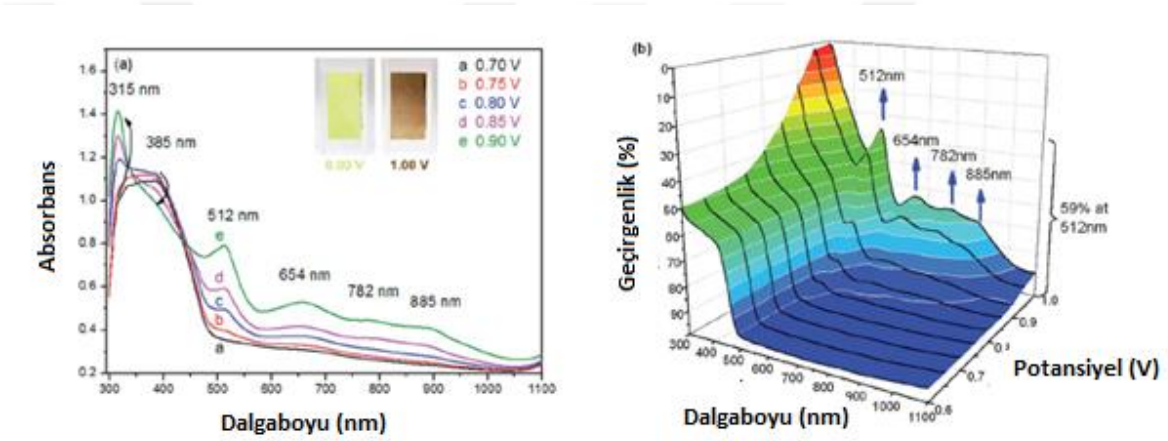
Şekil 2.2. 3PAT ve 3PPT bileşiklerinin sentez ve oksidatif polimerizasyon şeması

Çizelge 2.2.'de gösterildiği üzere P3PAT ve P3PPT için ortalama molekül ağırlıkları (M_w) sırasıyla 4730 ve 3920 bulunmuştur. Her iki polimer de 1.37 civarında dar bir polidisperslik indeksi (PDI) değerine sahiptir.

Çizelge 2.2. P3PAT ve P3PPT polimerlerinin molekül ağırlıkları ve termal özellikleri

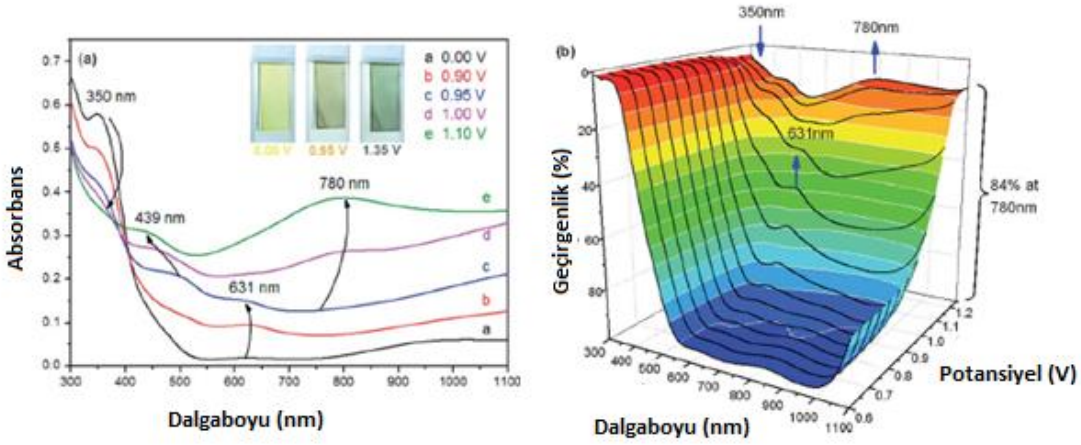
Polimer Kodu	Verim (%)	M_w[a]	PDI[b]	Çözünürlük (g/mL)	Kalıntı miktarı
P3PAT	48	4700	1.38	0.5	75
P3PPT	85	3900	1.37	0.03	54

[a]Mw: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), [b]PDI: Polidisperslik indeks



Şekil 2.3. P3PPT bileşiğinin çeşitli potansiyellerde spektroelektrokimyasal ölçümleri

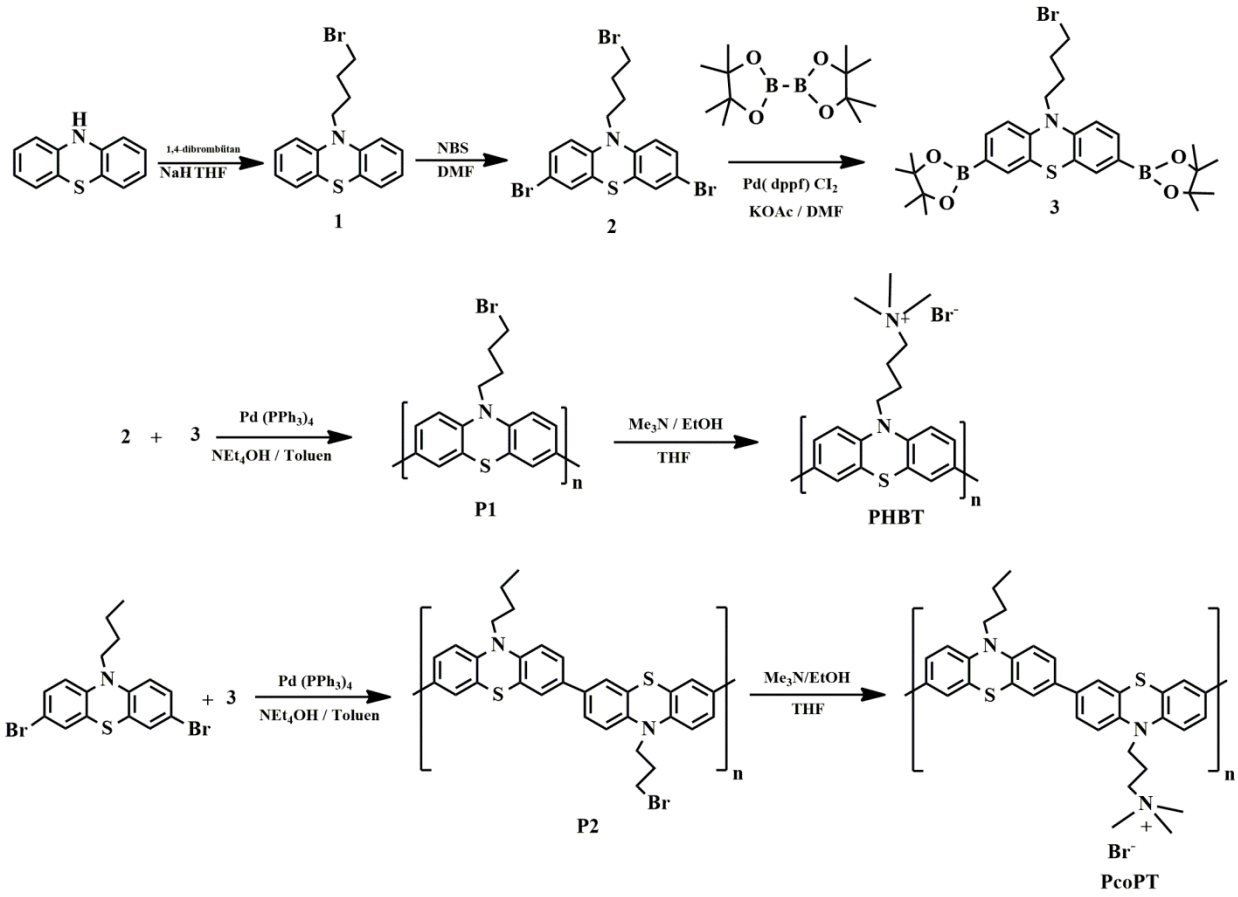
Şekil 2.3.'de görüldüğü üzere P3PPT filmi 0 V'da açık sarı renklidir ve 385 nm'de güçlü bir absorpsiyon göstermiştir. Oksidasyon durumunda 385 nm'deki π-π^* geçişinden kaynaklanan absorpsiyon piki azalırken 315 nm, 512 nm, 654 nm, 782 nm ve 885 nm'de yeni absorpsiyon pikleri görülmüştür. Görünür bölgedeki pikler kademeli olarak artmıştır. Bunun sonucunda P3PPT filmi sarıdan kahverengiye doğru renk değişimi göstermiştir. Bu polimer için optik geçirgenlik değişimi (ΔT) 315 nm'de %50 ve 512 nm'de %59 olarak hesaplanmıştır.



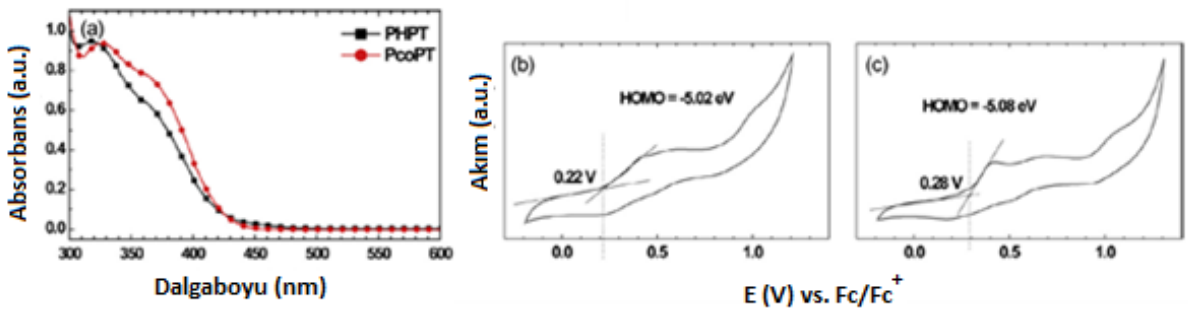
Şekil 2.4. P3PAT bileşiğinin çeşitli potansiyellerde spektroelektrokimyasal ölçümleri

Şekil 2.4.'de ise P3PAT filminin nötral durumda sarı renkli olduğu ve 350 nm'de güçlü bir absorpsiyon gösterdiği görülmektedir. Oksidasyon durumunda 350 nm'deki pik azalırken 439 nm, 631nm ve 780 nm'de yeni absorpsiyon pikleri görülmüştür. Bu bileşiğin oksidasyon durumunda görünür bölgedeki üç pikin alışılmadık yollarla oluştuğu ve bu durumun P3PPT bileşiğinde meydana gelmediği tespit edilmiştir. Bu polimerin 631 nm'de %77 ve 780 nm'de %84 değerleri ile yüksek optik kontras (ΔT) gösterdiği belirtilmiştir (Lin ve ark. 2015).

Jo ve grubu tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada ise poli{10-[4-(N,N,N-trimetilamonyum)bütil]-10H-fenotiyazin}bromür (PHPT) ve poli{10-bütil-10H-fenotiyazin-alt-10-[4-(N,N,N-trimetilamonyum)butyl]-10H-fenotiyazin}bromür (PcoPT) olmak üzere iki adet konjuge polimer elektrolit sentezlenmiştir. Bu çalışmada fotovoltaik özellikler üzerine konjuge polimer elektrolitlerin ana zincirinin elektronik özellikleri ve yan zincirin düzenleme etkisi araştırılmıştır. Yapılardan görüldüğü üzere PcoPT yan zincirde kuarterner amonyum tuzuna sahipken, PHPT fenotiyazin üzerindeki her yan zincirde kuarterner amonyum tuzuna sahiptir. Hedef bileşiklerin sentezi için uygulanan yöntem Şekil 2.5.' de gösterildi.



Şekil 2.5. Konjuge polimer elektrolitlerin sentez şeması

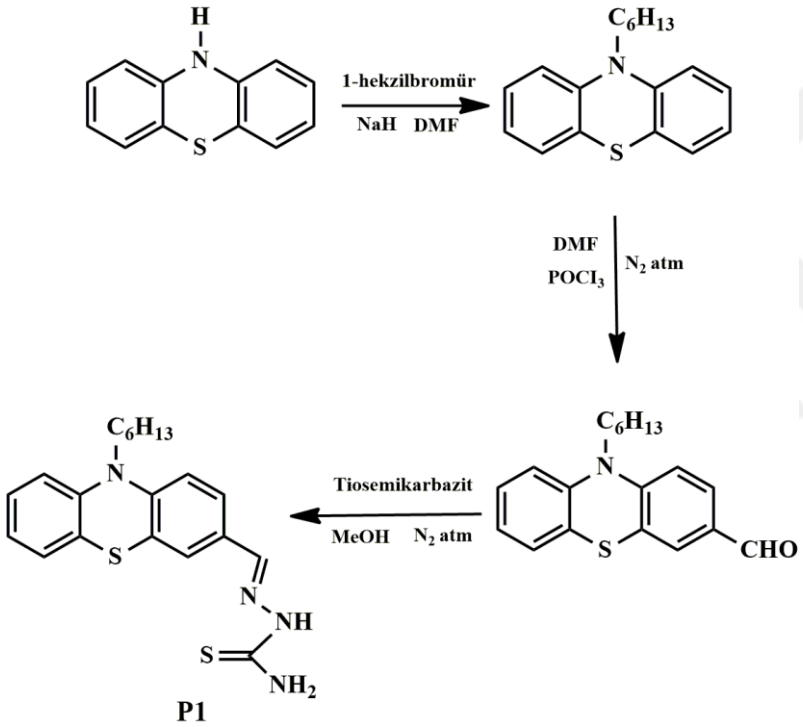


Şekil 2.6. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları ve CV voltamogramları

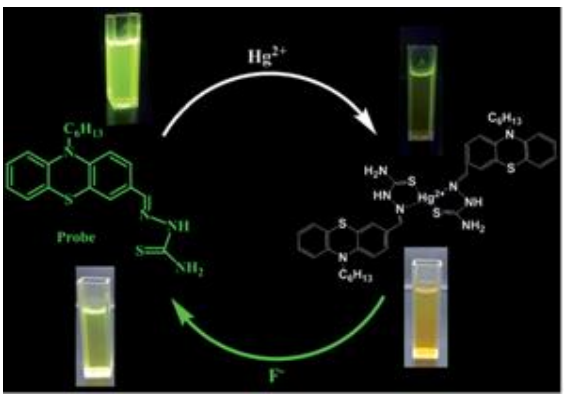
Şekil 2.6.'daki grafiklerden görüldüğü üzere her iki bileşiğin UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve döngüsel voltamogramları benzerdir. PHPT ve PcoPT için HOMO değerleri sırasıyla 5.02 ve 5.08 eV ve optik band boşlukları ise 2.90 ve 2.86 eV olarak bulunmuştur. UV-Vis spektrumuna göre PcoPT'nin 300-350 nm'deki absorpsiyon bandı PHPT ile karşılaştırıldığında çok az kırmızıya kaymıştır. Ayrıca bu çalışmada konjuge polimer elektrotların yan zincirinin diziliminden dolayı fotoaktif tabaka üzerinde ıslanabilirlik ve dipol momentleri her iki bileşik için farklıdır. PcoPT'nin

ıslanılabilirliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür (Jo ve ark. 2015).

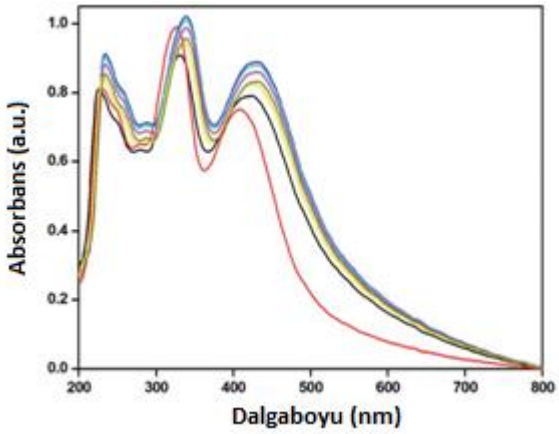
Vengaian ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2015) ise Hg^{+2} ve F^- iyonlarına karşı seçici floresans özellik gösteren fenotiyazin tabanlı bir kemosensör sentezlenmiştir. Bu çalışmada ürünün nanomolar konsantrasyonlarda Hg^{+2}'nin tespitini kolaylaştırdığını ve sentez tasarımlarının daha etkili ve daha yararlı çift kanallı probların gelişimine katkıda bulunabileceği belirtilmiştir. Probun sentez şeması Şekil 2.7.'de ve Hg^{+2} ile F^- iyonlarına karşı duyarlılığının olası mekanizması Şekil 2.8.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.7. Bileşiğin sentez şeması

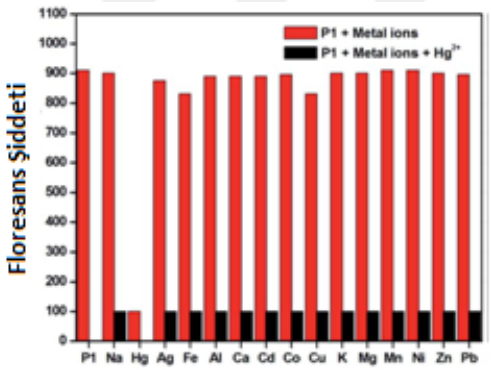


Şekil 2.8. Bileşiğin Hg^{+2} ve F^- iyonlarına duyarlılığının mekanizması



Şekil 2.9. Bileşiğe artan oranlarda Hg^{+2} eklenmesiyle elde edilen UV-Vis spektrumu

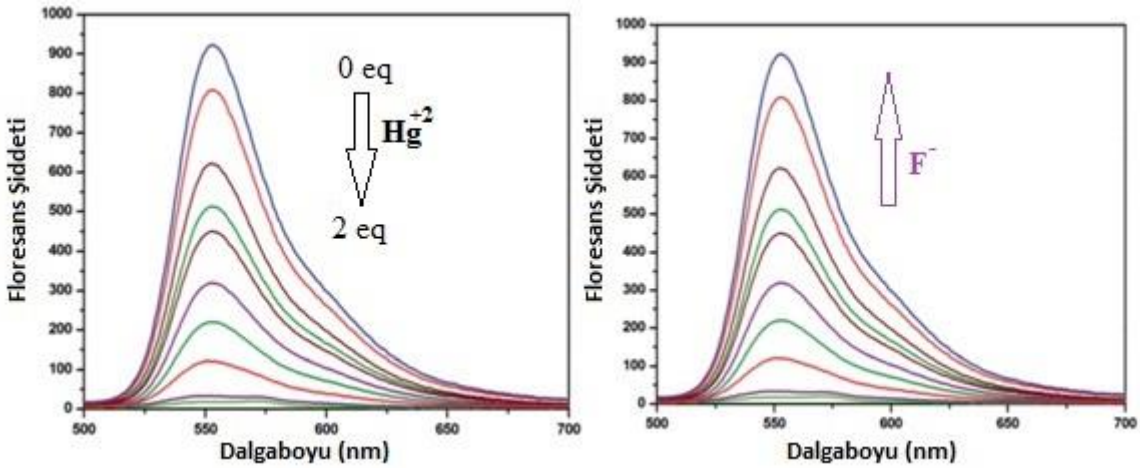
Probun absorpsiyon spektrumunda 230, 326 ve 410 nm'de karakteristik pikler görülmüştür. Artan oranlarda Hg^{+2}'nin eklenmesi absorpsiyon şiddetinde kademeli olarak artışa yol açar ve bundan dolayı prob Hg^{+2} için bir sensör olarak kullanılabilir. 0-2 eq. Hg^{+2}'nin üzerine eklenmesiyle probun 326 nm'deki absorpsiyon bandında azalma gözlenmiştir. Ayrıca 410 nm'deki pik 450 nm'ye kaymıştır. Bu durum Hg^{+2} ile prob arasında temel hal etkileşimlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.10. P1 bileşiğinin çeşitli metal iyonlarına karşı duyarlılığı

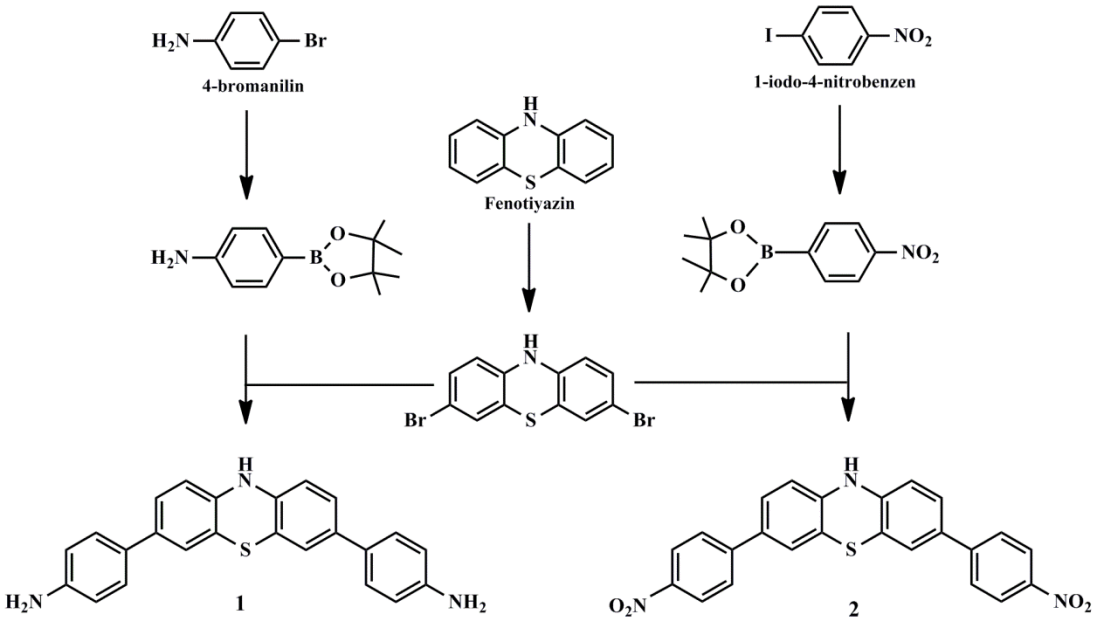
Şekil 2.10.'da görüldüğü üzere diğer metal iyonları üzerinde prob oldukça seçici ve duyarlıdır. Probun diğer metal iyonlarıyla floresans özellikleri araştırıldığında floresans şiddetinde yalnızca Hg^{+2} sönümleme gösterir. Bu durum içsel yük transferi (ICT) nedeniyle oluşabilir. N-hekzilfenotiyazin Hg^{+2} ile tiyoüre birimi kompleks oluşturduğunda güçlü elektron verici gruptur; daha zayıf elektron çekme etkisi fenotiyazin grubundan tiyoüre birimine ICT sürecini engelleyecektir. Hg^{+2}'nin eklenmesiyle sönümlenen emisyon F^- iyonlarının eklenmesiyle yeniden artar (Şekil 2.11.). Bu özellikler nedeniyle probun Hg^{+2}

ve F^- iyonlarının belirlenebilmesi için ‘‘on-off-on’’ tipi prob olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Vengaian ve ark. 2015).

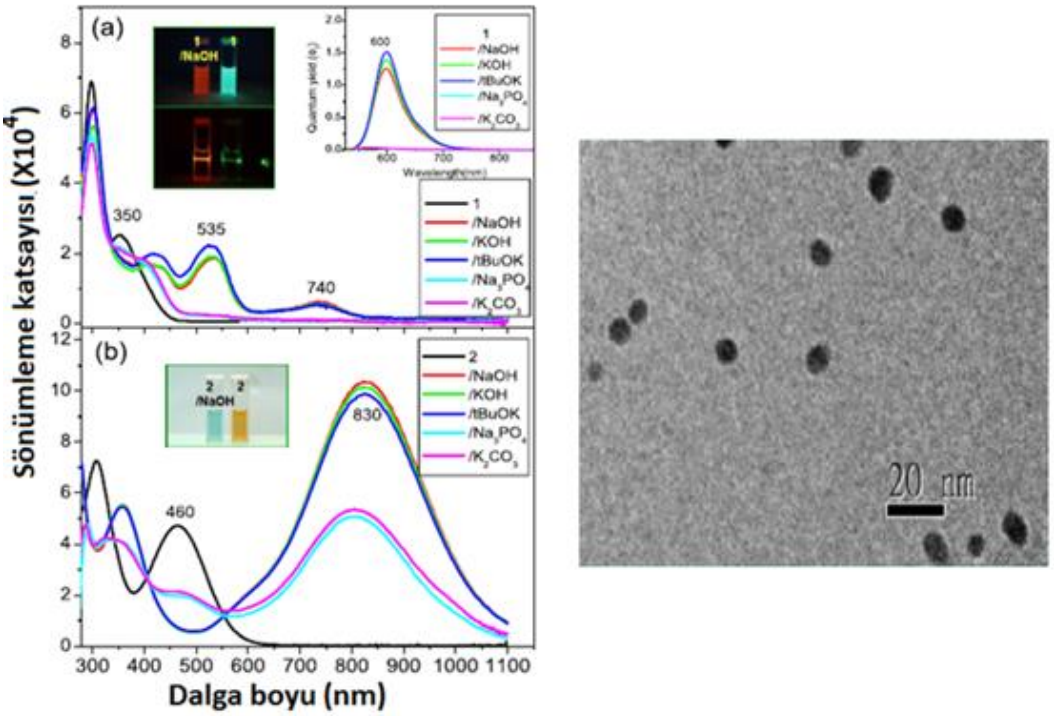


Şekil 2.11. Belirli oranlarda Hg^{+2} ve F^- eklenmesiyle elde edilen floresans şiddetleri

Hsieh ve çalışma grubu (2015) Suzuki eşleşme reaksiyonuyla 3,7-diaril sübstitüe 10H-fenotiyazin türevlerini sentezleyip, optik özelliklerini araştırmışlardır. Elde ettikleri 3,7-Bis(4-aminofenil)fenotiyazin bileşiğinin bazik organik çözücülerde kırmızı floresans emisyonu gösterirken, asidik sulu çözeltilerde floresant organik nanopartikül (FON) oluşturabildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca kontrol bileşik olarak, elektron çekici nitro grubunu kullanarak 3,7-Bis(4-nitrofenil)fenotiyazin bileşiğini sentezleyip iki bileşik arasındaki optiksel özellik farklarını gözlemlemişlerdir. Hedeflenen bileşikleri sentezlemek için uygulanan yöntem Şekil 2.12’de gösterildi.



Şekil 2.12. Hedef bileşiklerin sentez şeması

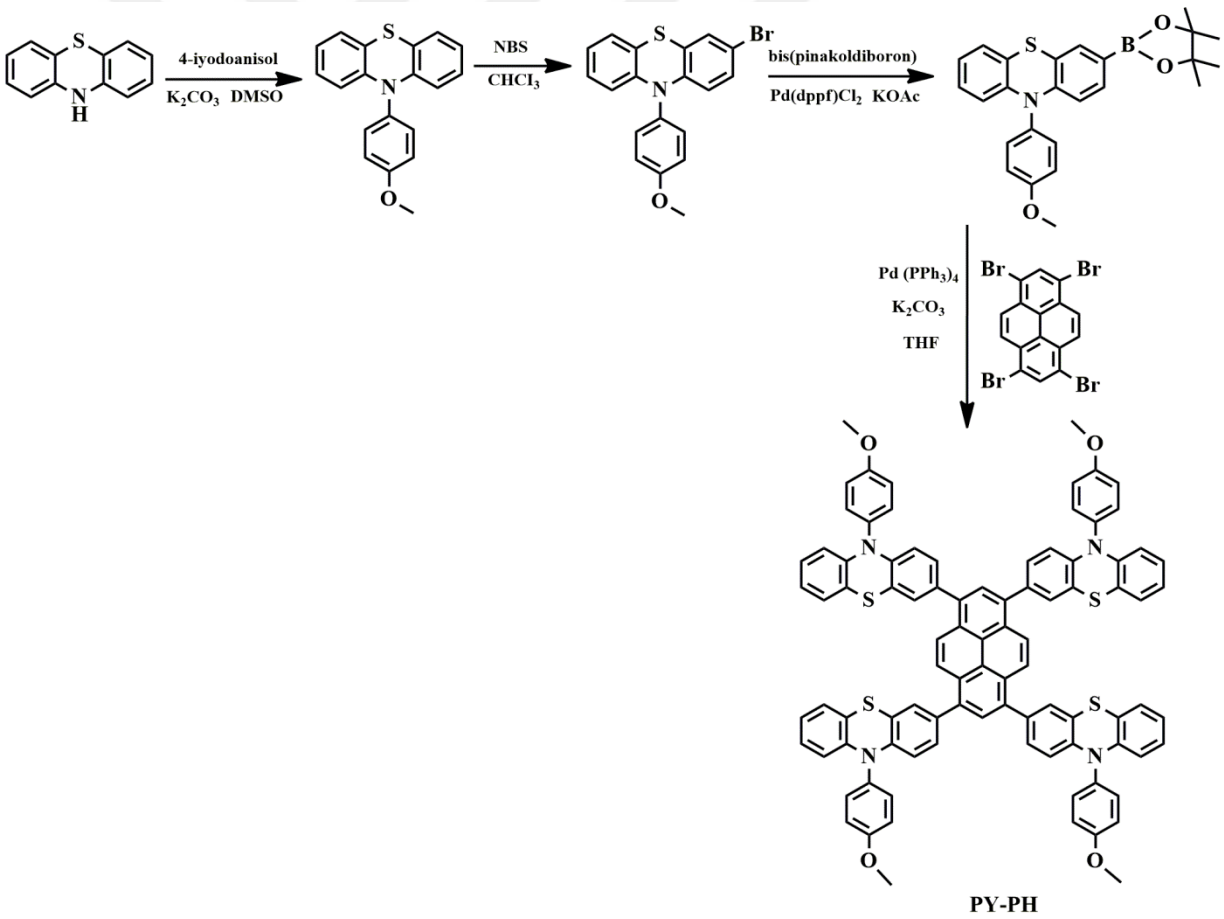


Şekil 2.13. 1 ve 2 numaralı bileşiklerin emisyon spektrumları ve oluşan nanopartiküllerin TEM görüntüsü

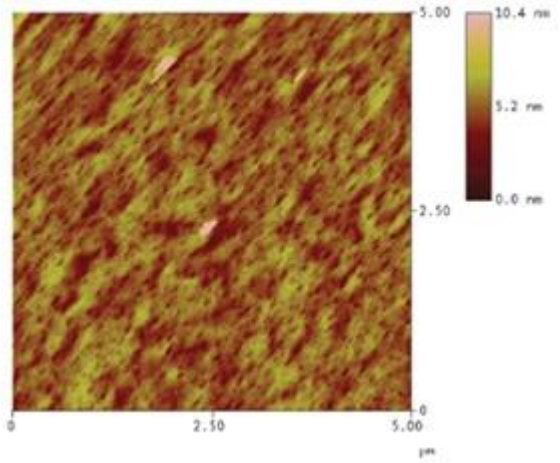
Şekil 2.13.'de 1 ve 2 numaralı bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerleri ve bu değerler üzerine deprotonasyonun etkisi gösterilmiştir. Çözeltilere aşırı miktar baz eklendiğinde (yaklaşık 200 eq.) absorpsiyon değerlerinde büyük oranda kırmızıya kayma

gözlenmiştir. 1 numaralı bileşiğin DMSO'daki çözeltisine NaOH, KOH ve tBuOK çözeltileri eklendiğinde 535 nm'de ekzitasyona karşılık 600 nm'de kırmızı emisyon bandı gözlenmiştir. Na_3PO_4, K_2CO_3 gibi daha zayıf bazlar kullanıldığında ise değişim gözlenmemiştir. Daha belirgin kırmızıya kayma ise güçlü elektron çekici nitrobenzen grubu ile sübstitüe olan 2 numaralı bileşikte NaOH, KOH, tBuOK, Na_3PO_4, K_2CO_3 bazlarının kullanımlarında gözlenmiştir (Hsieh ve ark. 2015).

Salunke ve arkadaşları (2016) Suzuki coupling reaksiyonu ile 1,3,6,8-tetrabromopiren bileşiği ve fenotiyazin molekülünü birleştirilerek elde ettikleri bileşiğin organik ışık yayan diyotlarda (OLED) yayıcı tabaka olarak kullanımını incelemişlerdir. Bu bileşik için maksimum parlaklık 2116 cd m^{-2}, ve güç etkinliği 0.45 lm W^{-1} olarak bulunmuştur. Bu bileşiğin sentezi için izlenen sentetik yol Şekil 2.14.'de verildi.



Şekil 2.14. PY-PH bileşiğinin sentez şeması

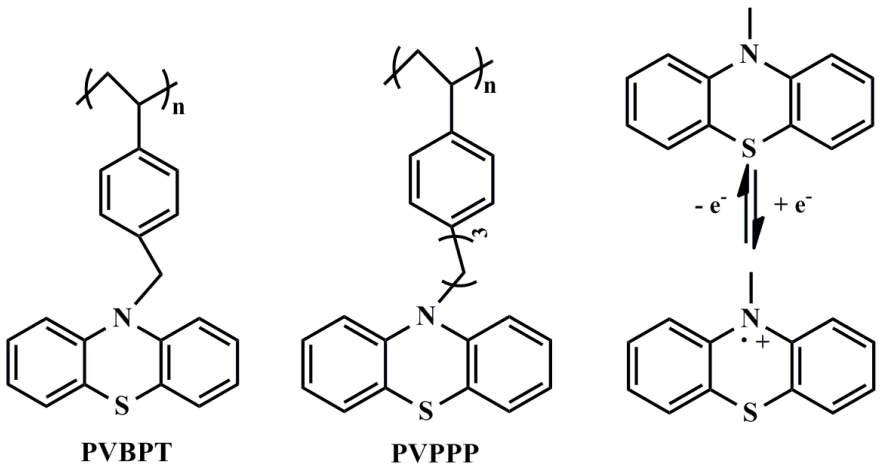


Şekil 2.15. PY-PH bileşiğinin AFM görüntüsü

Bu çalışmada sentezlenen bileşiğin band boşluğu 2.50 eV olarak bulunduğu ve bu değerin önceki çalışmalarda rapor edilen naftalen sübstitüe (2.83 eV) ve tienotiyofen sübstitüe (2.44) bileşiklerin band boşlukları ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Bileşiğin AFM görüntüsüne göre ince film üzerinde mikro yapılı alanların tamamen kapladığı bileşiğin amorf yapıda olduğunu belirtmişlerdir. İnce film morfolojisinin elektronların ve boşlukların taşınması bakımından ışık emisyonları için büyük önem taşıdığını rapor etmişlerdir (Salunke ve ark. 2016).

Golriz ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada redoks aktif, fenotiyazin birimi içeren polimerler sentezlenip, bir şarj edilebilir lityum iyon pilde katot aktif materyal olarak kullanımları araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin katot aktif materyal olarak kullanılmasıyla yaklaşık 3.7 V yüksek hücre voltajı elde etmişlerdir ki bu değer polimer tabanlı şarj edilebilir pilde kullanımı için ümit vaad etmektedir. Bu polimerlerin nitroksit tabanlı polimer katotlara göre hücre potansiyelini yaklaşık 0.2 V arttırdığı gözlenmiştir.

Fenotiyazin fonksiyonlu polimerler PVBPT ve PVPP bir başlatıcı olarak azobisizobütironitril AIBN (mol %1) kullanılarak, tetrahidrofuran (THF) veya anisol çözücü ortamında karşılık gelen monomerlerinden geleneksel radikal polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir (Golriz ve ark. 2015). Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısı Şekil 2.16.' da gösterildi.



Şekil 2.16. Fenotiyazin fonksiyonlu PVBT ve PVPP polimerlerinin kimyasal yapıları ve fenotiyazin ile radikal katyon arasındaki redoks çifti

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Fenotiyazin, 1,4-diiyotbenzen, 1,4-bis(brom metil)benzen, tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0), sodyum hidrür (NaH) ve demir (III) klorür ($FeCI_3$) Sigma Aldrich firmasından; N-brom süksinimit (NBS), 1,5-dibrompentan, 1,2-bis(2-kloretoksi)etan Alfa Aesar ve 2-tiyofenboronik asit Acros firmalarından temin edildi. GPC ölçümlerinde kullanılan kromatografik saflıktaki N,N-dimetilformamit (DMF) Fluka firmasından temin edilirken, diğer tüm çözücüler yüksek saflıkta Merck firmasından temin edildiği şekilde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Sentez işlemlerinin gerçekleştirilmesi için IKA ve HEIDOLPH markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, tartımlar için AND GF600 markalı elektronik terazi kullanıldı. Cam malzemeler ve kimyasal maddelerin kurutulması amacıyla ‘‘Memmert’’ marka etüv ve ‘‘J.P. Selecta’’ markalı vakum etüvü kullanıldı.

Kolon kromatografisi silika jel (Merck, 60-200 mesh) kullanılarak yapıldı. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) Merck 0,2 mm silika jel 60 F254 Analitik Alüminyum Plakalar üzerinde gerçekleştirildi.

Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları için Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi (JEOL ECX II 400 MHz) kullanıldı. ^{1}H ve ^{13}C-NMR analizlerinde çözücü olarak DMSO-d_6 kullanıldı.

Sentezlenen maddelerin foto fiziksel özellikleri UV-vis spektroskopi (çift ışın yollu UV-vis Spektrofotometresi AnalitikJena Specord 210 Plus) ve floresans spektroskopi (Shimadzu RF-5301PC spektroflorofotometre) cihazları kullanılarak belirlendi. UV-vis analizleri çift ışın yollu spektrofotometre ve quartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi. UV ölçümlerinde çözücü olarak DMSO kullanıldı. Floresans ölçümleri ise DMF içinde farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirildi. Uyarım ve ışıma slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı.

Viskotek marka GPC cihazıyla polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri belirlendi.

Sentezlenen monomer ve polimerlerin elektrokimyasal özelliklerini belirleyebilmek için CH Instruments 660 C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) cihazı kullanılarak döngüsel voltamogramlar alındı. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin ve camsı karbon elektrotlar, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı üçlü elektrot sistemi kullanılarak ölçümler yapıldı. Destek elektrolit olarak 0.1 M Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) içeren asetonitril (CH_3CN) çözeltisi kullanıldı.

Sentezlenen monomer ve polimerlerin ısısal özellikleri Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA Perkin Elmer Diamond Thermal Analys System) kullanılarak belirlendi. Ölçümler sıcaklık 20-1000°C arasında, dakikada 10˚C'lik ısıtma hızı artışıyla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerlerin DSC ölçümleri ise alüminyum kapsüller içerisinde Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazı kullanılarak 30-400°C arasında, dakikada 10˚C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

Polimerlerin yüzey görüntüleri JEOL JSM-7100F markalı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak alındı. Numunelerin iletkenlik özelliklerini arttırmak için Quorum kaplama cihazında önce $8x10^{-1}$ mbar/Pa vakum uygulanıp, 10 mA voltaj uygulanarak altın-paladyum (%80-20) kaplama işlemi gerçekleştirildi. 20kV voltaj uygulanarak fotoğraflar çekildi.

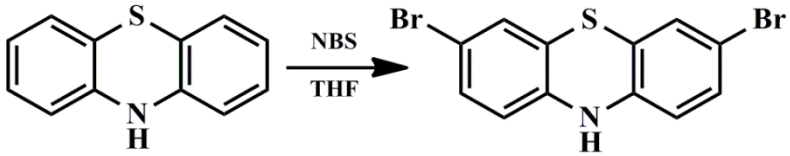
3.2. Yöntem

Hedeflenen ürünleri sentezlemek için dört aşamalı sentez prosedürü uygulandı. İlk aşama fenotiyazin bileşiğinin bromlanarak 3,7-dibromfenotiyazin (DBP) bileşiğinin sentezi, ikinci aşama dibromlu bileşiğin 2-tiyofen boronik asitle reaksiyonu, üçüncü aşama ise ikinci aşamada elde edilen ürünün dihalojenür bileşikleriyle reaksiyonu ve son olarak $FeCl_3$ ile polimerizasyon yoluyla polimerlerin sentezidir. Sentez aşamaları aşağıda açıklandığı gibidir.

3.2.1. 3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin Sentezi (1. Aşama)

Buz banyosu içerisindeki 100 mL'lik iki boyunlu bir balona 10 mmol (1.99 g) fenotiyazinin 20 mL THF'daki çözeltisi koyuldu. Oluşan sarı renkli çözeltiye 22 mmol (3.91 g) NBS'in 45 mL THF'da çözülerek hazırlanan çözeltisi 1 saat süreyle damla damla eklendi. Damlatma işlemi bittikten sonra oluşan koyu yeşil renkli çözelti oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat daha karıştırıldı. Çözücünün döner buharlaştırıcıyla

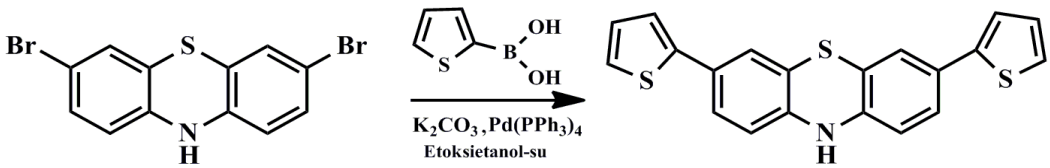
uzaklaştırılmasından sonra kalan kısım silikajel üzerinden (etilasetat/hekzan:1/8 v/v) saflaştırıldı. Açık yeşil renkte ürün elde edildi (Hsieh ve ark. 2015). (2.50 g Verim: %70)



Şekil 3.1. 3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin bileşiğinin sentezi

3.2.2. 3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin Sentezi (2. Aşama)

100 mL'lik bir balona alınan 4 mmol (1.42 g) 3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin, kaynayan etoksietanol-su (40:4, 44mL) karışımında çözüldü. Oluşan yeşil renkli çözeltiye 20 mmol (2.76 g) K_2CO_3 eklendi ve 130 ^{0}C'de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra sırasıyla 11.2 mmol (1.43 g, 2.8 eq.) 2-tiyofenboronikasit ve katalizör olarak 0.06 mmol (70 mg) $[Pd(PPh)_3]_4$ ilave edilerek oluşan karışım 2 saat 130 ^{0}C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. İki saatin sonunda karışımın oda sıcaklığına soğuması beklenerek, 50 mL saf su içerisine döküldü ve manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek süzülüp, etanol-aseton (1:1 v/v) çözücü karışımı ile yıkandıktan sonra elde edilen açık sarı renkli ürün 40 ^{0}C'de vakum etüvünde 6 saat kurutuldu (Hemgesberg ve ark. 2013). (1.16 g, Verim: %81)

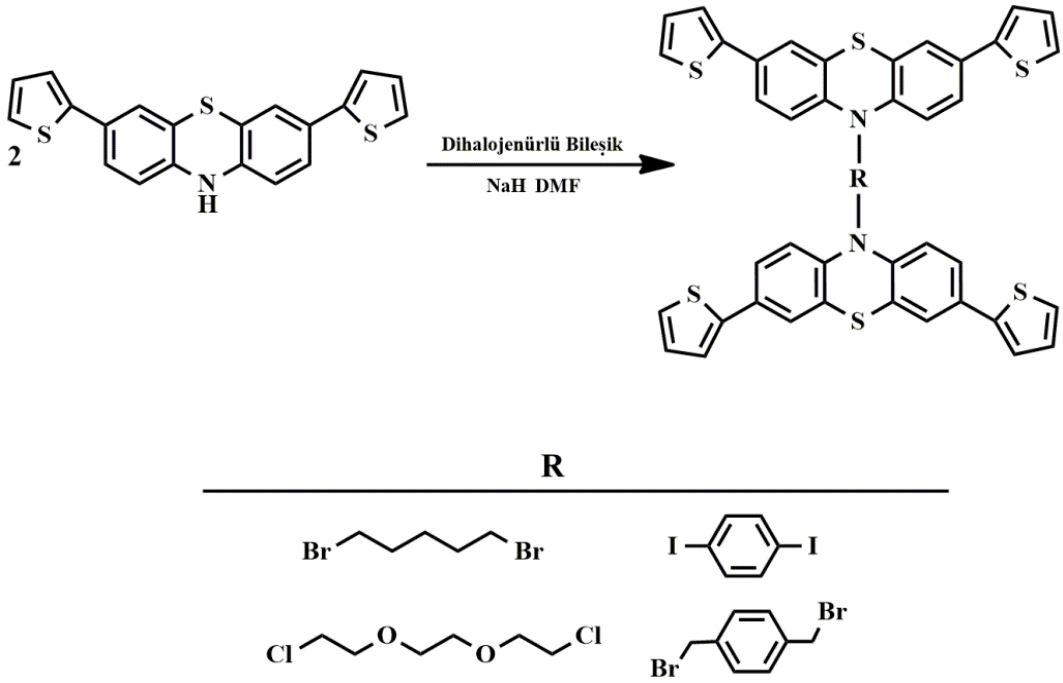


Şekil 3.2. 3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin bileşiğinin sentez şeması

3.2.3. Dihalojenür Bileşikleri ile Reaksiyon (3. Aşama)

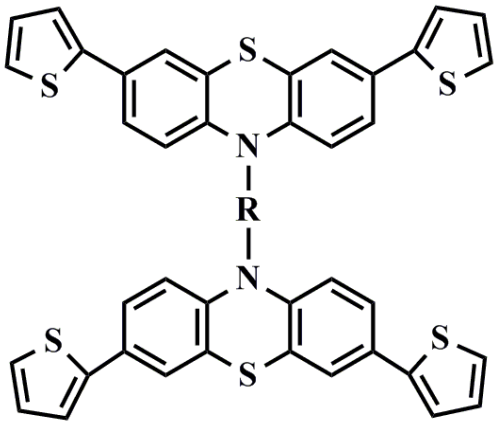
İki boyunlu 50 mL'lik bir balonda 1 mmol (0.36 g) 3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin ve 6 mmol (0.24 g) NaH 10 mL DMF içerisinde, oda sıcaklığında ve argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı. Yarım saat sonra 0.5 mmol dihalojenür bileşiğinin 5 mL DMF içerisindeki çözeltisi damla damla eklendi. Sıcaklık 90 ^{0}C'ye çıkartıldı ve 16 saat refluks edildi. Reaksiyon 16 saat sonunda sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım 100 mL saf su içerisine dökülerek çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Santrifüjlenerek elde edilen ürün hekzan-kloroform (1:1 v/v) çözücü karışımıyla yıkandı. Daha sonra ürün vakum

etüvünde kurutuldu (Jo ve ark. 2015). Şekil 3.3.'de verilen dihalojenli bileşikler için bu işlemler tekrarlandı.



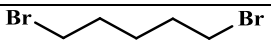
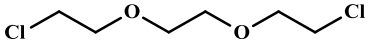
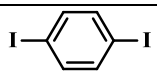
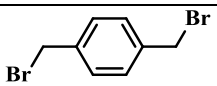
Şekil 3.3. Dihalojenür bileşikleri ile reaksiyon şeması

Sentezlenen monomerlerin genel gösterimi Şekil 3.4.'de verilirken köprü olarak kullanılan R grubuna bağlı olarak elde edilen bileşiklerin adlandırılmaları ve kısaltılmış adları Çizelge 3.1.'de gösterildi.



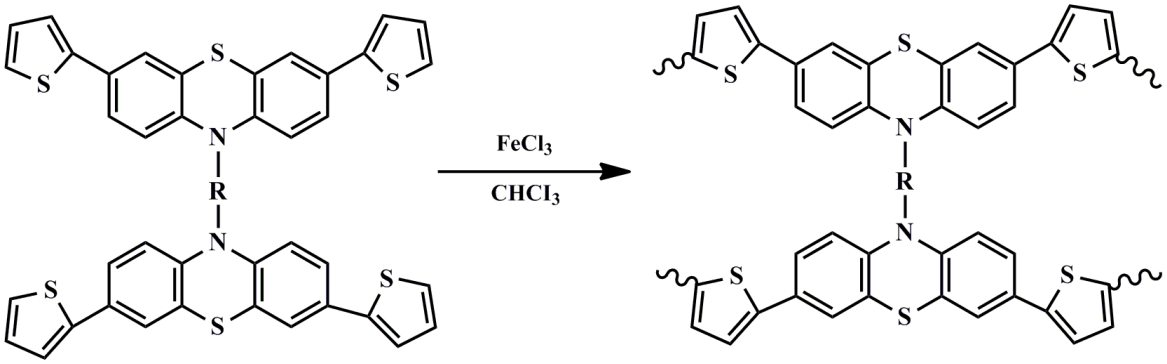
Şekil 3.4. Sentezlenen monomerlerin genel gösterimi

Çizelge 3.1. Sentezlenen monomerlerin adlandırılması ve kısaltılmış adları

R	Bileşiğin Adlandırılması	Kısaltılmış Ad
	1,5-bis(3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)pentan	BDTPP
	1,2-bis(2-(3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)etoksi)etan	BDTPEE
	1,4-bis(3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)benzen	BDTPB
	1,4-bis((3,7-di(tiyofen-2-yl)-10H-fenotiyazin-10-yl)metil)benzen	BDTPMB

3.2.4. Polimerlerin Sentezi (4. Aşama)

50 mL'lik bir balona argon atmosferi altında 10 mL kloroform, 0.5 mmol çıkış bileşiği ve 5 mmol (810 mg) $FeCl_3$ eklendi. Reaksiyon 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edildi ve kloroformla ekstrakte edildi. Organik faz ayrıldı ve 200 mL amonyum hidroksit çözeltisi ile yarım saat karıştırıldı. Daha sonra 0.2 M 100 mL etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) çözeltisi ve 100 mL saf su ile yıkandı. Çözelti fazla miktarda metanol içerisine döküldü. Çöken ürün santrifüjlenerek alındı (Aydın ve ark. 2013). Vakum etüvünde 50 ^{0}C'de 12 saat kurutuldu. Bu işlemler her bir çıkış bileşiğini karşılık gelen polimerine dönüştürmek için tekrarlandı.



Şekil 3.5. Polimerlerin sentez şeması

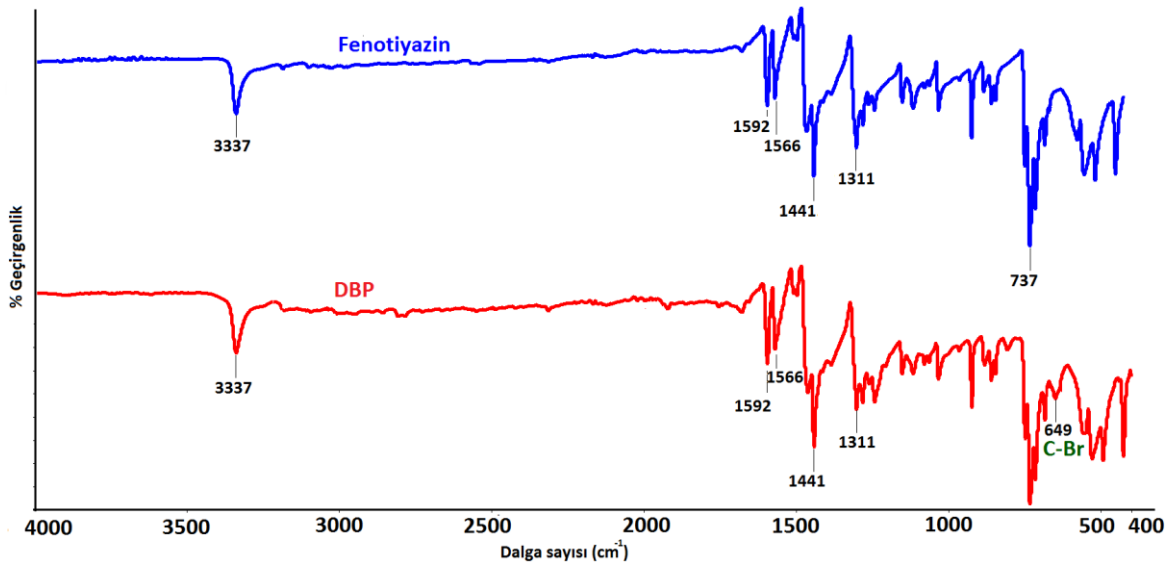
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları

4.1.1.1. DBP ve DTP Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

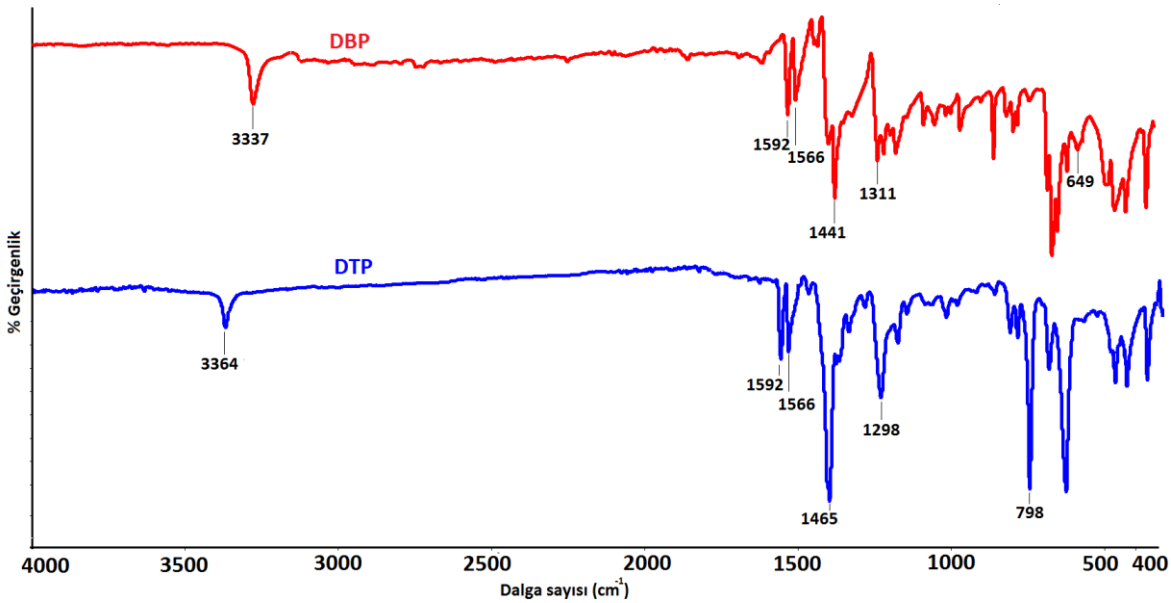
Sentezin ilk aşaması olan fenotiyazin bileşiğinin bromlanması (DBP) ve daha sonra bu ürünün 2-tiyofenboronikasit ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verildi.



Şekil 4.1. Fenotiyazin ve 3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin (DBP) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

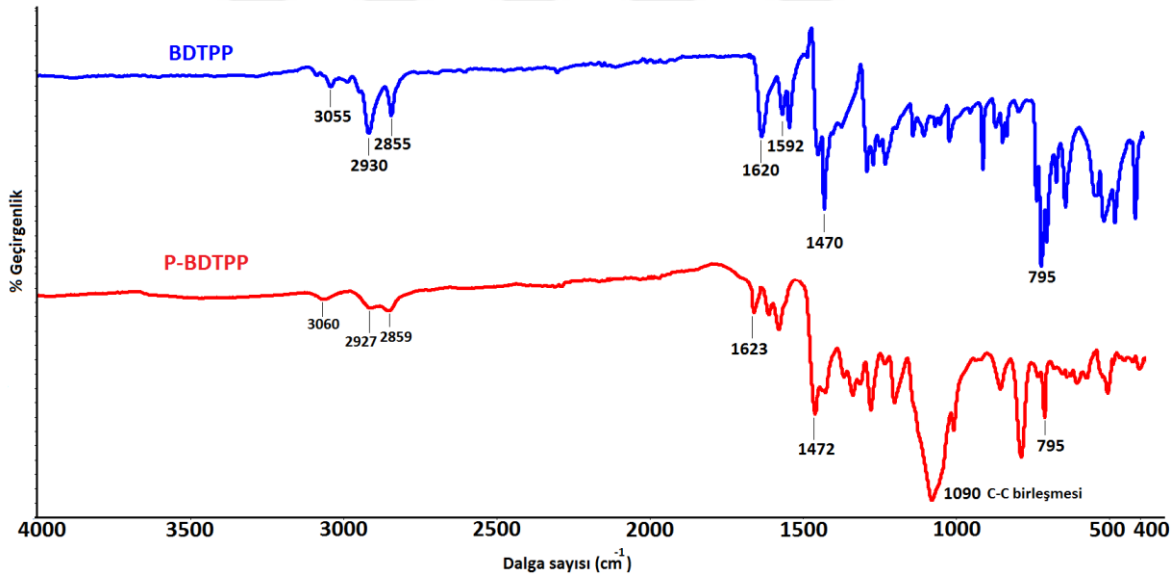
Şekil 4.1.'de saf fenotiyazin bileşiği ve bromlanmış fenotiyazin bileşiklerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında her iki bileşik için 3337 cm^{-1}'de N-H gerilme titreşimi gözlendi. Bromlanmış üründe 649 cm^{-1}'de C-Br bağına ait gerilme titreşimi gözlenirken, N-H gerilme titreşiminin gözlenmesiyle Br atomunun N konumundan bağlanmadığı sonucuna varıldı. 1592, 1566, 1441 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlenirken, 1311 cm^{-1}'de C-N eğilme titreşimi ve 737 cm^{-1}'de fenotiyazin bileşiğindeki C-S bağına ait eğilme titreşimi gözlendi.

Şekil 4.2.'de DBP ve Br atomlarının ayrılarak yerine tiyofen gruplarının takılmış olduğu bileşiklerin FT-IR spektrumları verildi. 3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin (DTP) bileşiğinde C-Br bağına ait gerilme titreşimi gözlenmezken, 798 cm^{-1}'de tiyofen gruplarına ait C-S eğilme titreşimi gözlendi.



Şekil 4.2. DBP ve DTP bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.2. BDTPP ve P-BDTPP Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları



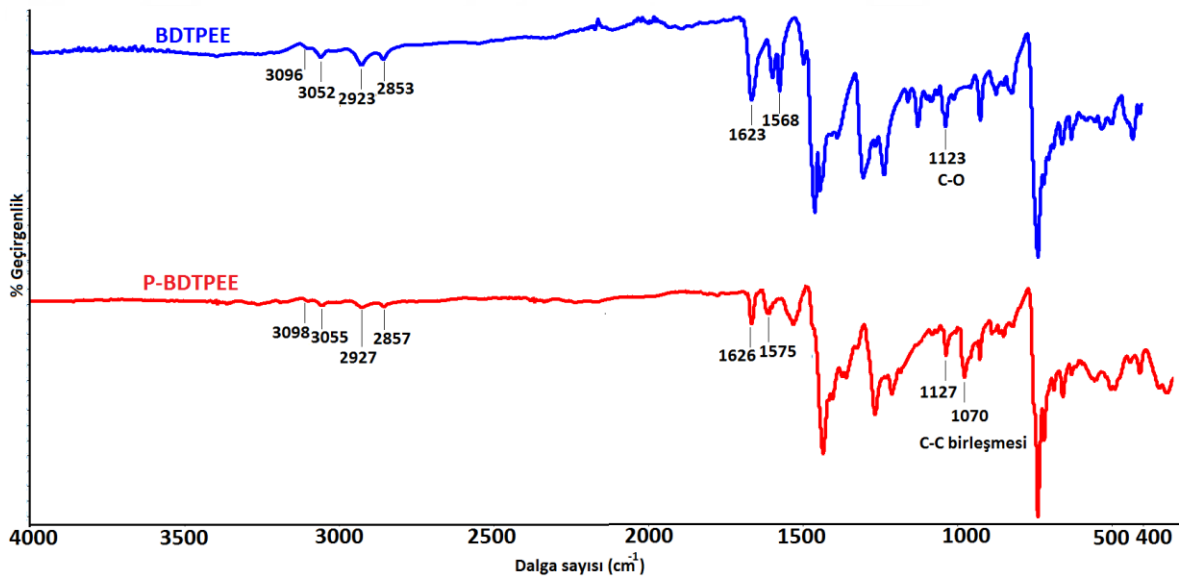
Şekil 4.3. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin FT-IR spektrumları

BDTPP bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3337 cm^{-1}'de görülen N-H gerilme titreşiminin gözlenmemesi alkil grubunun N konumundan bağlandığını gösterdi. 3055 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlenirken; 2855 ve 2930 cm^{-1}'de alifatik gruba ait C-H gerilme titreşimleri gözlendi. 1470 ve 1592 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlendi. Fenotiyazin halkasındaki konjugasyon nedeniyle N-H bağının CH=N olarak gözlendiği band ise 1620 cm^{-1}'de görüldü.

P-BDTPP bileşiğinin FT-IR spektrumunda ise 3060 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlendi. 1472 ve 1595 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilmesi ve 1623 cm^{-1}'de CH=N gerilme titreşimi gözlendi. Polimer oluşumu sırasında meydana gelen C-C bağına ait gerilme piki 1090 cm^{-1}'de gözlendi. Spektrumdaki piklerin monomere kıyasla polikonjuge yapı nedeniyle daha yayvan olduğu gözlendi. 2859 ve 2927 cm^{-1}'de alifatik gruba ait C-H gerilme titreşimlerinin şiddetinde aromatikliğin artmasından kaynaklanan bir azalma gözlendi.

4.1.1.3. BDTPEE ve P-BDTPEE Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.4.'de verildi.



Şekil 4.4. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin FT-IR spektrumları

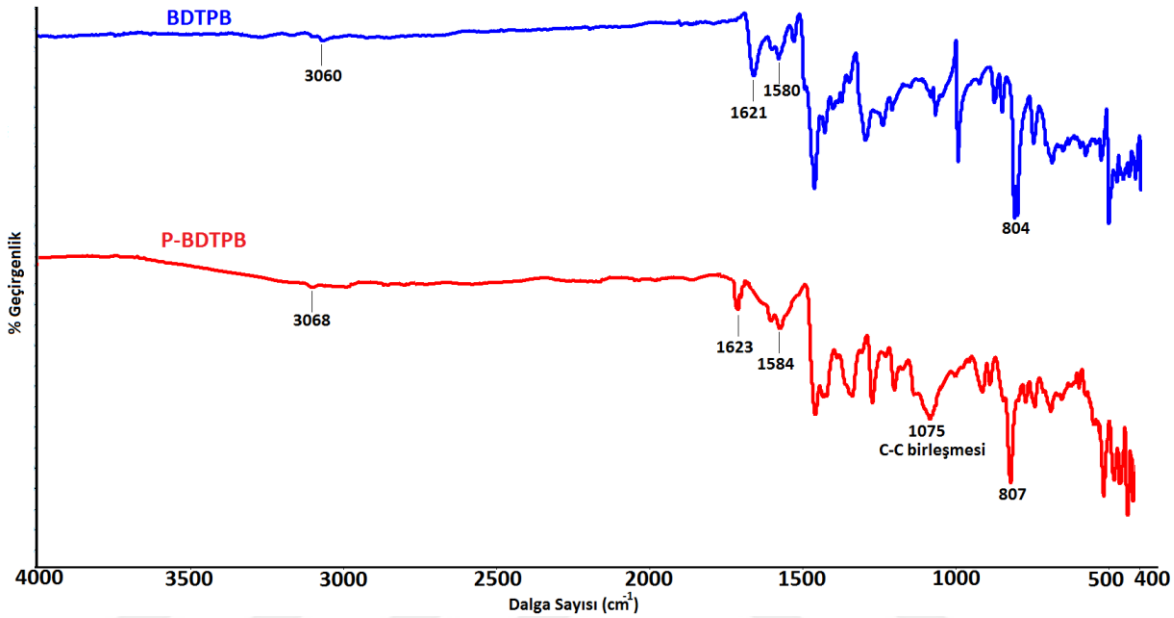
BDTPEE bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3052 ve 3096 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri gözlenirken, 2923 ve 2853 cm^{-1}'de alifatik gruba ait C-H gerilme titreşimleri gözlendi. CH=N gerilme titreşimi 1623 cm^{-1}'de gözlendi. 1475 ve 1568 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlendi. –C-O-C- eter bağına ait gerilme titreşimi 1123 cm^{-1}'de gözlendi.

P-BDTPEE bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3055 ve 3098 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri gözlenirken, alifatik gruba ait C-H gerilme titreşimleri 2857 ve 2927 cm^{-1}'de gözlendi. 1560 ve 1575 cm^{-1}'de C=C gerilme titreşimleri gözlendi. Polimer oluşumu sırasında meydana gelen C-C bağına ait gerilme piki 1070 cm^{-1}'de gözlendi. Yapıdaki polikonjugasyon nedeniyle spektrumdaki piklerin daha yüksek enerjili bölgeye

kaydığı görüldü. 1626 cm^{-1}'de CH=N gerilme titreşimi gözlenirken –C-O-C- eter bağına ait gerilme titreşimi 1127 cm^{-1}'de gözlendi.

4.1.1.4. BDTPB ve P-BDTPB Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.5.'de verildi.



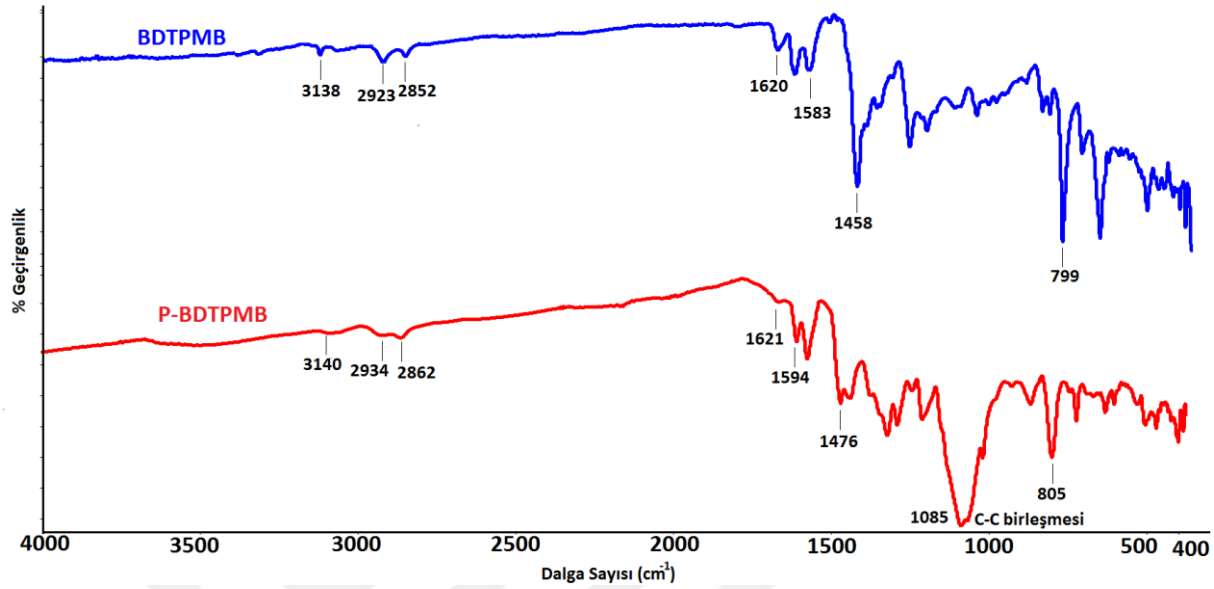
Şekil 4.5. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin FT-IR spektrumları

BDTPB bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimi 3060 cm^{-1} de gözlendi. Fenotiyazin halkasının konjuge yapısından oluşan CH=N gerilme titreşimi 1621 cm^{-1}'de gözlenirken; 1496 ve 1580 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlendi. C-S bağına ait gerilme titreşimi 804 cm^{-1}'de gözlendi.

P-BDTPB bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik C-H gerilme titreşimi 3068 cm^{-1} de gözlendi. Fenotiyazin halkasının konjuge yapısından oluşan CH=N gerilme titreşimi 1631cm^{-1}'de gözlenirken; 1498 ve 1584 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlendi. Polimer oluşumu sırasında meydana gelen C-C bağına ait gerilme titreşimi 1075 cm^{-1}'de, C-S bağına ait gerilme titreşimi 807 cm^{-1}'de gözlendi. Polikonjuge yapı nedeniyle monomere kıyasla daha yayvan pikler gözlendi.

4.1.1.5. BDTPMB ve P-BDTPMB Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.6.'da verildi.



Şekil 4.6. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin FT-IR spektrumları

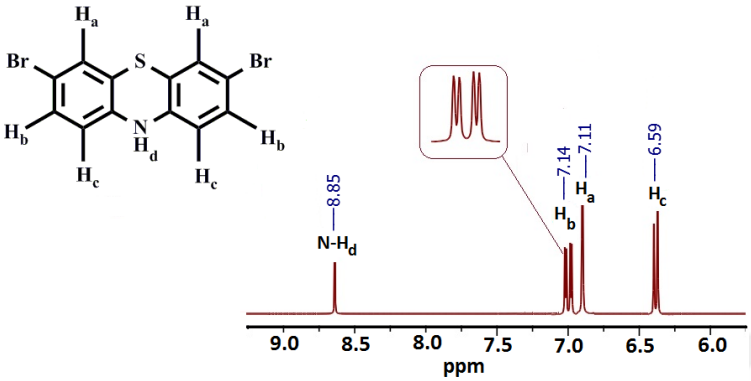
BDTPMB bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik C-H bağına ait gerilme titreşimi 3138 cm^{-1}'de gözlenirken, alifatik -CH_2- pikleri 2852 ve 2923 cm^{-1}'de gözlendi. Fenotiyazin halkasındaki konjugasyondan dolayı oluşan CH=N gerilme titreşimi 1620 cm^{-1}'de gözlenirken, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimi 1458 ve 1583 cm^{-1} de görüldü. C-S bağına ait gerilme titreşimi 799 cm^{-1}'de görüldü.

P-BDTPMB bileşiğine ait FT-IR spektrumunda ise aromatik C-H bağına ait gerilme titreşimi 3140 cm^{-1}'de gözlenirken, alifatik -CH_2- pikleri beklenildiği gibi 2862 ve 2934 cm^{-1}'de gözlendi. Fenotiyazin halkasındaki konjugasyondan dolayı oluşan CH=N gerilme titreşimi 1621 cm^{-1}'de gözlenirken, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimi 1476 ve 1549 cm^{-1} de görüldü. . Polimer oluşumu sırasında meydana gelen C-C bağına ait gerilme piki 1085 cm^{-1}'de ve C-S bağına ait gerilme titreşimi 805 cm^{-1}'de gözlendi.

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları

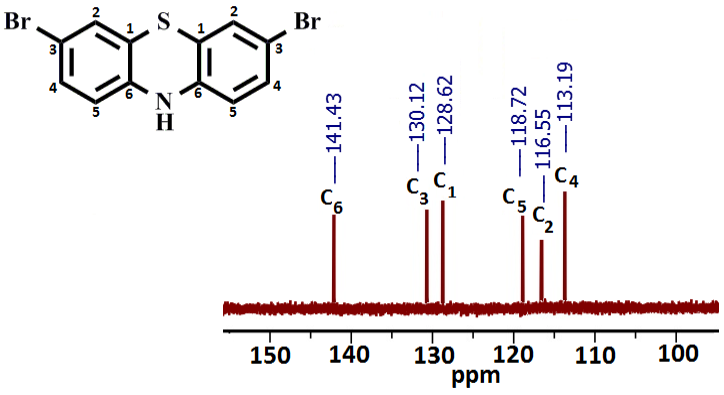
4.1.2.1 DBP Bileşiğinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları

3,7-Dibrom-10H-fenotiyazin (DBP) bileşiğinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7.'de ve Şekil 4.8.'de verildi.



Şekil 4.7. DBP bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

DBP bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumuna göre fenotiyazin halkasında N konumunda bulunan hidrojen atomunun 8.85 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlendi. Böylelikle bu bileşiğin hem FT-IR hem de ^{1}H-NMR spektrumları Br atomunun N- konumundan bağlanmadığını gösterdi. Spektrum incelendiğinde 6.59 ppm'de (2H, ikili), 7.11 ppm'de (2H, tekli) aromatik protonların sinyalleri gözlenirken 7.14 ppm'de ise H_b protonunun H_a protonu ile uzak grup etkileşiminden dolayı dubletin dubletine yarıldığı gözlendi.

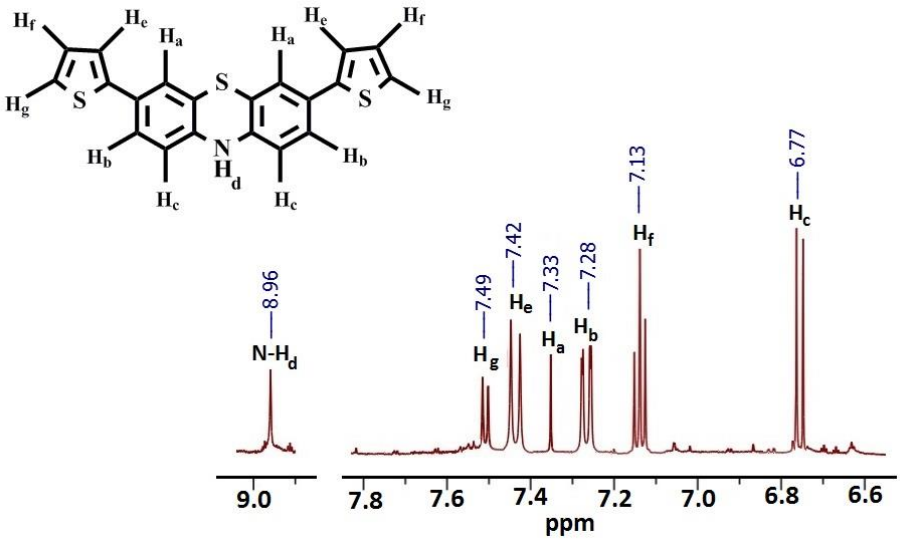


Şekil 4.8. DBP bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

DBP bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde altı adet farklı karbon atomu gözlendi. Aromatik halkanın karbon atomlarının 113-141 ppm arasında rezonans olduğu gözlendi.

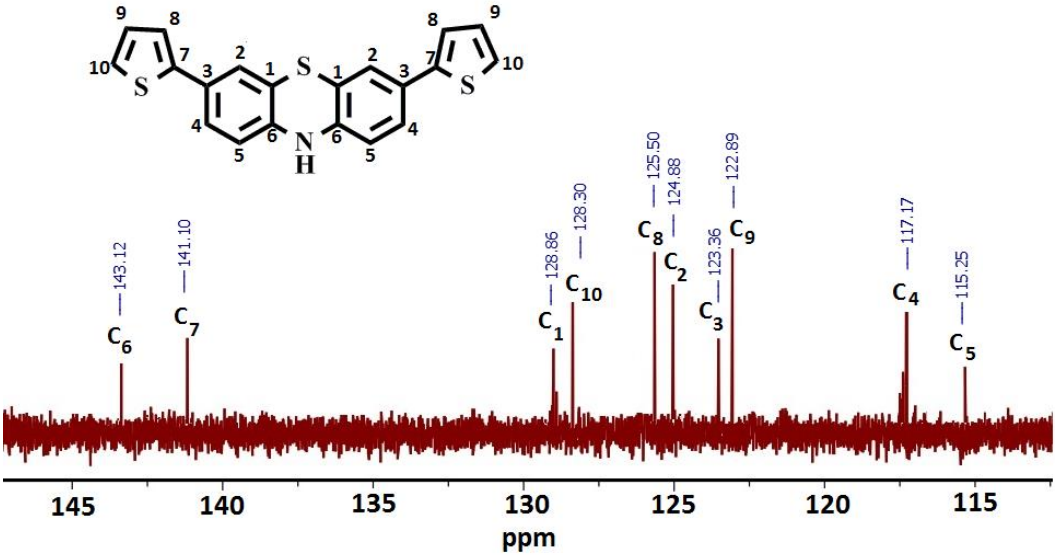
4.1.2.2. DTP Bileşiğinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları

3,7-Ditienil-10H-fenotiyazin (DTP) bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.9. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.10'da verildi.



Şekil 4.9. DTP bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

DTP bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumuna göre fenotiyazin halkasındaki N konumundaki hidrojen atomunun 8.96 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlendi. Spektrum incelendiğinde 7.49 ppm'de (2H, ikili), 7.42 ppm'de (2H, ikili), 7.33 ppm'de (2H, tekli), 7.28 ppm'de (2H, ikili), 7.13 ppm'de (2H, üçlü) ve 6.75 ppm'de (2H, ikili) proton sinyalleri gözlendi.



Şekil 4.10. DTP bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

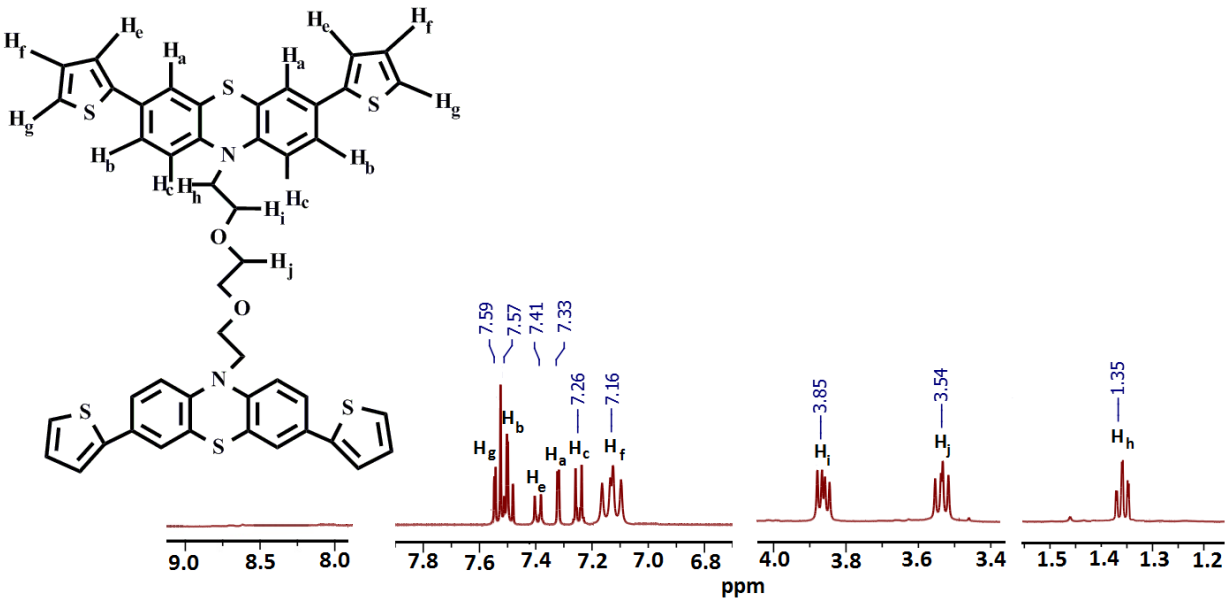
Bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda ise 115-143 ppm arasında rezonans olan on adet farklı karbon atomu gözlendi.

4.1.2.3. BDTPEE ve P-BDTPEE Bileşiklerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları

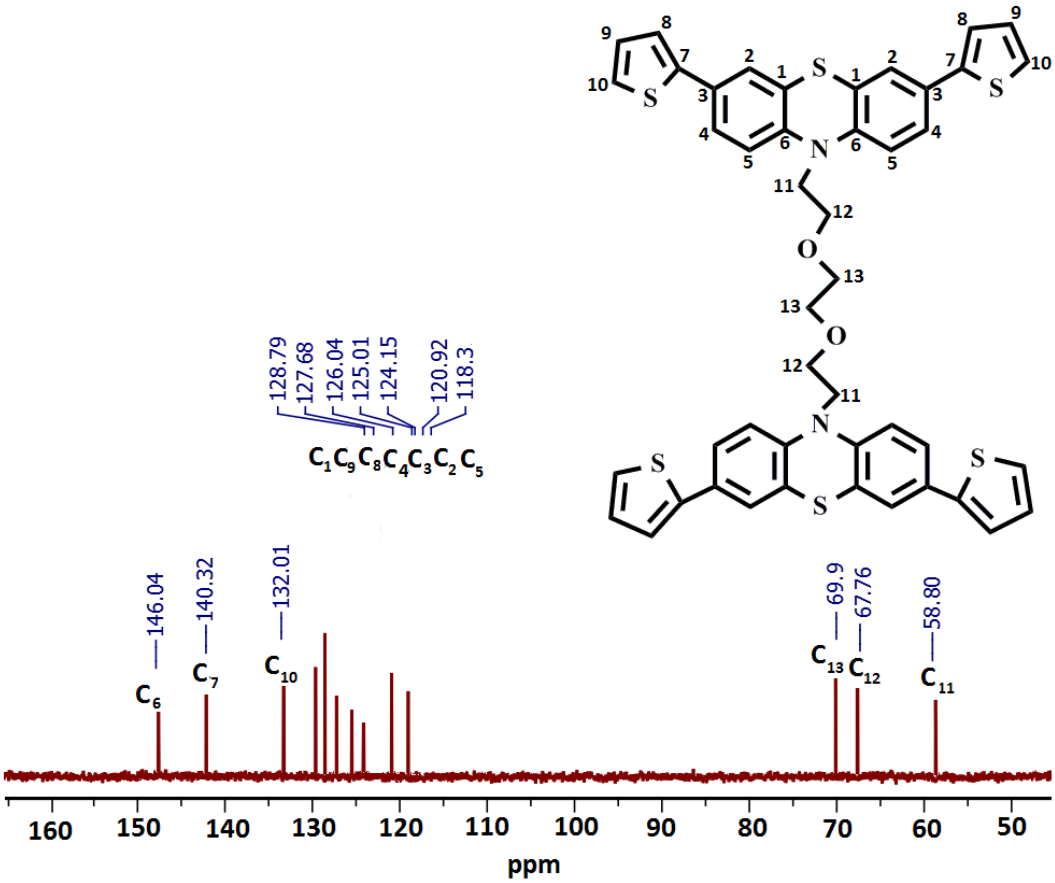
BDTPEE bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.11. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.12.'de verildi.

Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumuna göre fenotiyazin bileşiğinin N konumundaki H atomuna ait yaklaşık 8.85 ppm'de singlet olarak gözlenen sinyalin kaybolduğu görüldü. Buna ek olarak alifatik protonlara ait sinyallerin gözlenmesi hedeflenen bileşiğin oluştuğunu gösterdi. Spektrum incelendiğinde 7.59 ppm'de (4H, ikili), 7.57 ppm'de (4H, ikili), 7.41 ppm'de (4H, ikili), 7.33 ppm'de (4H, tekli), 7.26 ppm'de (4H, ikili) ve 7.16 ppm'de (4H, üçlü) aromatik proton sinyalleri gözlendi. Alifatik protonlar ise 3.85 ppm'de (4H, üçlü), 3.54 ppm'de (4H, üçlü) ve 1.35 ppm'de (4H, üçlü) gözlendi.

BDTPEE bileşiğinin ^{13}C-NMR spektumunda ise alifatik zincire ait karbon atomları 58.80-69.90 ppm arasında gözlenirken, aromatik halka karbon atomlarının 118-146 ppm arasında rezonans olduğu gözlendi.



Şekil 4.11. BDTPEE bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

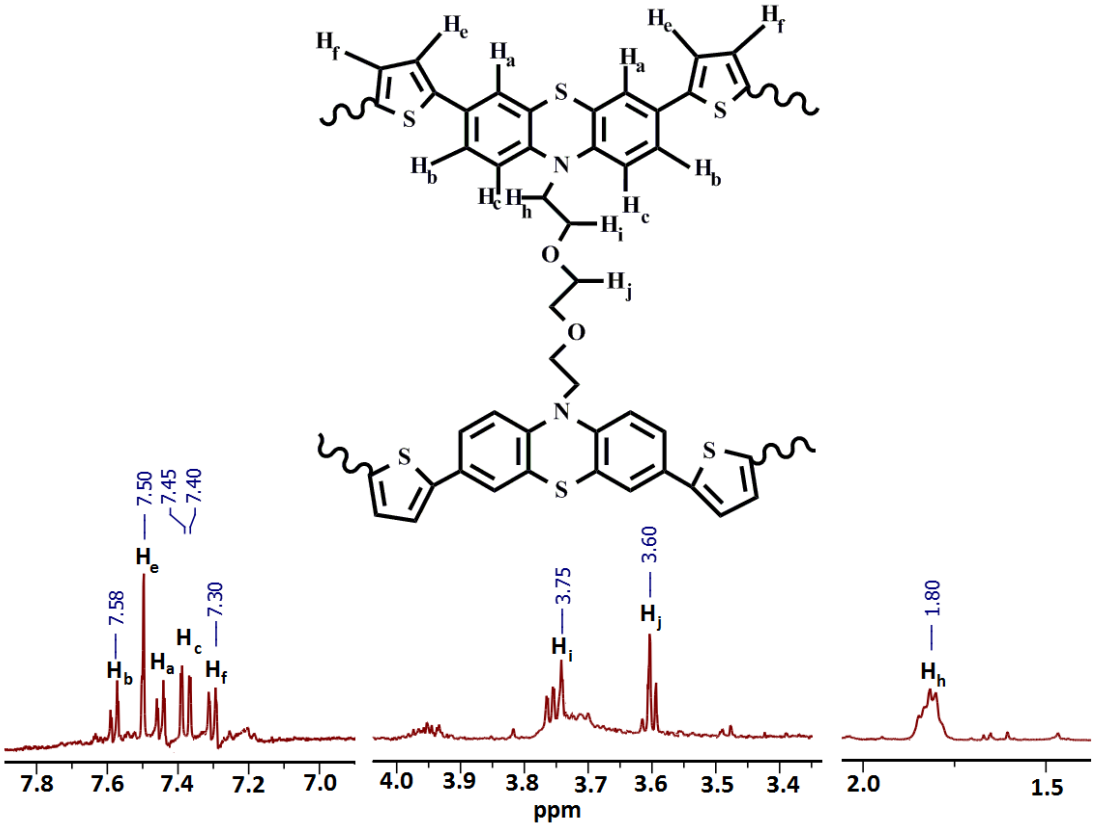


Şekil 4.12. BDTPEE bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

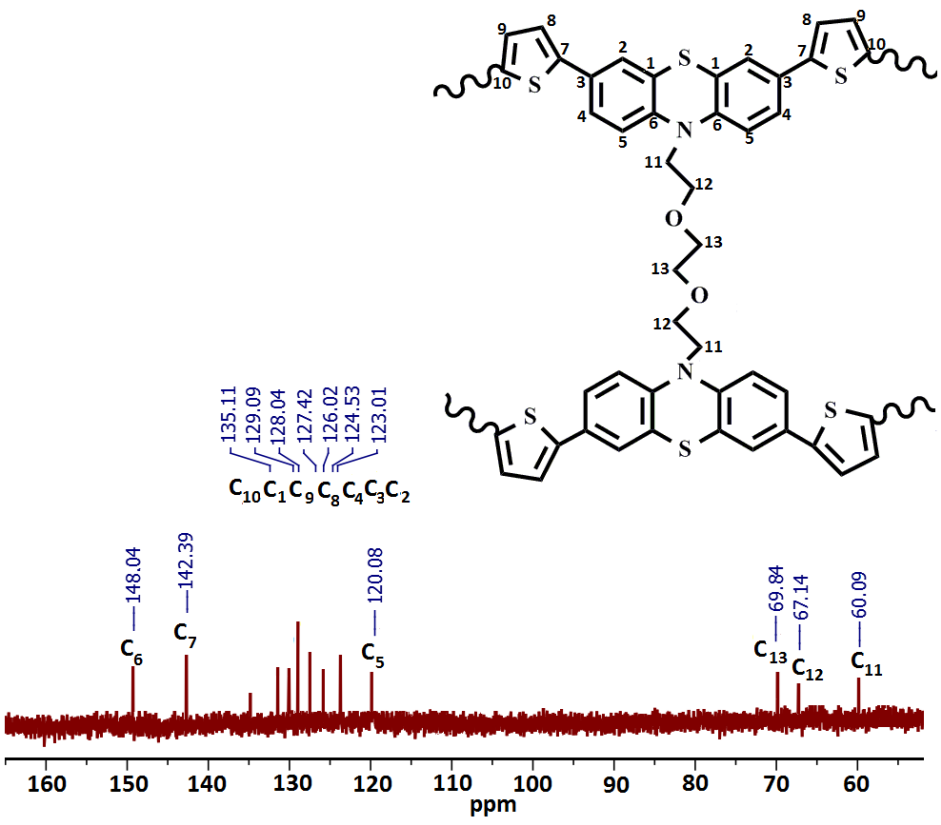
P-BDTPEE bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.13. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.14.'da verildi.

Şekil 4.13.'de verilen ^{1}H-NMR spektrumuna göre BDTPEE bileşiğinde H_g protonuna ait 7.59 ppm'de ikili olarak gözlenen sinyalin kaybolduğu ve 7.16 ppm'de üçlü olarak gözlenen H_f protonuna ait sinyalin polimerin spektrumunda 7.30 ppm'de ikili olarak gözlendiği belirlendi. Polimerin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.30-7.58 ppm arasında gözlenirken, alifatik protonlar 1.80-3.75 ppm arasında gözlendi.

P-BDTPEE bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda ise 10 numaralı karbon atomunun şiddetinde monomerine kıyasla belirgin oranda azalma gözlendi. Bu durum polimerizasyonun ağırlıklı olarak C_{10} konumundan gerçekleştiğini gösterdi. Aromatik halka karbon atomları 120- 148 ppm arasında, alifatik zincire ait C atomlarının ise 60-69 ppm arasında rezonans oldukları gözlendi.



Şekil 4.13. P-BDTPEE bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

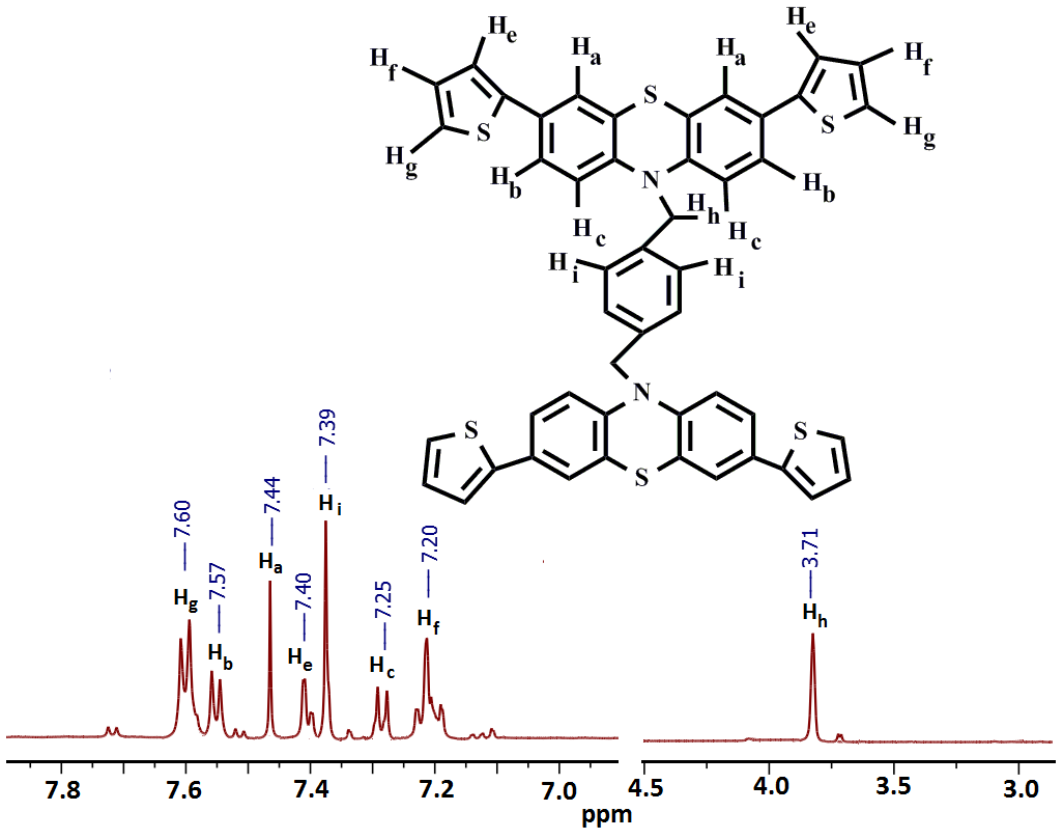


Şekil 4.14. P-BDTPEE bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

4.1.2.4. BDTPMB ve P-BDTPMB Bileşiklerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları

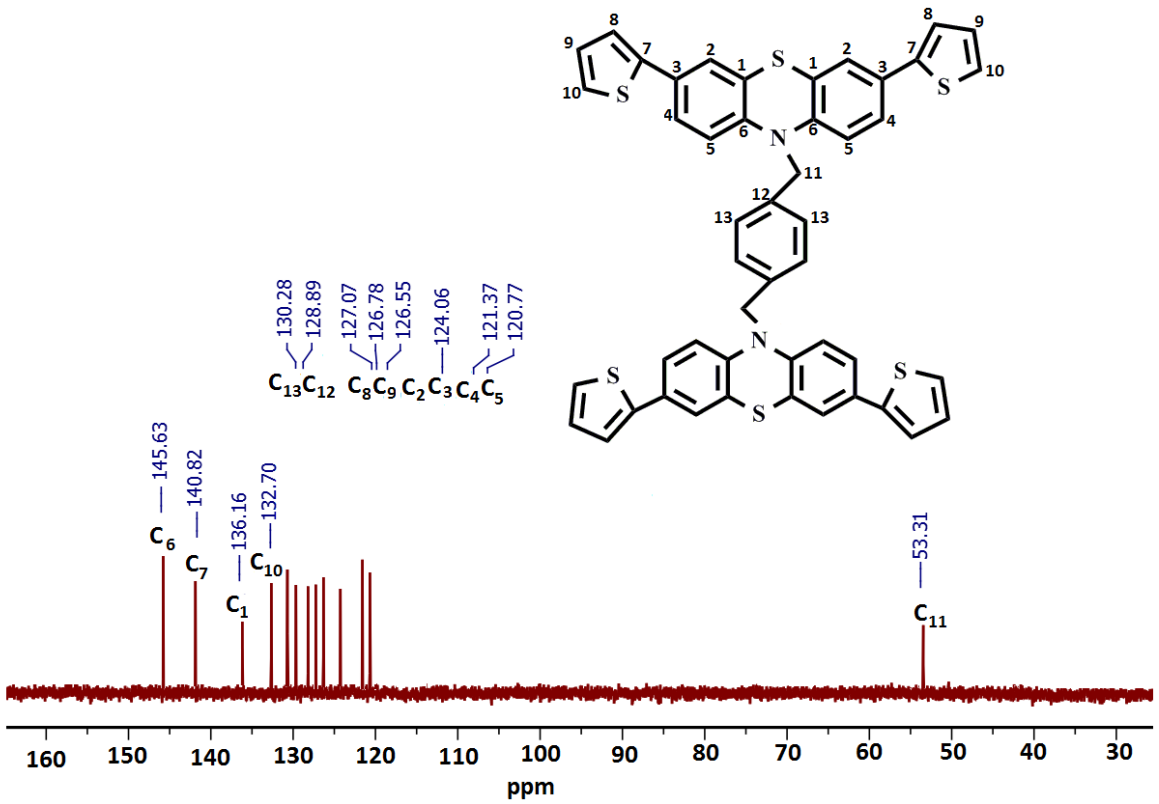
BDTPMB bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.15. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.16'da verildi.

BDTPMB bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 7.60 ppm'de (4H, ikili), 7.57 ppm'de (4H, ikili), 7.44 ppm'de (4H,tekli), 7.40 ppm'de (4H, ikili), 7.39 ppm'de (4H, tekli), 7.25 ppm'de (4H, ikili) ve 7.20 ppm'de (4H, üçlü) aromatik proton sinyalleri gözlendi. Alifatik proton sinyali ise 3.71 ppm'de (4H, tekli) gözlendi.



Şekil 4.15. BDTPMB bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

BDTPMB bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda ise 13 adet farklı karbon atomu gözlendi. Aromatik halka karbon atomlarının 120-145 ppm arasında rezonans oldukları, alifatik karbon atomunun ise 53 ppm'de rezonans olduğu gözlendi.

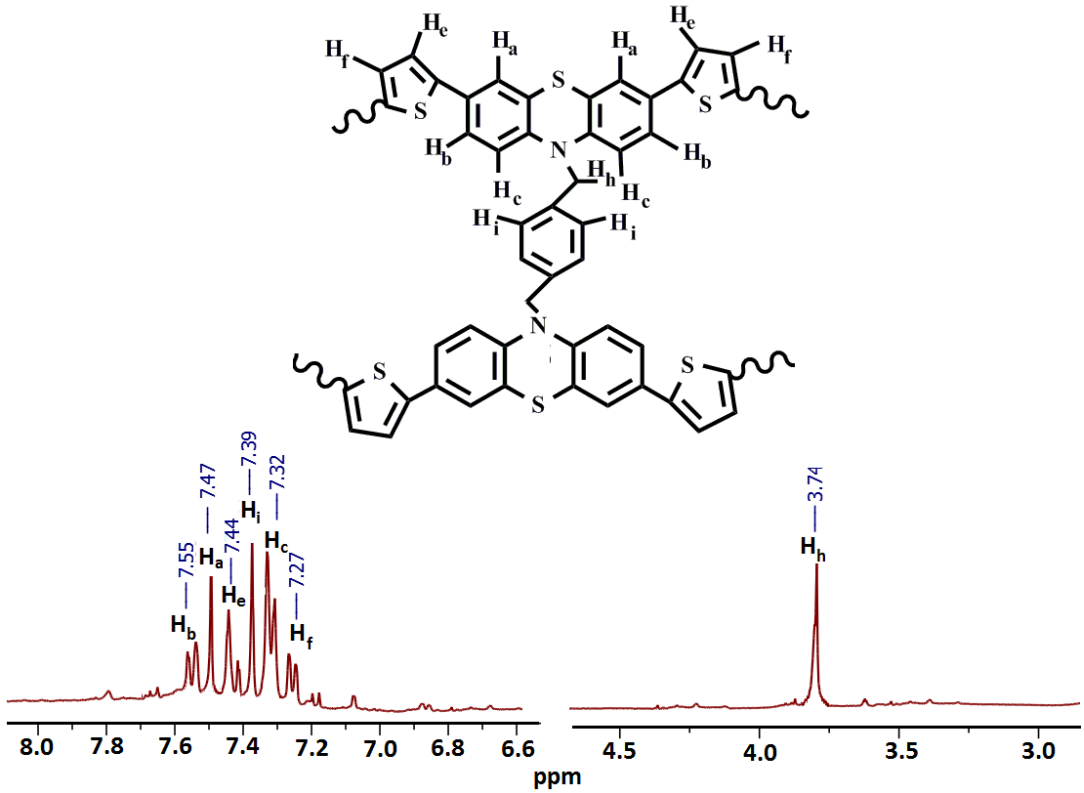


Şekil 4.16. BDTPMB bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

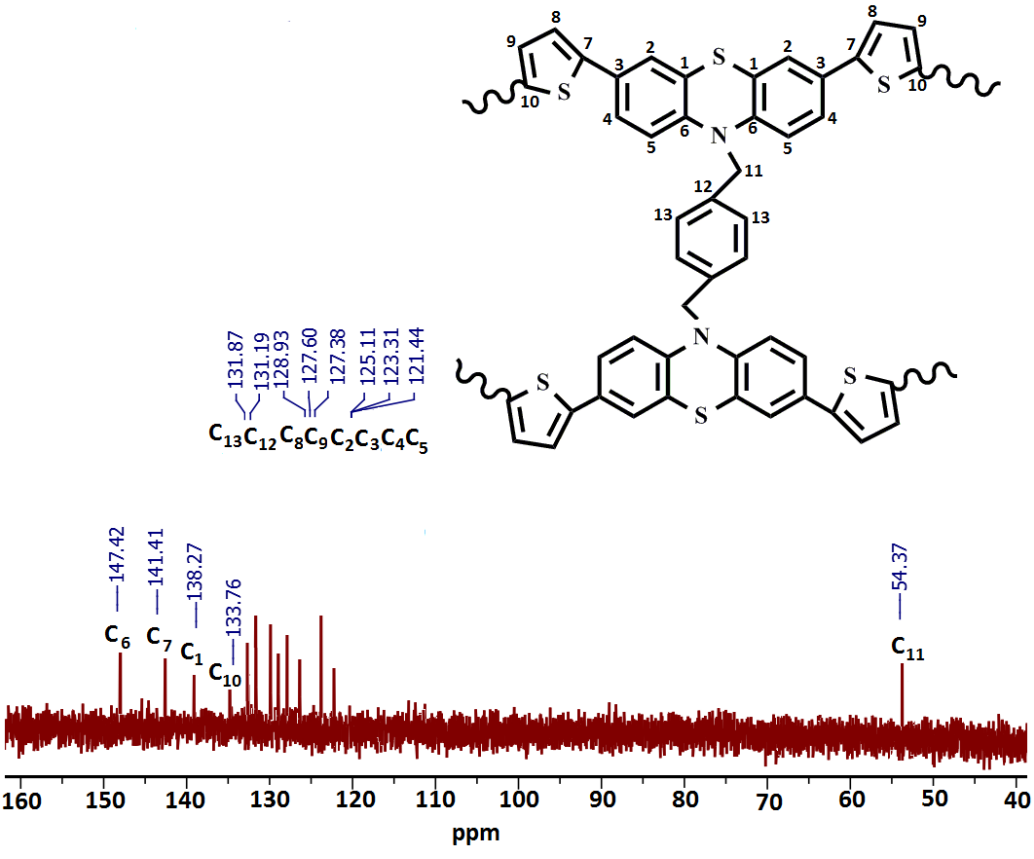
P-BDTPMB bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.17. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 4.18.'de verildi.

P-BDTPMB bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde BDTPMB bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen 7.60 ppm'deki H_g protonuna ait sinyalin kaybolduğu ve 7.20 ppm'de üçlü olarak gözlenen H_f protonuna ait sinyalin polimerin spektrumunda 7.27 ppm'de ikili olarak gözlendiği belirlendi. Polimerin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.27-7.55 ppm arasında gözlenirken, alifatik proton 3.74 ppm'de gözlendi.

P-BDTPMB bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda ise 10 numaralı karbon atomunun şiddetinde monomerine kıyasla belirgin oranda azalma gözlendi. Bu durum polimerizasyonun ağırlıklı olarak C_{10} konumundan gerçekleştiğini gösterdi. Aromatik halka karbon atomları 120- 147 ppm arasında rezonans olurken, alifatik karbon atomunun 54 ppm'de rezonans olduğu gözlendi.



Şekil 4.17. P-BDTPMB bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.18. P-BDTPMB bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

4.2. Termal Analizler

4.2.1. Sentezlenen Monomer ve Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri

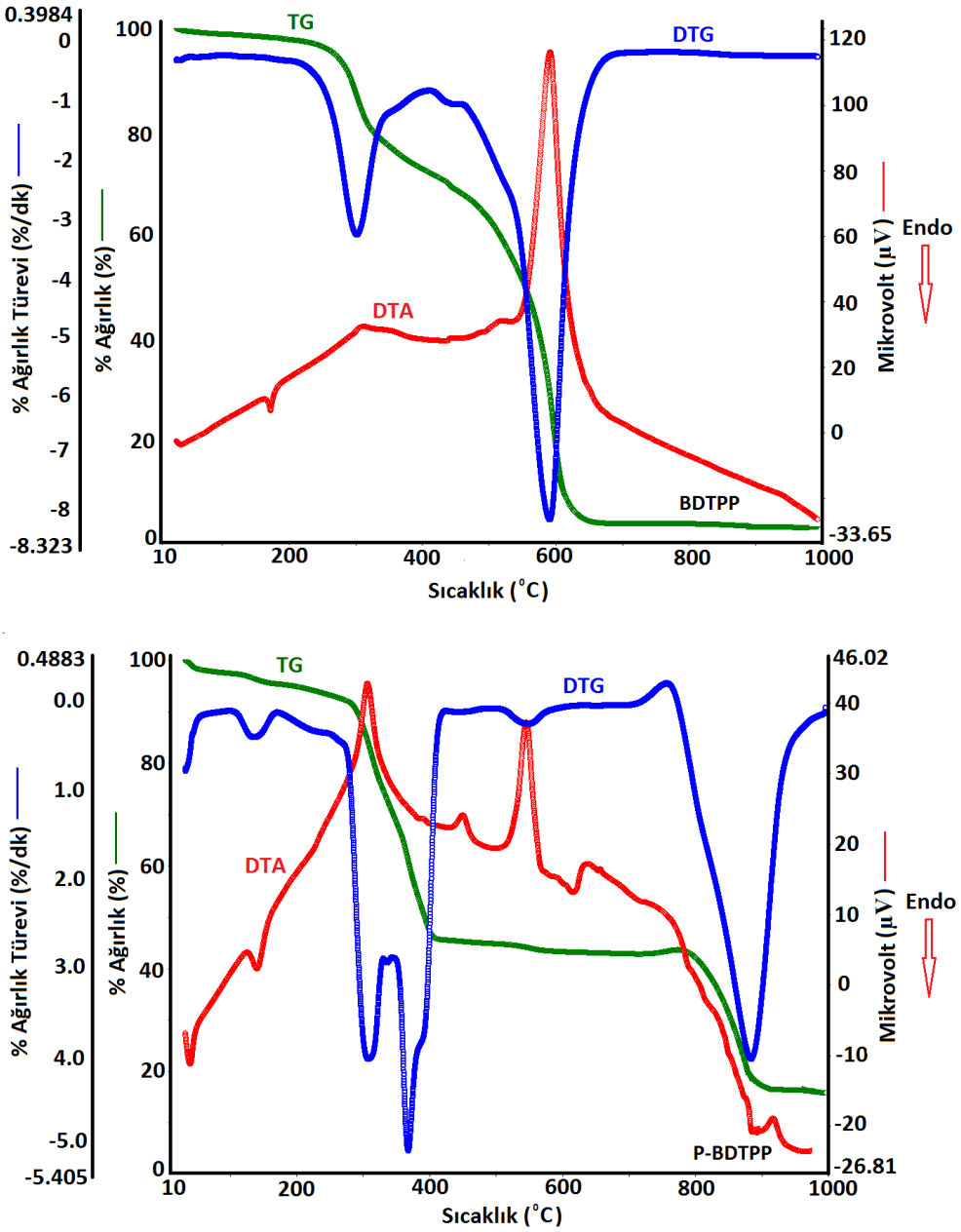
Sentezlenen monomer ve polimerlerin ısısal kararlılıkları TG-DTA tekniği ile belirlendi. Monomer ve polimerlerin %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıkları belirlemek için TG eğrisinden, ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve bozunma basamak sayılarını belirlemek için DTG eğrisinden yararlanılarak hesaplama yapıldı. DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklıkları (T_{max}) belirlemek için kullanıldı. Ekzotermik ve endotermik pikleri belirleyebilmek için DTA eğrilerinden yararlanıldı.

4.2.1.2. BDTPP ve P-BDTPP'ın TG, DTG ve DTA Analizleri

BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerine ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.19.' da verildi.

BDTPP'in TG eğrisine göre ilk bozunma sıcaklığı 274^{o}C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 322°C ve 540°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %3 olarak hesaplandı. DTG eğrisine göre iki basamakta bozunduğu belirlenen bu bileşiğin maksimum bozunma sıcaklıkları T_{max1}=301 $^{\circ}$C ve T_{max2}= 590 $^{\circ}$C olarak hesaplandı. BDTPP' ın bozunması sırasında DTA eğrisinde 198°C'de endotermik, 590°C' de ekzotermik piklerin varlığı gözlendi.

P-BDTPP bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 285^{o}C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 330°C ve 560°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı % 16 olarak hesaplandı. Birden çok omuz içeren DTG eğrisine göre bu bileşiğin genel olarak üç basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları T_{max1}=310 $^{\circ}$C, T_{max2}= 391 $^{\circ}$C ve T_{max3}=880°C olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 300°C ve 580 $^{\circ}$C'de ekzotermik piklerin varlığı gözlendi.



Şekil 4.19. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri

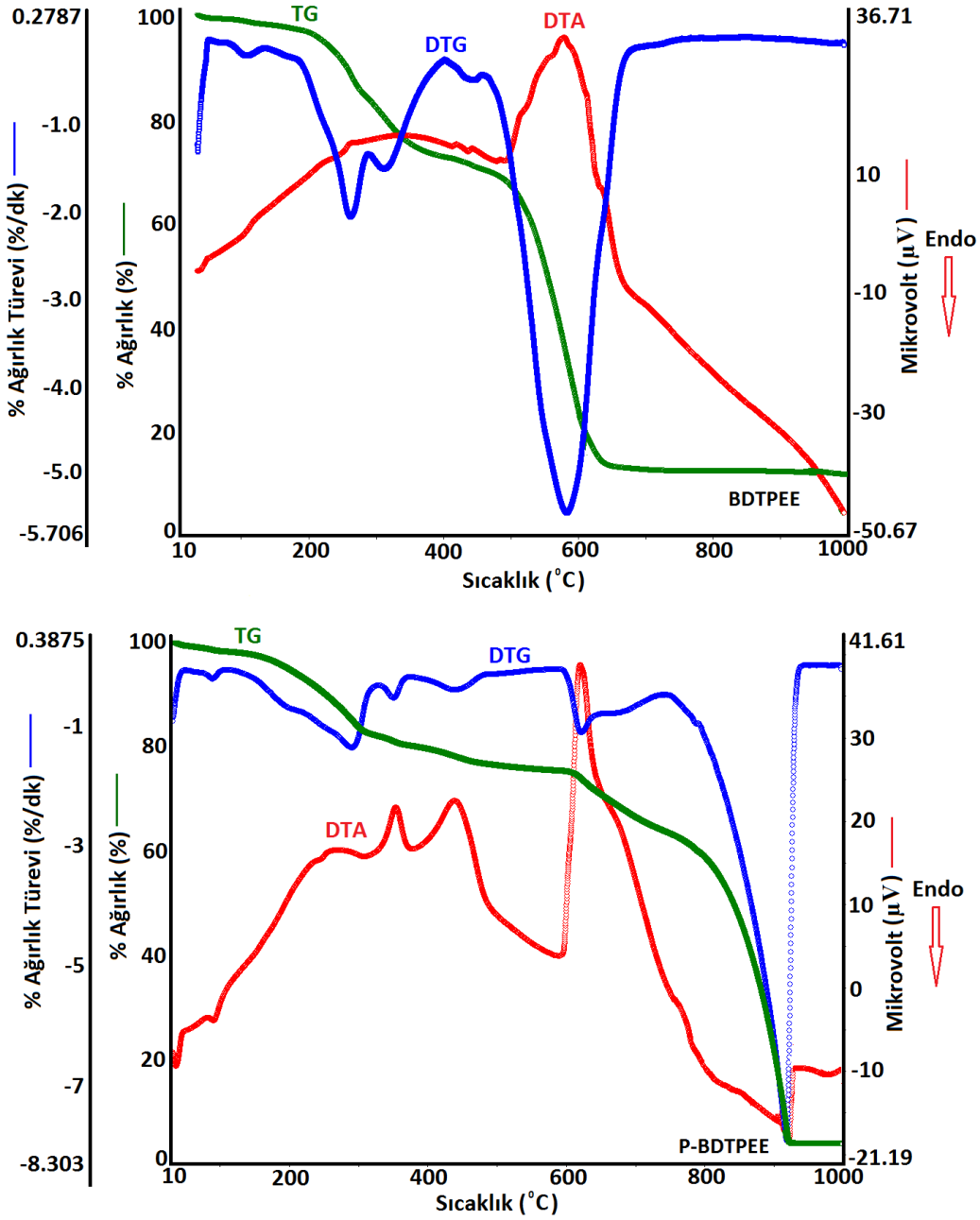
4.2.1.3. BDTPEE ve P-BDTPEE'ın TG, DTG ve DTA Analizleri

BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerine ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.20.'de verildi.

BDTPEE bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 205°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 270°C ve 570°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %10 olarak hesaplandı. DTG eğrisine göre bu bileşiğin üç basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları T_{max1}=261 °C, T_{max2}= 311 °C ve T_{max3}=583 °C olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 584 °C'de ekzotermik piklerin

varlığı gözlendi.

P-BDTPEE bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 210°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 370°C ve 690°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %3 olarak hesaplandı. Birden çok omuz içeren DTG eğrisine göre bu bileşiğin genel olarak dört basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları T_{max1}=290 °C, T_{max2}= 351 °C, T_{max3}=602 ve T_{max4}= 915°C olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 280°C, 410 °C, 620 °C 'de ekzotermik piklerin varlığı gözlendi.



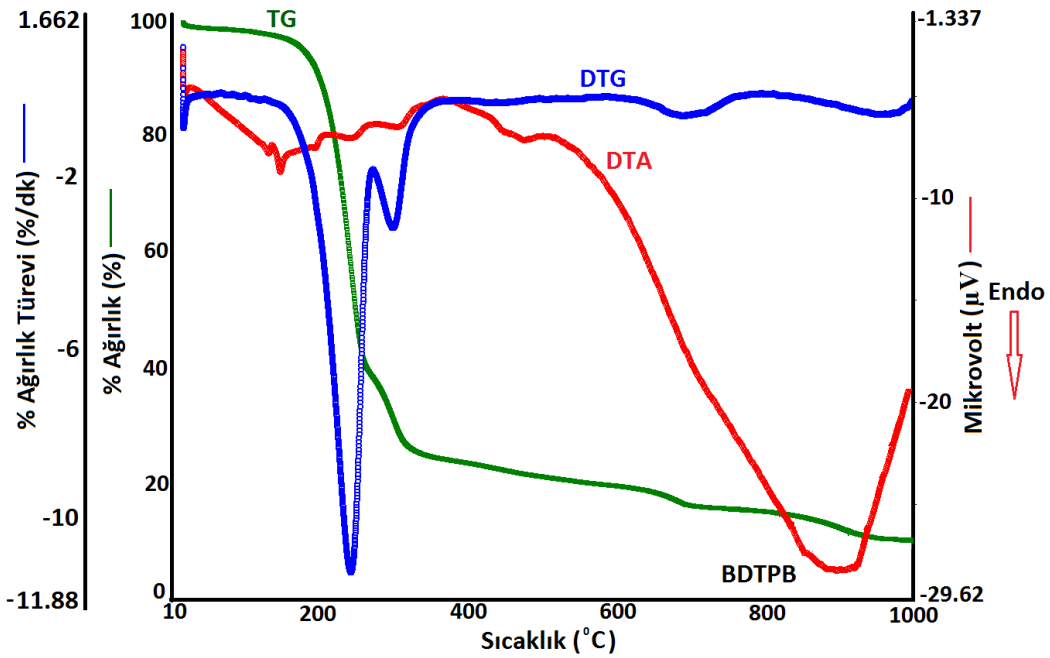
Şekil 4.20. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri

4.2.1.4. BDTPB ve P-BDTPB'ın TG, DTG ve DTA Analizleri

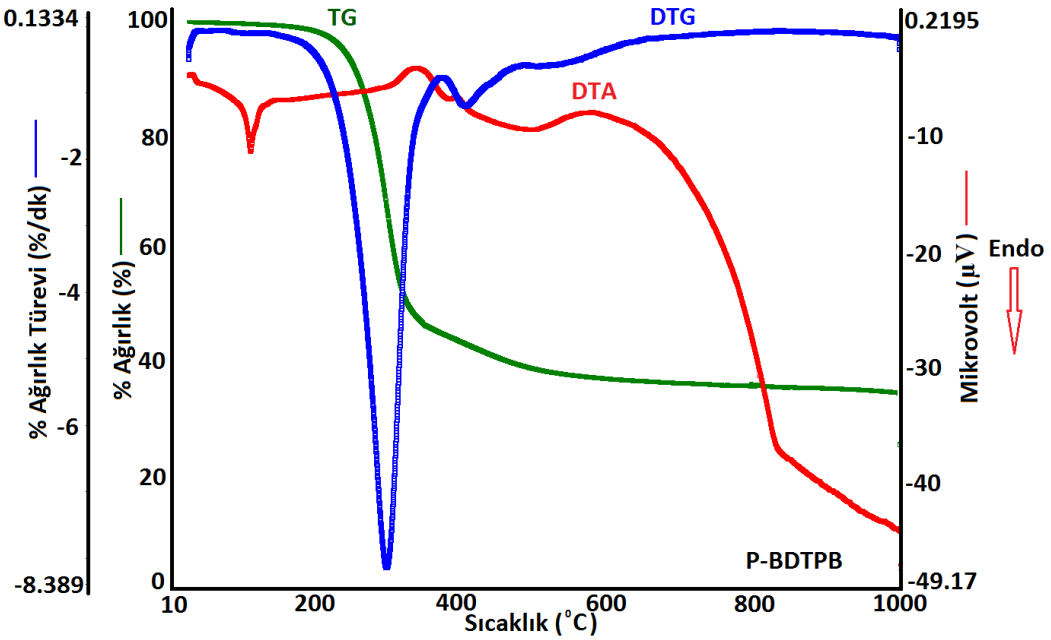
BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerine ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.21.'de verildi.

BDTPB bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 214°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 223°C ve 252°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %8 olarak hesaplandı. DTG eğrisine göre bu bileşiğin iki basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla T_{max1}=246 °C, T_{max2}= 252 °C olarak hesaplandı.

P-BDTPB bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 265°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 287°C ve 310°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %38 olarak hesaplandı. DTG eğrisine göre bu bileşiğin iki basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla T_{max1}=300°C, T_{max2}= 410 °C olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 380°C'de ekzotermik pik gözlendi.



Şekil 4.21. BDTPB bileşiğinin TG, DTG ve DTA eğrileri



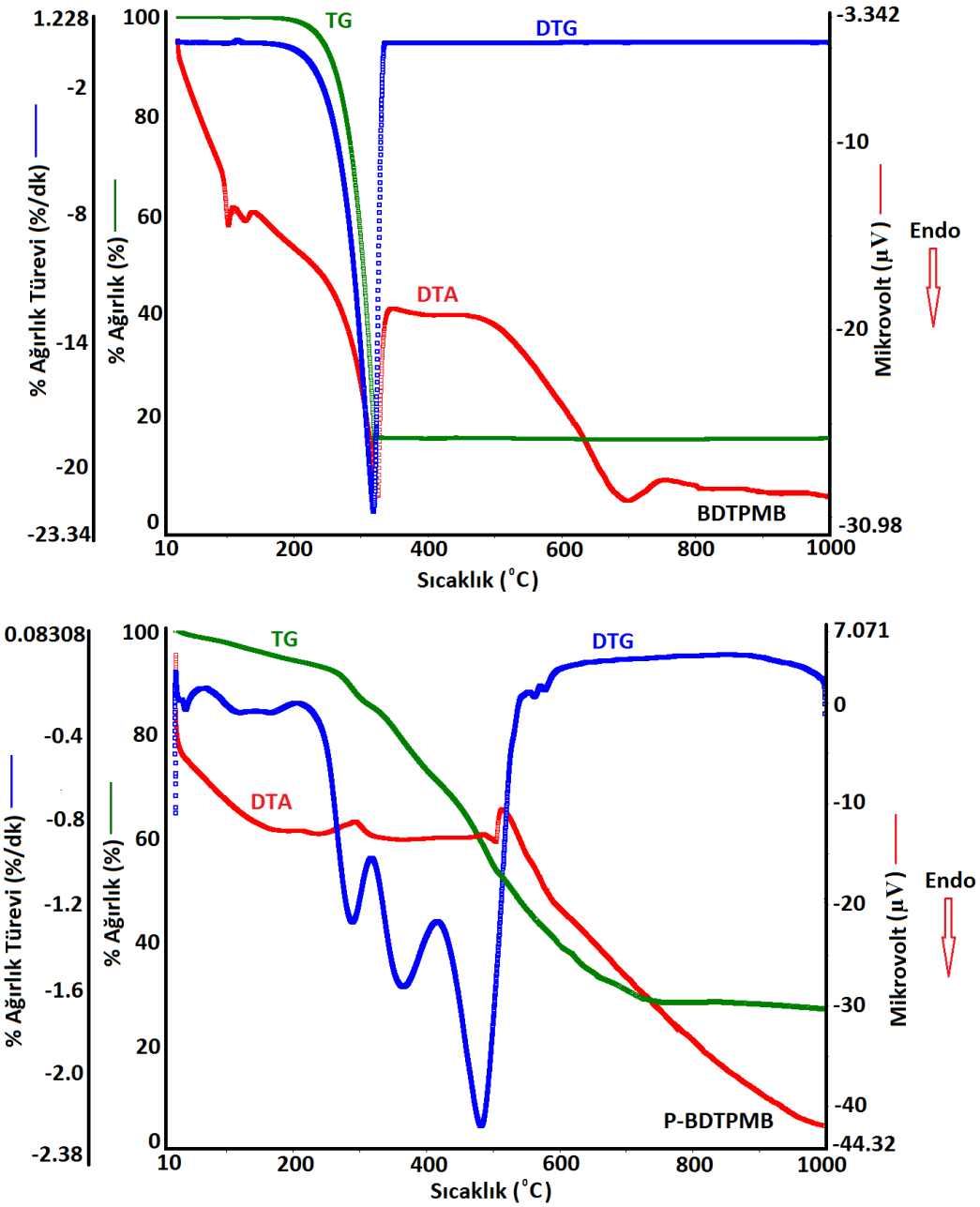
Şekil 4.22. P-BDTPB bileşiğinin TG, DTG ve DTA eğrileri

4.2.1.4. BDTPMB ve P-BDTPMB'ın TG, DTG ve DTA Analizleri

BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerine ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.23.'de verildi.

BDTPMB bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 280°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 274°C ve 296°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %18 olarak hesaplandı. DTG eğrisine göre bu bileşiğin tek basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklığı sırasıyla T_{max1}=320 °C olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 322 °C ve 700 °C'de endotermik pikler gözlendi.

P-BDTPMB bileşiğinin TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 263°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 356°C ve 420°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarı %25 olarak hesaplandı. DTG eğrisine göre bu bileşiğin üç basamakta bozunduğu gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla T_{max1}=288°C, T_{max2}= 364 °C ve T_{max3}=483°C olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 305°C ve 580 °C'de ekzotermik pikler gözlendi.

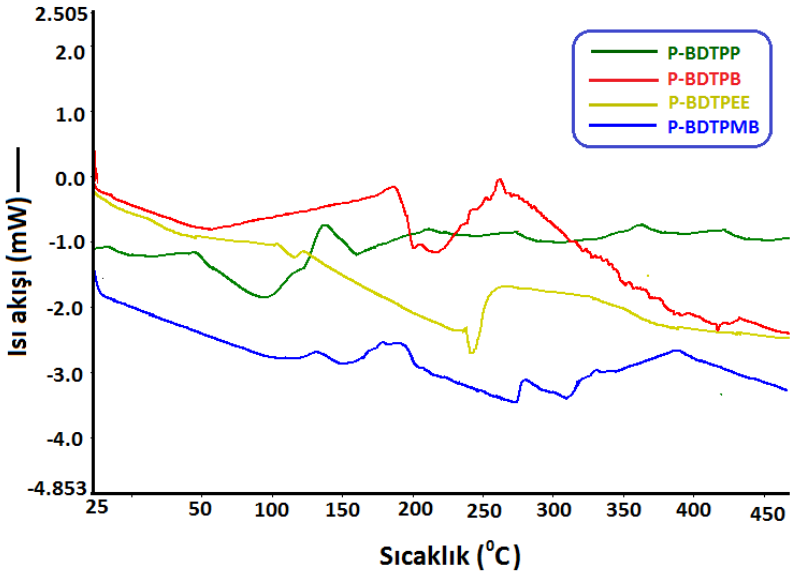


Şekil 4.23. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin TG, DTG ve DTA eğrileri

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki öz ısı değişiminin (ΔCP) belirlenmesi amacıyla alınan DSC termogramları Şekil 4.24.'de, DSC verileri ise Çizelge 4.1.'de verildi.

Polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) karşılaştırıldığında camsı geçiş sıcaklıklarının ilk bozunma sıcaklığının altında çıktığı görüldü. Köprü olarak etoksi grubunun olduğu P-BDTPEE bileşiğinin düz karbon zinciri içeren P-BDTPP bileşiğine göre daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlendi. Ayrıca köprü olarak aromatik yapıların kullanıldığı P-BDTPB ile P-BDTPMB bileşiklerinde camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu gözlendi. Bu durumun nedeni polimer ana zincirlerinde yer alan aromatik yapıların zincire sertlik kazandırarak camsı geçiş sıcaklığını yükseltmesidir (Saçak M., 2012).



Şekil 4.24. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri

Çizelge 4.1. Polimerlere ait DSC analiz sonuçları

Bileşikler	T_g (°C)	ΔCp (J/g K)
P-BDTPP	135	0.268
P-BDTPEE	130	0.110
P-BDTPB	182	0.33
P-BDTPMB	165	0.014

Tg: yumuşama sıcaklığı, ΔCP: özısı değişimi

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

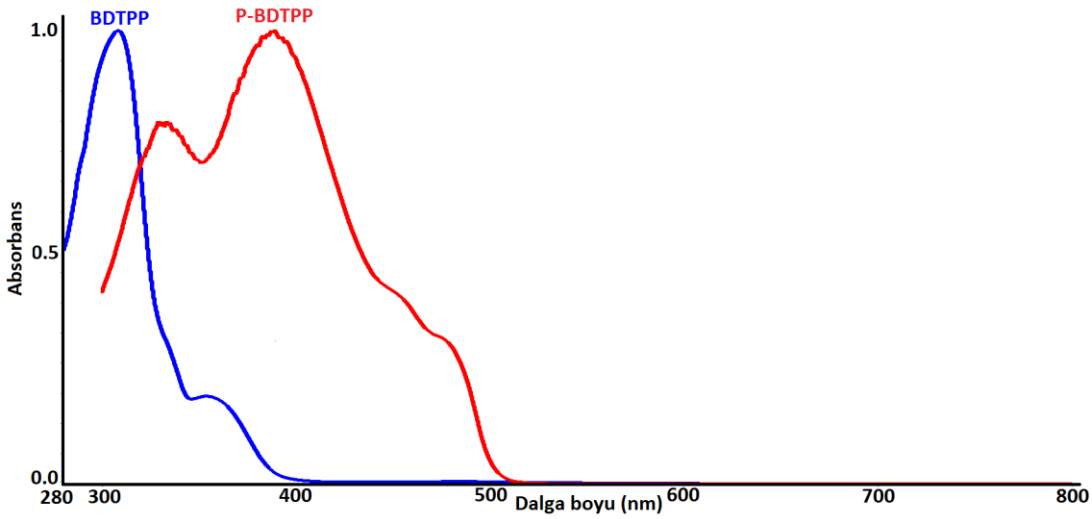
4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Ölçümleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin çakıştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25., Şekil 4.26., Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de verildi. λ_{onset} değerinin hesaplanması için maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha iyi gözlenebilmesi amacıyla yapılan normalizasyon işleminde maksimum absorbans 1.0 olarak ayarlandı.

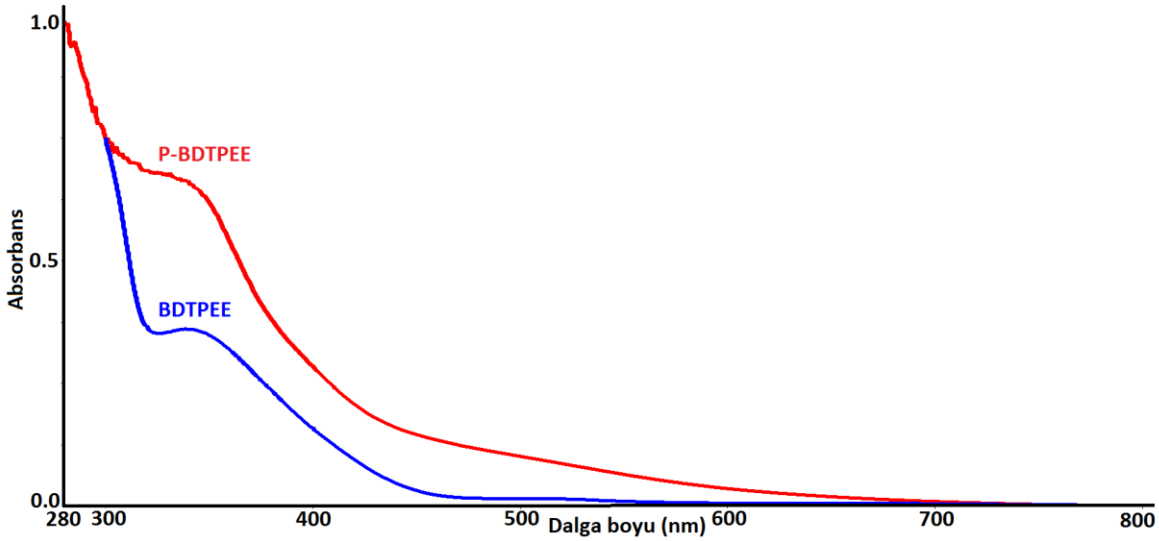
Elde edilen spektrumlara göre 280 nm'nin üzerindeki absorpsiyon bandı genellikle fenotiyazin halkasındaki S atomunun varlığından kaynaklanan n→π* geçişi nedeniyle oluşur (Manju ve ark. 2012). 308-410 nm arasındaki absorpsiyon bandları polimer zincirindeki delokalize $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşurken, 460-545 nm arasındaki bandlar fenotiyazin ve tiyofen arasındaki yük transfer durumunda lokalize geçişten kaynaklanır (Yun ve ark. 2013).

Spektrumlar incelendiğinde artan konjugasyondan dolayı monomerlere kıyasla polimerlerin absorpsiyon sırtlarının kırmızı bölgeye kaydığı gözlendi. Polimerlerde daha yüksek λ_{max} değerleri gözlenirken, E_g değerlerinin monomerlere göre daha düşük olduğu görüldü. Polimerlerde fenotiyazin-tiyofen birimlerinin artışıyla konjuge polimer uzunluğunun artmasından dolayı E_g değerinin azalmasına neden olur (Qui ve ark. 2007).

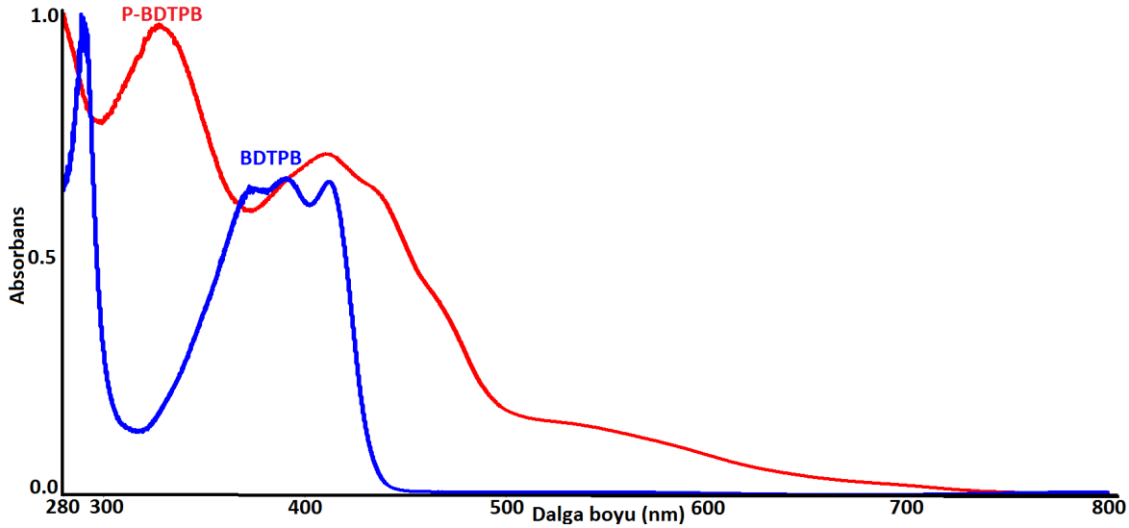
Elde edilen sonuçlara göre en düşük E_g değeri fenil halkasının köprü olarak kullanıldığı P-BDTPB bileşiğinde gözlendi. Bunun nedeni diğer bileşiklerle kıyaslandığında P-BDTPB bileşiğindeki fenil halkasının konjugasyonu artırmasıdır. Sentezlenen bileşiklere ait λ_{max}, λ_{onset} ve E_g değerleri Çizelge 4.2.'de gösterildi.



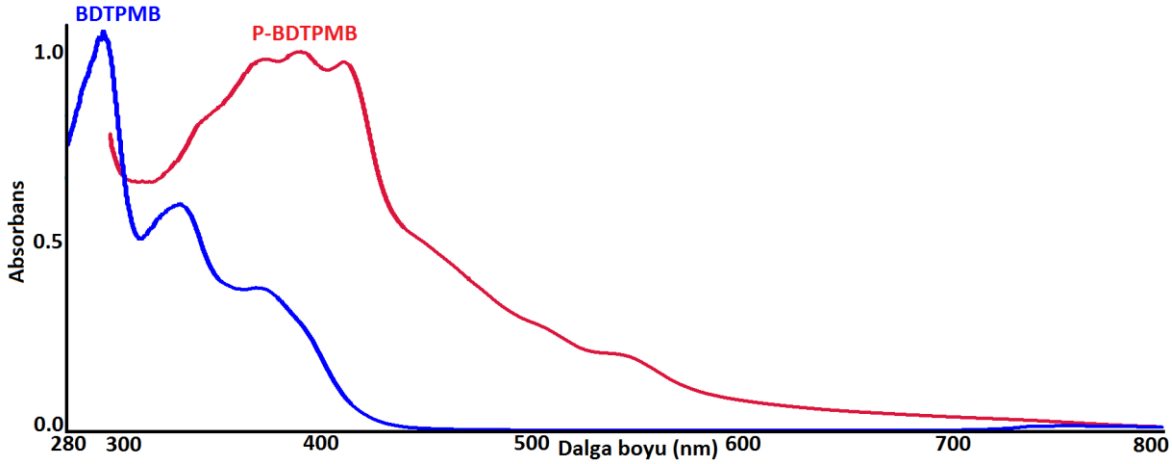
Şekil 4.25. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.26. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.27. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.28. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.2. Monomer ve polimerlerine ait $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerleri

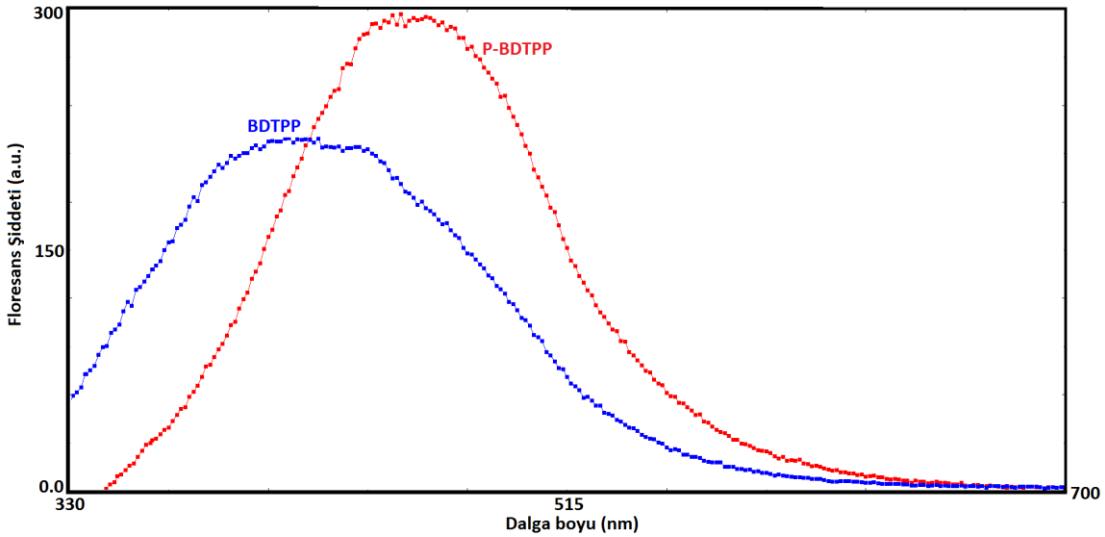
Bileşikler	λ_{maks} (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
BDTPP	308, 358	370	3.35
P-BDTPP	330, 387, 473	513	2.42
BDTPEE	342	552	2.25
P-BDTPEE	335, 500	605	2.05
BDTPB	290, 372, 390, 410	521	2.38
P-BDTPB	327, 412, 465	646	1.92
BDTPMB	295, 332, 374	583	2.13
P-BDTPMB	372, 390, 410, 545	627	1.98

4.3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

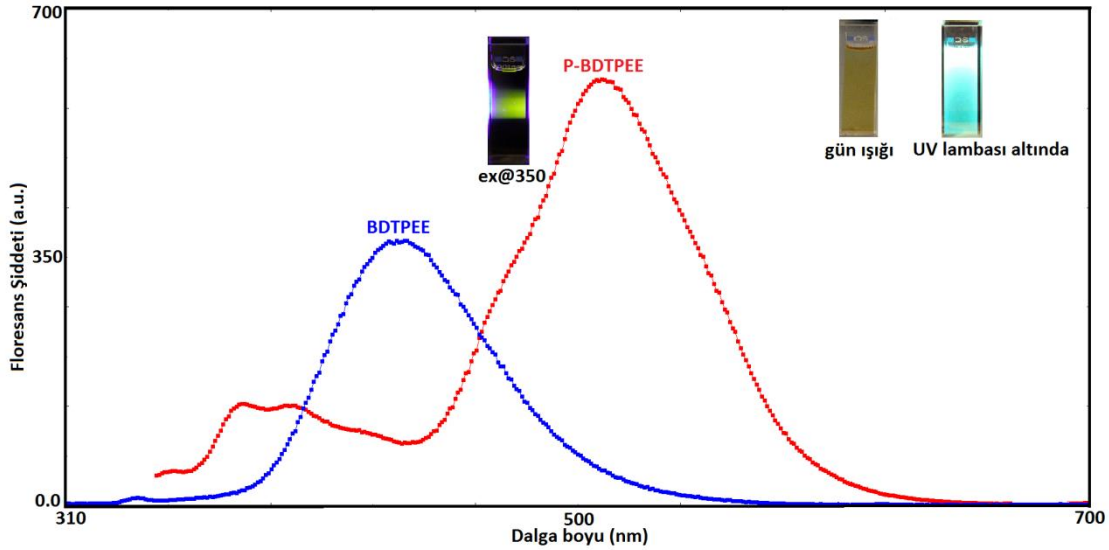
Sentezlenen monomer ve polimerlerin floresans ölçümlerini gerçekleştirebilmek için çözücü olarak DMF kullanıldı. Yapılan tüm analizlerde ışıma ve uyarım slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Her madde için floresans ölçümleri çeşitli konsantrasyonlarda ölçülmesine rağmen, maksimum floresans özellik gösterdikleri konsantrasyonlardaki veriler kullanılarak spektrumlar oluşturuldu. Monomer ve polimerlere ait floresans spektrumları Şekil 4.29., Şekil 4.30., Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.3.'de verildi.

Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.'da verilen BDTPP ve BDTPEE bileşiklerinin monomer ve polimerlerinin çakıştırılmış floresans spektrumlarına göre, BDTPEE bileşiğinde monomerine kıyasla polimerinde maksimum ışıma dalga boyunun 440 nm'den 505 nm'ye kayması konjugasyonun bu polimerde daha fazla olduğunu gösterdi. Ayrıca BDTPEE bileşiğinde köprü olarak kullanılan etoksi gruplarındaki oksijen atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri floresansı artırma özelliğine sahiptir. Bu nedenle BDTPEE bileşiğinin monomer ve polimerlerine ait floresans şiddetlerinin, BDTPP bileşiğinin monomer ve polimerlerine göre daha yüksek olduğu gözlendi.

P-BDTPEE bileşiği gün ışığı altında sarı renkli iken, 365 nm UV ışığı altında turkuaz renkli olduğu gözlendi. Ayrıca bu bileşiğin 350 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında sarı ışıma yaptığı gözlendi.



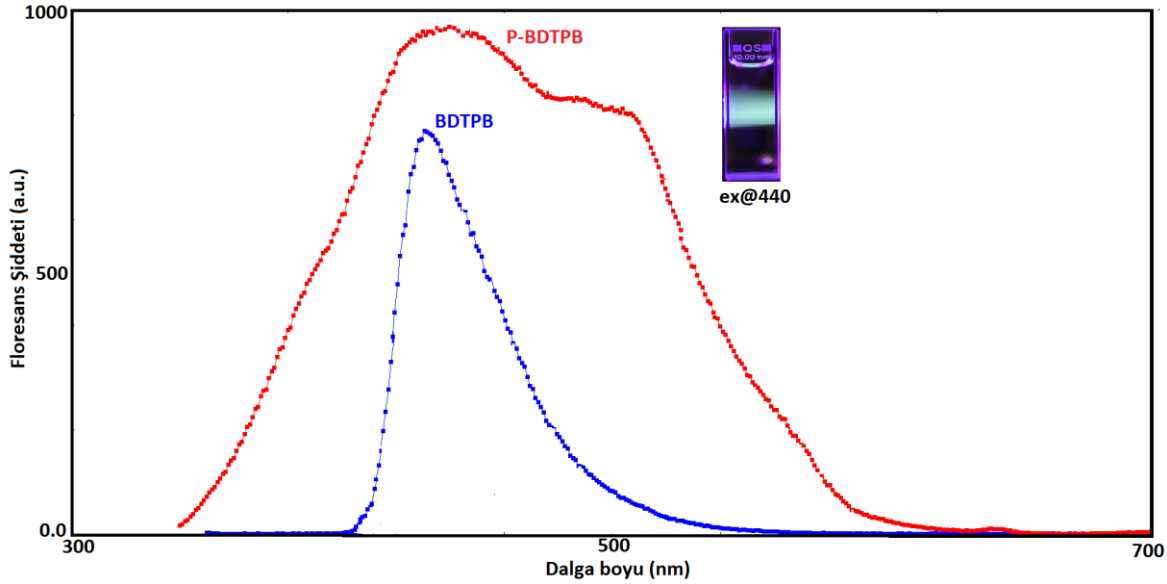
Şekil 4.29. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerinin floresans spektrumları



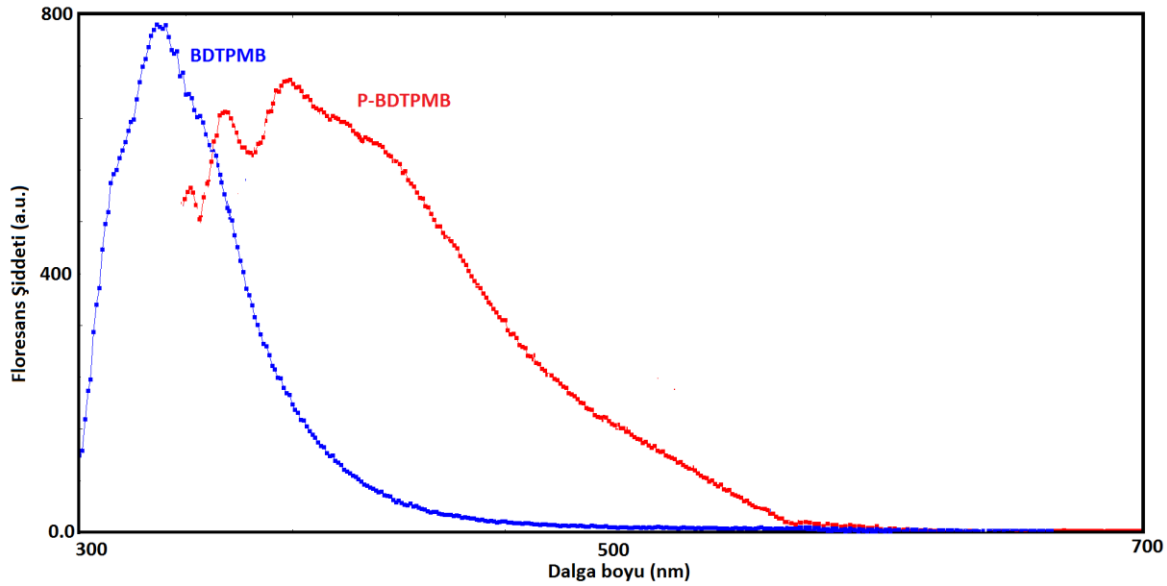
Şekil 4.30. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerinin floresans spektrumları

Şekil 4.32'de verilen BDTPB ve BDTPMB bileşiklerinin monomer ve polimerlerinin çakıştırılmış floresans spektrumlarına göre, BDTPB bileşiğinde monomerine kıyasla polimerinde maksimum ışıma dalga boyunun 441 nm'den 510 nm'ye kayması konjugasyonun bu polimerde daha fazla olduğunu gösterdi. P-BDTPB bileşiğinde köprü durumundaki fenil halkasının konjugasyonu artırmasından dolayı bu bileşiğin floresans şiddetinin P-BDTPMB bileşiğine göre daha yüksek olduğu gözlendi.

P-BDTPB bileşiğinin 440 nm'lik uyarım dalga boyu ile uyarıldığında ise 510 nm'de açık yeşil renkli ışıma yaptığı gözlendi.



Şekil 4.31. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerinin floresans spektrumları



Şekil 4.32. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerinin floresans spektrumları

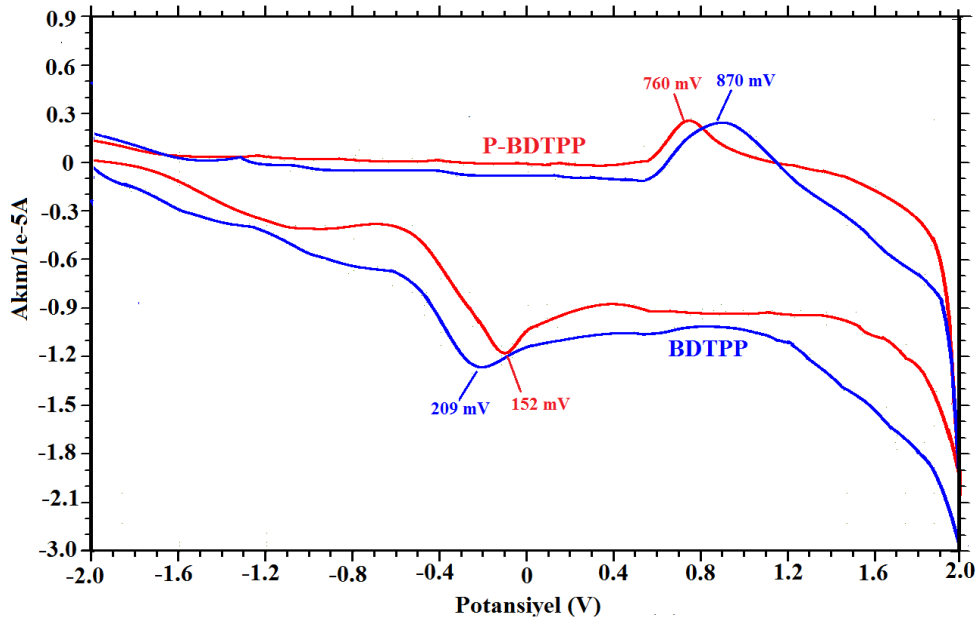
Çizelge 4.3. Sentezlenen monomer ve polimerlerin floresans analiz sonuçları

Bileşik Kodu	**Derişim (mg/mL)**	**$^{a}\lambda_{Ex}$**	**$^{b}\lambda_{max\ (Em)}$**	**$^{c}I_{Em}$**
BDTPP	0.2	310	422	218
P-BDTPP	0.1	310	444	296
BDTPEE	0.1	300	440	374
P-BDTPEE	0.05	300	380, 400, 505	600
BDTPB	0.1	330	421	764
P-BDTPB	0.025	330	460, 510	956
BDTPMB	0.1	280	357	793
P-BDTPMB	0.05	280	360, 380, 400	770

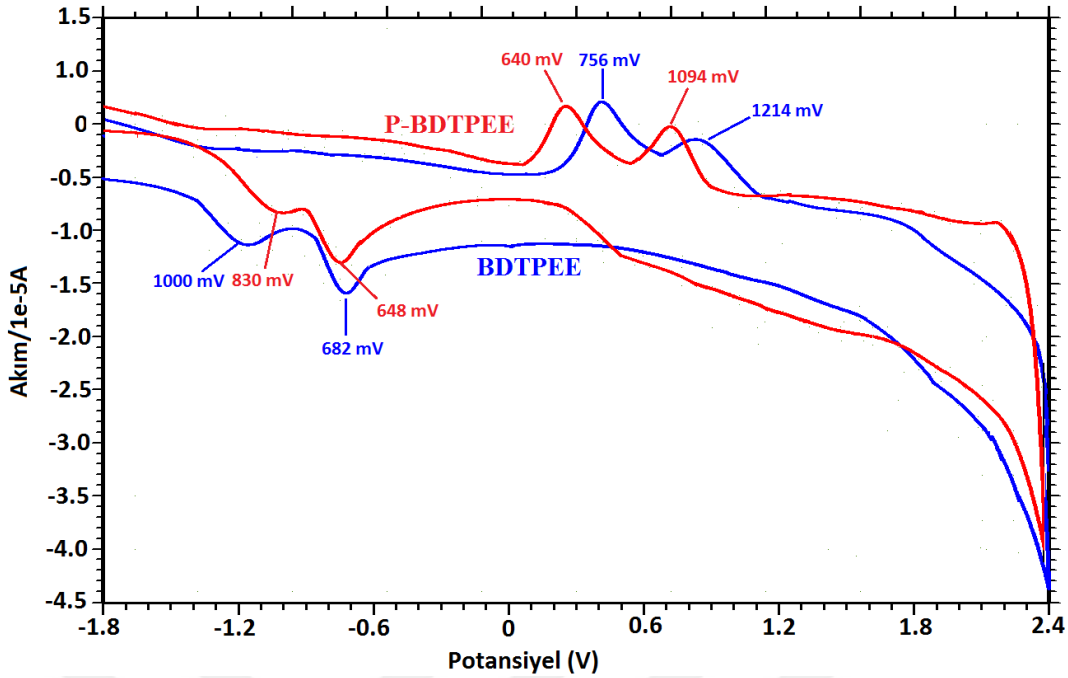
[a]Uyarım dalga boyu, [b]Yayınım dalga boyu, [c]Yayınım şiddeti

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

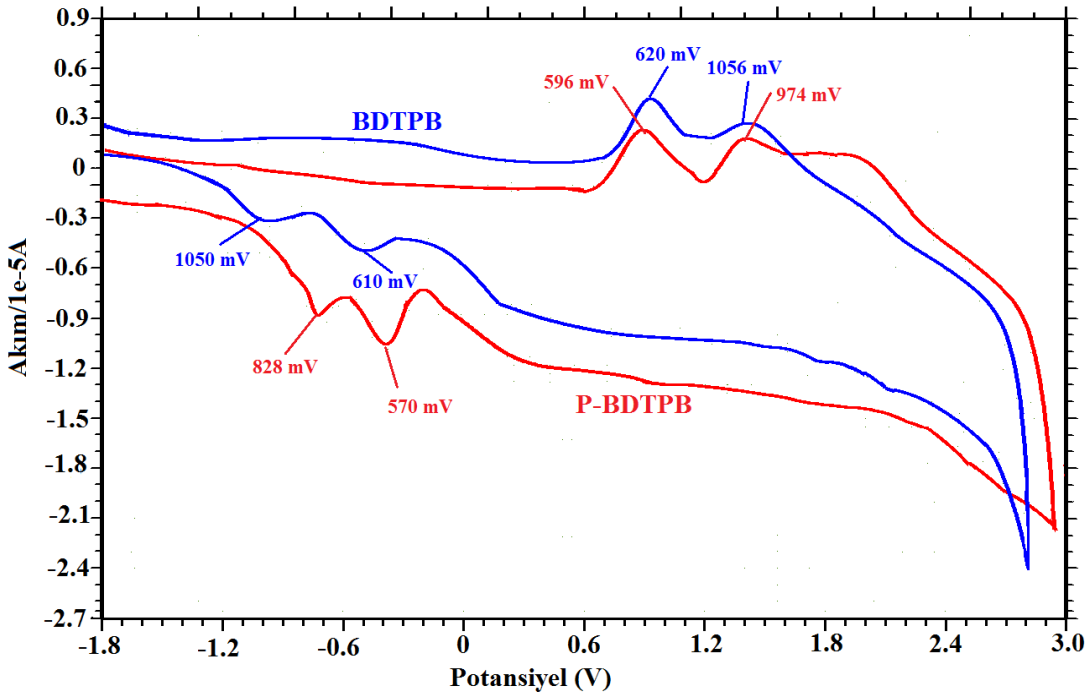
Sentezlenen monomer ve polimerlerin elektrokimyasal özelliklerini belirleyebilmek için ölçülen döngüsel voltametri (CV) analiz sonuçları Şekil 4.33. - Şekil 4.36. arasında gösterildi. Elde edilen döngüsel voltammogramlardan sentezlenen maddelerin E_{HOMO} , E_{LUMO} enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluğu (E′g) değerleri hesaplandı.



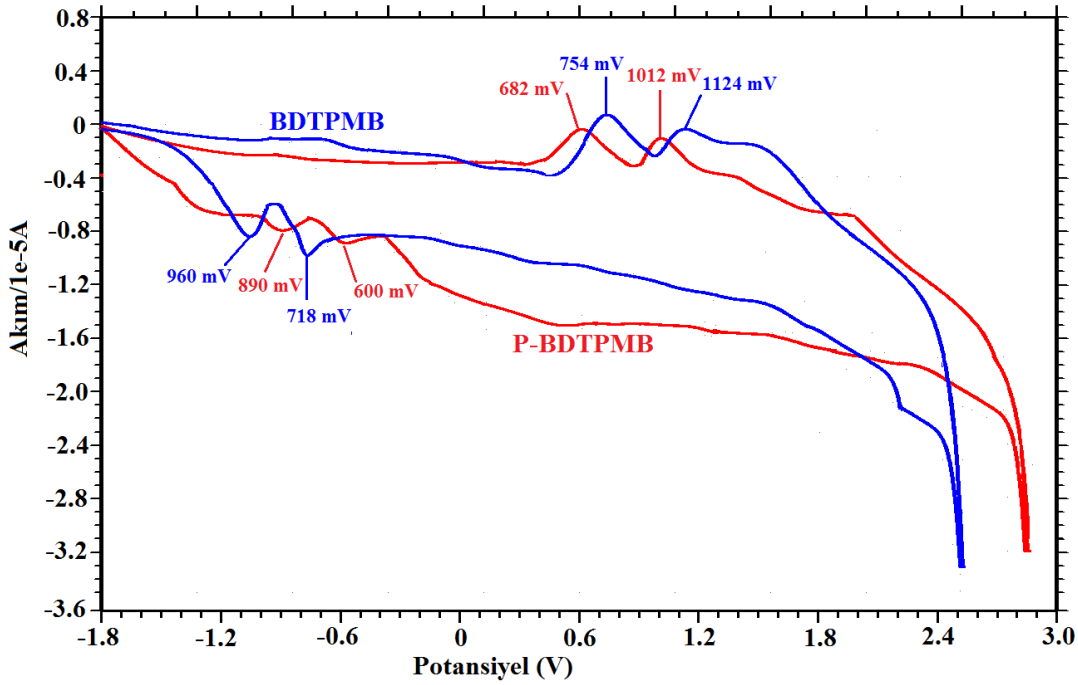
Şekil 4.33. BDTPP ve P-BDTPP bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar



Şekil 4.34. BDTPEE ve P-BDTPEE bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar



Şekil 4.35. BDTPB ve P-BDTPB bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar



Şekil 4.36. BDTPMB ve P-BDTPMB bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar

Elde edilen voltamogramlara göre BDTPP bileşiği dışındaki bütün bileşiklerde iki adet yükseltgenme ve indirgenme piki gözlendi. Pentan bileşiğinin köprü olarak kullanıldığı BDTPP bileşiğinde tiyofen biriminin yükseltgenmesine ait pikin gözlenemesini sebebi, fenotiyazinin yükseltgenmesinden sonra elektron yoğunluğunun ikinci bir oksidasyon için yeterince yüksek olmamasıdır. Monomerlere kıyasla polimerlerde yükseltgenme pik potansiyellerinin düştüğü gözlendi. Bunun nedeni polimerlerde tiyofen birimlerinin elektronca zengin olması nedeniyle, fenotiyazin içerisinde daha yüksek elektron yoğunluğuna neden olup yükseltgenmeye karşı daha duyarlı yapmasıdır (Hemgesberg ve ark. 2013).

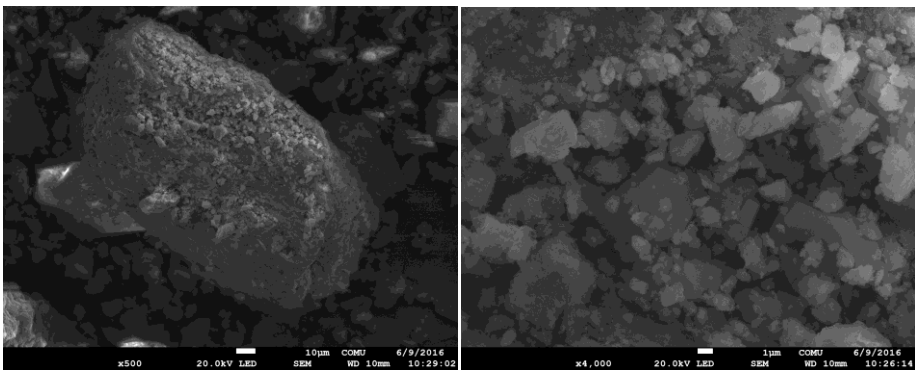
Spektrumlardan hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluğu (E′g) değerlerine göre, polimerlerin konjuge yapı nedeniyle monomerlere göre daha düşük band boşluğu değerine sahip olduğu görüldü. Ayrıca bu band boşluğu değerlerinin UV-Vis spektrumundan hesaplanan E_g değerleriyle birbirine yakın olduğu gözlendi. Sentezlenen bileşiklere ait E_{HOMO} , E_{LUMO} enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluğu (E′g) değerleri Çizelge 4.4.'de verildi.

Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal analiz sonuçları

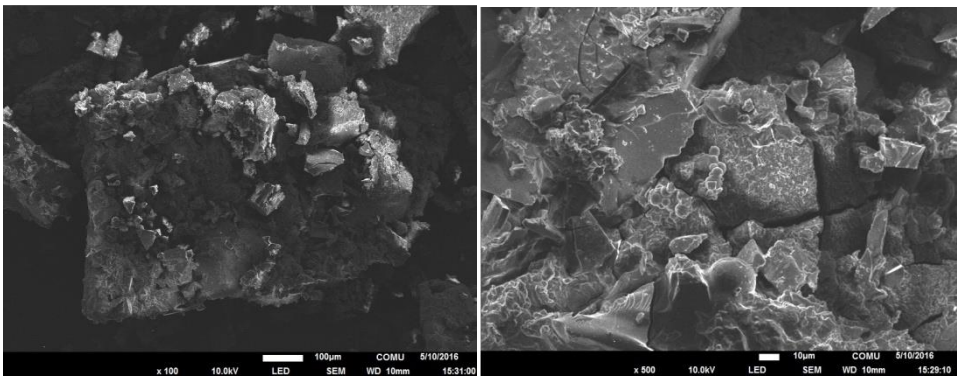
Bileşik Kodu	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E'_g	E_g
BDTPP	-5,26	-2,30	2,96	3,35
P-BDTPP	-5,15	-2,87	2,28	2,42
BDTPEE	-5,60	-3,39	2,21	2,25
P-BDTPEE	-5,48	-3,56	1,92	2,05
BDTPB	-5,44	-3,34	2,10	2,38
P-BDTPB	-5,36	-3,56	1,80	1,92
BDTPMB	-5,51	-3,43	2,08	2,13
P-BDTPMB	-5,40	-3,50	1,90	1,98

4.5. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi Görüntüleri

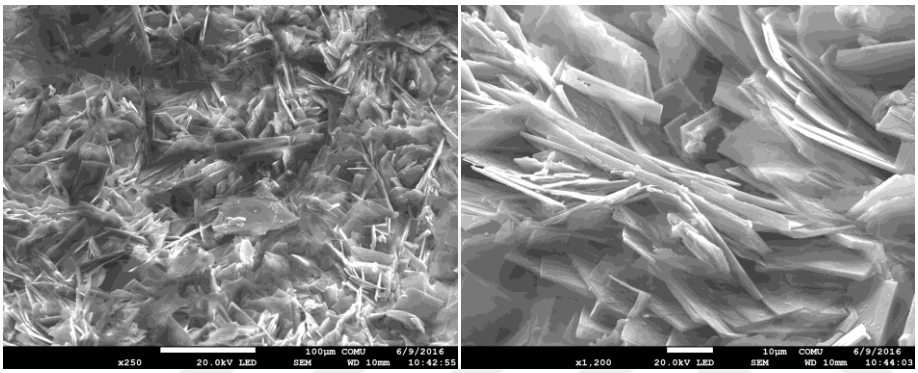
Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojisini incelemek için yapılan SEM analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 4.37., Şekil 4.38., Şekil 4.39. ve Şekil 4.40.'da verildi. SEM görüntülerinden P-BDTPP bileşiğinin değişik boyutlarda yoğun partiküllerden oluştuğu gözlenirken, P-BDTPEE bileşiğinin daha keskin yüzeylere sahip olduğu görüldü. Köprü olarak benzen ve ksilen dibromür bileşiklerinin kullanıldığı P-BDTPB ve P-BDTPMB bileşiklerinde tabakalı yapılar gözlendi. Tabakaların P-BDTPB bileşiğinde daha düzenli sıralandığı gözlenirken, düzenli yapının P-BDTPMB bileşiğinde bozulduğu görüldü.



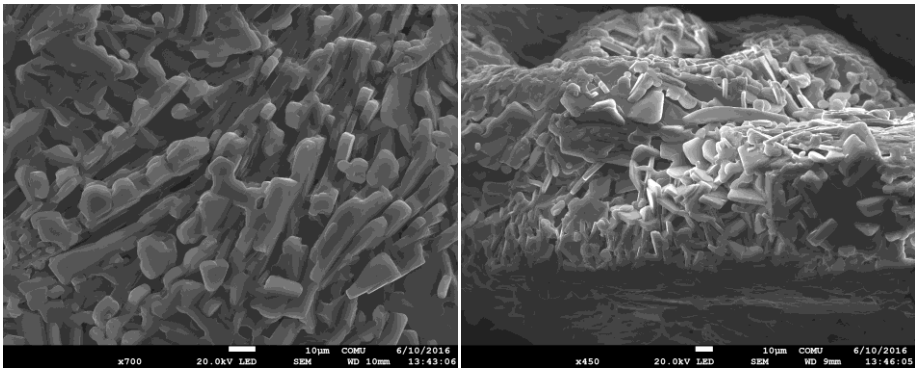
Şekil 4.37. P-BDTPP bileşiğinin SEM görüntüleri



Şekil 4.38. P-BDTPEE bileşiğinin SEM görüntüleri



Şekil 4.39. P-BDTPB bileşiğinin SEM görüntüleri



Şekil 4.40. P-BDTPMB bileşiğinin SEM görüntüleri

4.6. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Sentezlenen polimerlerin ortalama mol kütlelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analiz sonuçları Çizelge 4.5.'de verildi. GPC analiz sonuçlarına göre polimerlerin düşük PDI değerlerine sahip olduğu görüldü. Düşük PDI değeri polimerizasyonun seçici olarak kontrol edildiğini gösterir (Bilici ve ark. 2010). Kesin bir sınır olmamakla birlikte mol kütlesi 10000-20000 arasında olan polimerler düşük polimerler olarak nitelendirilirler (Saçak, 2012). Bu bağlamda sentezlenen polimerler düşük polimerler olarak nitelendirilebilirler.

Polimerlerin yapılarındaki tekrarlanan birimlerin hesaplanması sonucunda P-BDTPP bileşiğinin 15, P-BDTPEE bileşiğinin 17, P-BDTPB bileşiğinin 20 ve P-BDTPMB bileşiğinin 13 tekrarlanan birimden oluştuğu görüldü.

Çizelge 4.5. Sentezlenen polimerlerin GPC analiz sonuçları

Bileşikler	**M_n**	**M_w**	**PDI**
P-BDTPP	9550	12240	1.28
P-BDTPEE	10850	14500	1.33
P-BDTPB	13050	16200	1.24
P-BDTPMB	8350	10600	1.27

Mn: Sayıca ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), Mw: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), PDI: Polidisperslik indeks.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında köprü olarak dört farklı türde alifatik ve aromatik bileşikler kullanılarak difenotiyazin monomerleri sentezlenip polimerlerine dönüştürüldü. Bu amaçla öncelikle fenotiyazin bileşiğinin bromlanarak 3,7-dibromfenotiyazin (DBP) bileşiğinin sentezi, daha sonra dibromlu bileşiğin 2-tiyofen boronik asitle reaksiyonu, üçüncü aşama dihalojenür bileşikleriyle reaksiyonlar ve son olarak $FeCl_3$ ile polimerizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını karakterize edebilmek için ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR teknikleri kullanıldı. Bileşiklerin optiksel, elektrokimyasal, termal ve morfolojik özellikleri belirlendi.

UV-Vis analizlerinden hesaplanan E_g (optik band boşluğu) ve CV analizlerinden hesaplanan E'_g (elektrokimyasal band boşluğu) değerlerinin polimerlerde polikonjuge yapı nedeniyle monomerlere göre daha düşük olduğu gözlendi. Bu iki yöntemle hesaplanan band boşluklarının birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Floresans analizlerine göre genel olarak monomer ve polimerlerin floresans şiddetlerinin yüksek olduğu gözlendi. P-BDTPEE bileşiğinin 350 nm'lik uyarım dalga boyu ile uyarıldığında sarı ışıma yaptığı görüldü. Ayrıca bu bileşiğin gün ışığında sarı renkli iken UV lambası altında turkuaz renkte olduğu gözlendi.

GPC analiz sonuçlarına göre polimerlerin düşük polimer niteliğinde olduğu ve polidisperslik indekslerinin düşük olduğu gözlendi.

Termal analiz sonuçlarına göre sentezlenen polimerler arasında 265 ^{0}C ilk bozunma sıcaklığı ve %38 kalıntı miktarıyla P-BDTPB bileşiğinin daha yüksek olduğu gözlendi. DSC analiz sonuçlarına göre köprü olarak aromatik yapıların kullanıldığı P-BDTPB ve P-BDTPMB bileşiklerinin, alifatik birimler içeren polimerler kıyasla daha yüksek T_g değerlerine sahip olduğu görüldü.

Polimerlerin SEM görüntülerine göre köprü olarak aromatik birimlerin kullanıldığı bileşiklerde tabakalı yapılar gözlenirken, alifatik birimler içeren bileşiklerin keskin yüzeylere sahip ve yoğun partiküllerden oluştuğu gözlendi.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre sentezlenen polimerlerin farklı optiksel, elektriksel özelliklerine bağlı olarak elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Aydın A., Kaya İ., 2013. Syntheses, characterizations and electrochromic applications of polymers derived from carbazole containing thiophene rings in side chain with electrochemical and $FeCl_3$ methods. Organic Electronics, 14:730-743.

Bilici A., Kaya İ., Yıldırım M., 2010. Biosynthesis and Characterization of Organosoluble Conjugated Poly(2-aminofluorene) with the Pyrazine Bridged. Biomacromolecules, 11:2593-2601.

Franz A. W., Nopa N. L., Rominger F., Müller T. J. J., 2008. First synthesis and electronic properties of diphenothiazine dumbbells bridged by heterocycles. Organic&Biomolecular Chemistry, 7:469-475.

Golriz S.A.A., 2013, Phenothiazine based Polymers for Energy and Data Storage Application. PhD Dissertation. Johannes Gutenberg-Universität Mainz , Iran.

Golriz A.A., Suga T., Nishide H., Berger R., Gutmann J.S., 2015. Phenothiazine-functionalized redox polymers for a new cathode-active material. RSC Advances, 5: 22947- 22950.

Hemgesberg M., Bayarmagnai B., Jacobs N., Bay S., Follman S., Wilhelm C., Zhou Z., Hartman M., Müller T.J.J., Ernst S., Wittstock G., Thiel W.R., 2013. Structurally stressed PT09SBA: A close look at the properties of large pore photoluminescent, redox active mesoporous hybrid silica. RSC Advances, 3:8242-8253.

Hsieh T.-S., Wu J.-Y., Chang C.-C., 2015. Multiple fluorescent behaviors of phenothiazine-based organic molecules. Dyes and Pigmnets, 112:34-41.

Jo M. Y., Do T. T., Ha Y. E., Won Y.S., Kim J. H., 2015. Enhanced efficiency in polymer solar cells by incorporation of phenothiazine-based conjugated polymer electrolytes. Organic Electronics, 16: 18-25.

Lin J., Ni X., 2015. Synthesis, structures and electrochoromic behaviors of poly(triarylamine)s based on 3-substituted thiophene derivatives. RSC Advances, 5: 14879-14886.

Manju T., Manoj N., Braun A. M:, Oliveros E.; 2012. Self sensitized photooxidation of N-methyl phenothiazine: acidity control of the competition between electron and energy transfer mechanisms. Photochemical&Photobiological Sciences, 11:1744-1755.

Qui X., Lu R., Zhou H., Zhang X., Xu T., Liu X., Zhao Y., 2007. Synthesis of linear monodisperse vinylene-linked phenothiazine oligomers. Tetrahedron Letters, 48:

7582-7585.

Saçak M., 2012. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 568s.

Salunke K. J., Wong F. L., Feron K., Manzhos S., Lo M. F., Shinde D., Patil A., Lee C. S., Roy V. A. L., Sonar P., Wadgaonkar P. P., 2016. Phenothiazine and carbazole substituted pyrene basedelectroluminescent organic semiconductors for OLED devices. Journal of Materials Chemistry C, 4: 1009-1018.

Yun D.-H., Yoo H.-S., Heo S.-W., Song H.-J., Moon D.-K., Woo J.-W., Park Y.-S. 2013. Synthesis and photovoltaic characterization of D/A structure compound based on N-Substitued phenothiazine and benzothiadiazole. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19: 421-426

EKLERİ

EK-1:



CONGRESS BOOK

OEMT2016

2nd International Conference on

Organic Electronic Material Technologies

17-19 May 2016

Kolin Hotel-Çanakkale/TURKEY

Synthesis and Characterization of Polymers Containing Phenothiazine Unit

Ruhiye Nilay Tezel, İsmet Kaya

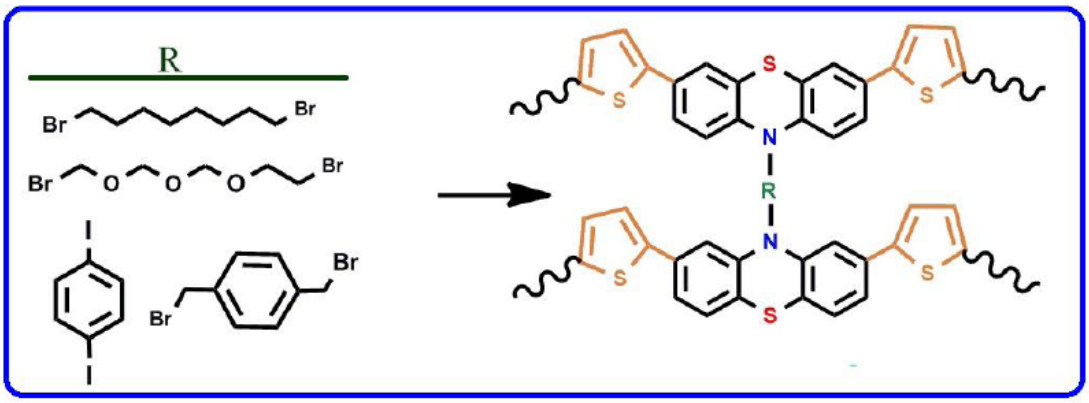
Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, Polymer Analysis Laboratory, 17020 Çanakkale.

E-mail: nilaytezel@gmail.com

Phenothiazine is a kind of heterocyclic compounds which possess simultaneously a nitrogen atom with lone-pair electrons and an electron-giving sulfur atom in the same six-member ring. Meanwhile, the skeleton structure of phenothiazine shows a butterfly conformation in the ground state which can efficiently impede the intermolecular aggregation. The additional electron-rich sulfur atom endows phenothiazine a stronger electron-donating ability than common amine-type dyes, resulting in a wide application of phenothiazine in DSSCs as donor segments [1]. In addition, due to hole conductivity of the phenothiazines and its ability reversibly form a stable radical cation, polymer molecules containing phenothiazine units are also of great interest for electronic application. Polymers with phenothiazine redox functionality are promising candidates as cathode active materials due to their electron donating properties.

In this study aliphatic and aromatic bridging monomers containing phenothiazine unit were synthesized and convert into corresponding polymers via oxidative polymerization. The structures of monomers and polymers were confirmed FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis spectral techniques. The characterization was undertaken by GPC, TGA, DSC, SEC, CV and fluorescence analyses. In addition, morphological properties of these compounds were determined with SEM analyses.

Keywords: Phenothiazine, oxidative polymerization, characterization of polymers



References:

[1] H.-H. Gao, X. Qian, W.-Y. Chang, S.-S. Wang, Y.-Z. Zhu, J.-Y. Zheng, Oligothiophene-linked D-π-A type phenothiazine dyes for dye-sensitized solar cells, 307, (2016), 866-874.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ruhiye Nilay TEZEL

Doğum Yeri : Çanakkale

Doğum Tarihi : 09.05.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2009-2013

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2014-2016

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar-SCI-Diğer

Bilici A., Tezel R. N., Kaya İ., 2014. Facile Chemical Roue To copper/Polymer Composite: Simultaneous reduction and Polymerization. Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects. 459: 254-260.

b) Bildiriler-Uluslar arası-Ulusal

Kaya İ., Bilici A., Doğan F., Temizkan K. ve Tezel R.N., Optik ve elektronik aktif poliaminopiren partiküllerinin biyosentezi, IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi, 5-8 Haziran, 2014, Denizli.

Kaya İ., Tezel R. N., Ana Zincirinde Aromatik Gruplar ve Eter Köprüleri İçeren Poli(azometin-eter)'lerin Sentezi ve Karakterizasyonu, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs, 2014, Konya.

Tezel R. N., Kaya İ., Synthesis and Characterization of Polymers Containing Phenothiazine Unit, 2 nd Internatıonal Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016), 17-19 May, 2016, Çanakkale.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ocak 2015-….

İLETİŞİM

E-posta Adresi: nilaytezel@gmail.com