

İndolün tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu

Şerife ÖZKARA, Sezai SARAÇ* ve Esmâ SEZER

İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

İndolün Tiyofen varlığında elektrokimyasal polimerizasyonu in-situ ve ex-situ spektroeletrokimyasal olarak incelenmiştir. In-situ spektroeletrokimyasal çalışma sonucunda çözünen oligomerik çiftlere ait olabileceği düşünülen 390 nm'de elde edilen absorbanans değerleri ile Döngülü Voltamogram sonucunda 600 mV'da elde edilen akım değerleri arasında bir korelasyon gözlenmiştir. Kopolimerizasyonda tiyofen oranı arttırıldıkça iletkenlik değerlerin de artışlar gözlenmiştir. n_{IN}/n_{Th} :1/1 olduğu durumda iletkenlik 19 kat artarken n_{IN}/n_{Th} :1/10 olduğu durumda ise 60 kat artmıştır. Döngülü Voltamogram ile polimerizasyonun potansiyodinamik incelenmesi sonucunda akımlardaki artışlarda iletkenliğe benzer olmuştur. Böylece polimerin kaplanması sırasında elde edilen akım değerleri oluşan polimerin iletkenliği hakkında bilgi verebilmektedir. Th oranı arttıkça T_g değerlerinde de artışlar gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar hem elektrod yüzeyinde hem de çözeltide kopolimerizasyonun gerçekleştiğini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Poliindol, İndol-tiyofen kopolimeri.

The electrochemical polymerization of indole with thiophene

Abstract

Electropolymerization of indole (IN) in the presence of thiophene (Th) was followed by in situ and ex situ spectroelectrochemical studies. A correlation between absorbance (390 nm) and charge (at 600 mV) values indicated that oligomeric species were formed in solution, and similar results were found with in situ measurements. The copolymer was characterized by FT-IR, UV-Visible Spectroscopy, Cyclic Voltammetry and four-point probe conductometer. The increase in conductivity by the incorporation of Th into polyindole was about 60 times for a feed ratio $n_{IN}/n_{Th}=1:10$ and 19 times for $n_{IN}/n_{Th}=1:1$. Similar effects were also observed during in situ spectroelectrochemical measurements of copolymer formation. It was also found that the cyclic voltametry peak potentials for the electrogrowth of copolymer films were closely correlated to the conductivities of the corresponding films (measured separately by four-point probe method), thereby allowing us to use the peak potential currents to predict the final copolymer film conductivities during the electrochemical growth process. The ex-situ spectroelectrocopolymerization of indole was also obtained in acetonitril medium. The T_g value of the polymer also increased with the incorporation of Th. The results strongly suggest that IN and Th copolymerize on the electrode surface as well as in solution.

Keywords: Polyindole, the copolymer of indol-thiophene.

*Yazışmanın yapılacağı yazar: A. Sezai SARAÇ. sarac@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 31 53.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış "İndolün karbon fiber ve platin elektrod yüzeylerinde tiyofen ile rastgele ve alternatif kopolimerizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 22.04.2004 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 13.05.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

İndolün elektrokimyasal polimerizasyonu ilk defa Garnier ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Tourillon ve Garnier, 1982; Garnier vd., 1983). Daha sonra indol ve türevleri ile ilgili çalışmalar devam etmiştir (Waltman vd., 1984; Billaud vd., 1994; Zotti vd., 1994). Bu çalışmalarda monomerin kapling ucunun saptanması, polimerin yapısı ve indolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. Kararlı olmayan indol radikal katyonu ile indol polimerinin uzaması indolün süstitüentinin durumuna (sterik etkiye) bağlıdır. Elektrod yüzeyinde oluşan poliindol filmi polimerizasyon sonunda büyük oranda çözünmektedir.

İletken polimerler arasında tiyofen gruplu polimer ve oligomerlerinin elektriksel özellikleri ve çevresel kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanları olduğundan (Clain vd., 1996; Galzi ve Zerbi, 1996; Kossmehl, 1986) bunlara daha fazla ilgi duyulmaktadır. Örneğin ince film transistörlerinde aktif yarı iletken malzeme olarak kullanılmaktadır. n sayısı 3-12 arasında olan çözünür tiyofen oligomerlerinin oksidasyon potansiyelleri daha düşüktür.

Heterosiklik monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması monomerlerin oksidasyon potansiyellerine bağlıdır. Monomerin oksidasyonu sırasında homopolimeride elektrod yüzeyine kaplanabilir. Tiyofen gibi yüksek oksidasyona sahip monomerler yüksek potansiyelde parçalanmalara uğrayabilir. Bu problem konjugasyonu devam ettirebilecek ve düşük oksidasyon potansiyeline sahip farklı bir monomer kullanarak çözülebilir.

Polimerine göre daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip tiyofen (1470 mV vs Ag/AgCl) polimerleşme sırasında bazı parçalanmalara sebep olabilir. İndol monomerinin polimerin yapısına girmesi oksidasyon potansiyelini düşürmektedir. Böylece poliindol filminde zayıf olan termal ve elektriksel iletkenlik özellikleri kuvvetlenecektir.

Deneysel çalışmalar

İndol (In) (Fluka), Tiyofen (Th) (Aldrich), Sodyum Perklorat (NaClO₄) (Fluka), Acetonitril (CH₃CN)

(J.T. Baker) hepsi yüksek saflıkta olup herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

UV- Visible Spektrofotometrik ölçümleri CPS sıcaklık kontrol ünitesi içeren Shimadzu 160 A Spektrofotometresi, FT-IR ölçümleri Matson 1000 Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

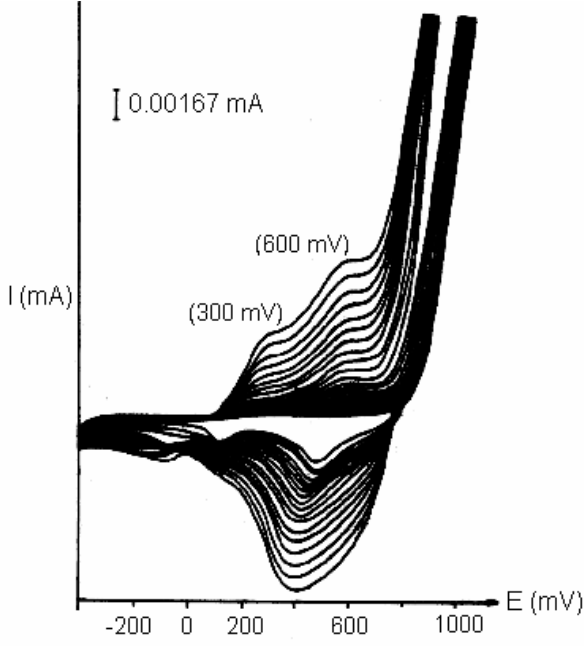
Elektrokimyasal ölçümler standart ceketli üç elektrodlu bir hücrede, referans elektrod olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrod olarak Pt tel ve çalışan elektrod olarak Pt tel (0,1 cm²) veya C-Fiber (C320.000) elektrod kullanılarak Wenking POS 73 model potansiyostat ve Kipp and Zonen marka kaydedici ile yapılmıştır.

Sonuçlar ve tartışma

Spektroelektrokimyasal ölçümler sadece indolün oksidasyonuna izin verecek şekilde 1200 mV'a kadar gerçekleştirilmiştir. Tiyofenin oksidasyon potansiyeli olan 1470 mV tiyofenin homopolimerleşmesine izin verir.

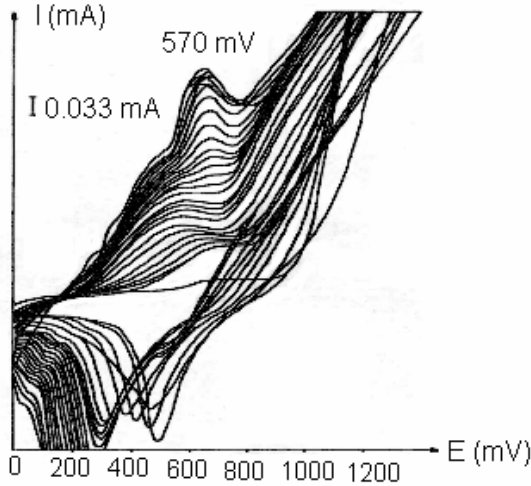
Monomerlerin oksidasyon potansiyelleri birbirlerinden farklıdır. Platinde indolün oksidasyonu 740 mV'da başlamakta ve 300 ve 600 mV'da iki yeni pik gözlenmektedir (Şekil 1). Bu piklerin zamanla artması poliindolün oluşumunu göstermektedir. n_{IN}/n_{Th}:1/1 oranında tiyofen varlığında indolün tek başına olan döngülü voltamogramından farklı olmaktadır (Şekil 2). İkinci anodik pik daha düşük potansiyele (570 mV) kaymaktadır. Tiyofen konsantrasyonu 25 kat artırıldığında (Şekil 3) her iki sonuçtan da daha farklı bir voltamogram gözlenmiştir.

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında oluşan indol radikal katyonu diğer monomer ve/veya diğer oligomerlerle birleşmektedir. Oluşan radikal katyon nötral tiyofen ile reaksiyona girmektedir. Böylece E_p değerlerinde de Th oranına bağlı olarak kayma gözlenmektedir (n_{IN}/n_{Th}:1/1 olduğu durumda 570 mV iken n_{IN}/n_{Th}:1/25 olduğu durumda 750 mV değerine kaymıştır). Tiyofen oranı arttıkça E_{p2} değeri daha pozitif değere kaymaktadır. Polimerin kaplanması sırasında elde edilen akım değerleri de n_{IN}/n_{Th}:1/125 olduğu durumda daha fazla elde edilmiştir.

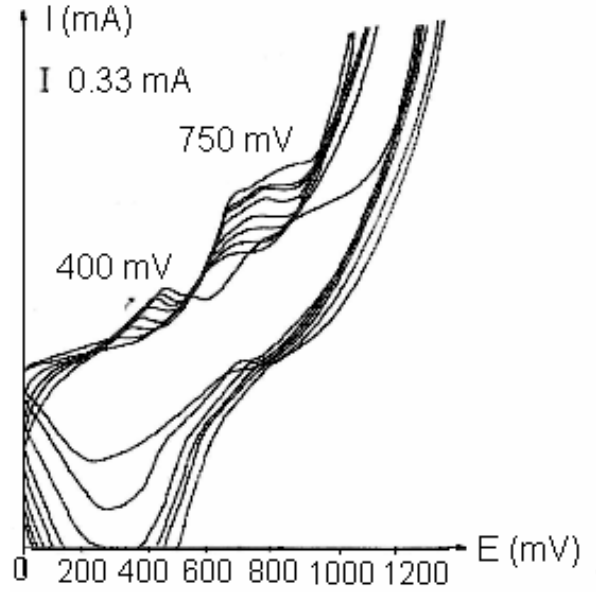


Şekil 1. Indolün asetonitril ortamında Pt elektrod yüzeyinde polimerizasyonu sırasındaki Döngülü Voltamogramı (20 döngü) $[IN]=0,01$ M, $[NaClO_4]=0,1$ M, $100mV/s$

Şekil 1, 2 ve 3'ten görüldüğü gibi E_{p2} 'de elde edilen akım değerleri sırasıyla IN, $n_{IN}/n_{Th}:1/1$ ve $n_{IN}/n_{Th}:1/25$ durumları için 0.008, 0.36, 2.4 mA'dır. $1/45/300$ oranla artış olmaktadır. IN ve Th oranı $1/1$ olduğunda 45 kat, Th oranı 25 kat olduğunda ise 300 kat daha fazla akım elde edilmektedir.



Şekil 2. Indolün Tiyofen ortamında $n_{IN}/n_{Th}=1/1$ elektrod yüzeyinde kopolimerizasyonu sırasındaki Döngülü Voltamogramı $[IN]=0,01$ M, $[NaClO_4]=0,1$ M, $100mV/s$



Şekil 3. $n_{IN}/n_{Th}=1/125$ oranında (Indolün Tiyofen ortamında $n_{IN}/n_{Th}=1/1$ elektrod yüzeyinde kopolimerizasyonu sırasındaki) elde edilen Döngülü Voltamogram sonucu $[IN]=0,01$ M, $[NaClO_4]=0,1$ M, $100mV/s$

Bu sonuçlar Tiyofen oranı arttıkça konjugasyonun daha iyi olduğunu göstermektedir. Akım yüksek olduğunda polimerizasyon hızıda artmaktadır.

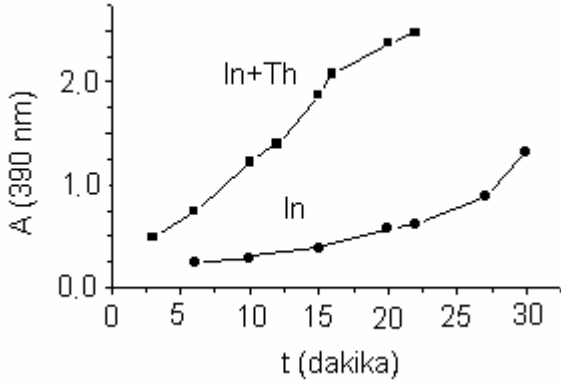
Tablo 1'de gösterilen dört-nokta prob ile ölçülen katı iletkenlik sonuçları incelendiğinde akıma paralel olarak iletkenlikte Th oranı arttıkça artmaktadır.

Tablo 1. Farklı oranlarda elde edilen kopolimerlerin katı iletkenlik sonuçları $[In]=0.01$ M, $[NaClO_4]=0.1$ M (at 1.3V)

Polimer	İletkenlik, (mS/cm)
PTh	42-42.5
P[In-co-Th] ($n_{IN}/n_{Th}=1/10$)	1.8-1.85
P[In-co-Th] ($n_{IN}/n_{Th}=1/1$)	0.56-0.6
PIn	0.03-0.035

Indolün tek başına ve tiyofen varlığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu spektroeletrokimyasal olarak incelenmiştir. Şekil 4'te 390

nm'deki zamanla değişim gösterilmektedir. Tiyo-fen varlığında bu pikte oluşum daha hızlı olmaktadır. Sonuçta absorbsans değeri artmaktadır. 390 nm'deki oluşum döngülü voltammogram sonucunda elde edilen 600 mV'daki değişim ile karşılaştırıldığında aralarında korelasyon göz-lenmiştir (Şekil 5). Zamanla akım ve absorbsans değerlerindeki değişim benzer olmuştur. Bu pik-lerin aynı oligomerik çiftlere ait olabileceği sonucu çıkmaktadır.

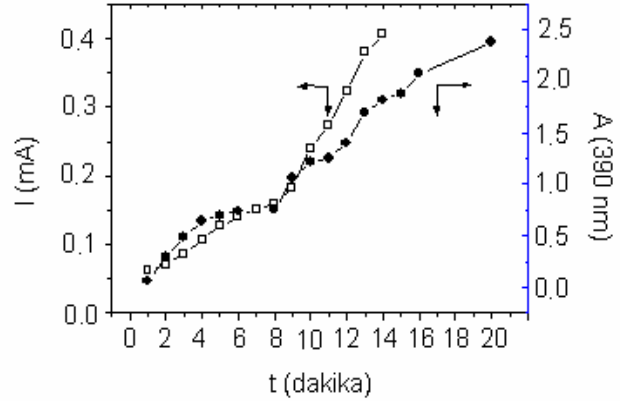


Şekil 4. Indol(a) tiyofen-indolün(b) in-situ spektroeletrokimyasal polimerizasyonu sırasında UV-Görünür Absorpsiyon Spektrumu [monomer]=0,01M, [NaClO₄]=0,1 M, 100mV/s

Döngülü Voltammogram sonucunda pik potansiyelinin olduğu yerden itibaren birinci pik aşağıdaki reaksiyona göre radikal katyona aittir. Daha fazla oksitlenme olursa dikasyon oluşumu da hem UV hem de CV sonuçlarından görülebilir. Bu çalışmada da Şekil 4 ve 5 sonuçlarına göre oluşan küçük moleküllü oligomerlerin radikal katyon hallerinin absorbsans ve akım değerleri birbirleriyle orantılıdır.

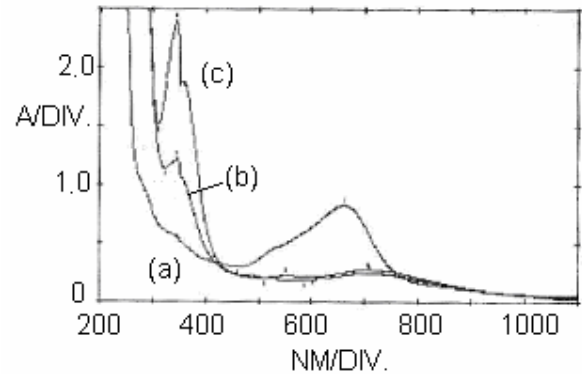
Tiyofen elektrokimyasal olarak oksitlendikten sonra ortama indol katılarak ex-situ spektroeletrokimyasal inceleme gerçekleştirilmiştir (Şekil 6). 659 nm'de oksitlenmiş tiyofene ait pik gözlenmektedir. Daha sonra ortama indol monomeri eklendiğinde bu pikte azalma meydana gelmiştir. 327 nm'de yeni pik oluşumları gözlenmiş ve zamanla bu piklerde artış olmuştur (Şekil 7c). Daha önceki çalışmamızda indolün spektroeletrokimyasal polimerizasyonunun incelenmesi

sırasında 347 ve 390 nm'lerde iki pik oluşumu gözlenmiştir (Saraç ve Özkara, basımda).



Şekil 5. Indolün Tiyofen ortamında $n_{In}/n_{Th}=1/1$ elektrod yüzeyinde kopolimerizasyonu sırasındaki Indolün tiyofen varlığında in-situ spektroeletrokimyasal polimerizasyonu sırasında Oluşan 390 nm'deki absorbsans ve 600 mV'daki akım değerlerinin karşılaştırılması [IN]=0,01 M, [NaClO₄]=0,1 M, 100mV/s

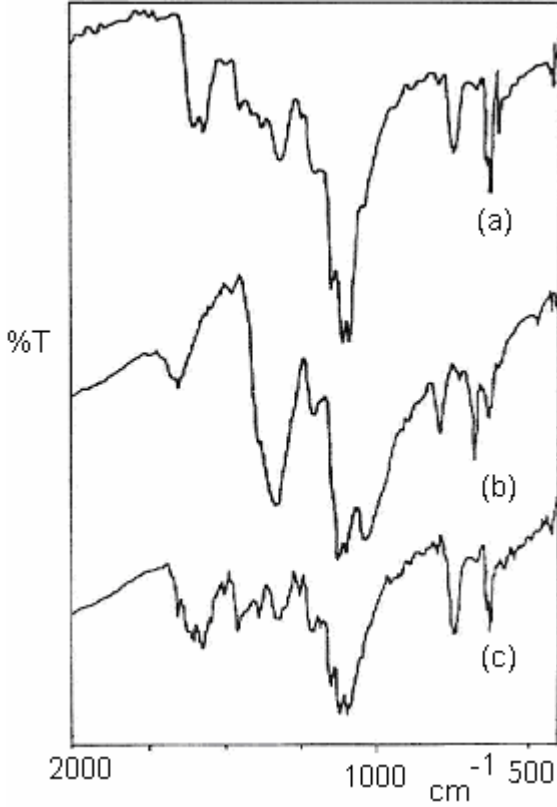
Tiyofenin ve indolün tek başına polimerizasyonlarının olduğu durumlardan daha farklı dalga boyunda pik oluşumu gözlenmiştir. Tiyofenin oluşan oligomerleri nötral indol monomeriyle reaksiyona girmektedir.



Şekil 6. Ex-situ spektroeletrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen UV-Visible Spektrum 0,25 M Th (+1,7 V'da) (a) , $1,86 \times 10^{-3}$ M In ilavesi ile (b), 2 dakika sonra (c) ([NaClO₄]=0.1 M, Potential=1.7 V / ACN)

Homopolimerlerin ve kopolimerin FT-IR sonuçları Şekil 7'de gösterilmektedir. Kopolimerde Tiyofen

fenin karakteristik piki olan 1340 cm^{-1} 'deki (Hotta, 1994; Kowabata, 1988) ve poliindolde görülen 1540 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesine ait pikler gözlenmiştir. 1100 cm^{-1} 'deki pik ise ClO_4^- 'e aittir (Zotti, 1994). Elde edilen sonuçlar kopolimer oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 7. FT-IR spektrum sonuçları PIn (a), PTh (b) ve kopolimer (c). ($[\text{NaClO}_4]=0.1\text{ M}$, $[\text{In}]=0.1\text{ M}$, $n_{\text{In}}/n_{\text{Th}}=1/1$ Potential= 1.2 V/ACN)

Homo- ve kopolimerlerin DSC sonuçlarına bakıldığında (Tablo 2) T_g değerlerinin kopolimerde daha yüksek gözlenmiştir. Kopolimerde Tiyofen oranı arttıkça T_g değeri de artmaktadır. Tek T_g değerinin gözlenmesi kopolimerizasyonun blok değil rastgele kopolimerizasyon olduğunu göstermektedir.

İndolün iletkenliği oldukça düşüktür, 10^{-5} - 10^{-7} S/cm aralığındadır (Billaud, 1994; Zotti, 1994). Tablo 2'den görüldüğü gibi tiyofen oranı kopolimerde arttırıldıkça katı iletkenlikte artmaktadır.

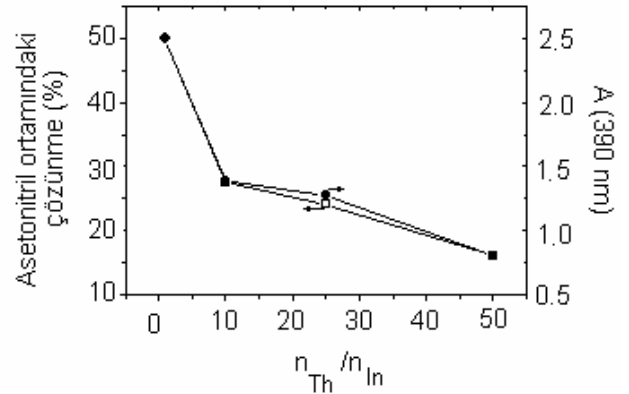
İndol daha kolay oksitlendiğinden kopolimerizasyonda tiyofen oranı düşüktür, Elektrokim-

yasal oksidasyonla oluşan indol radikal katyon nötral tiyofen monomeriyle reaksiyona girerek oligomerik çiftler oluşturmaktadır.

Tablo 2. Polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g)

Polimer	T_g , °C
PTh	120
P[IN-co-Th] ($n_{\text{Th}}/n_{\text{IN}}=25$)	95
P[IN-co-Th] ($n_{\text{Th}}/n_{\text{IN}}=1$)	90
PIN	65

Poliindol filmi asetonitrilde çözünürken, politiyofen çözünmemektedir. Tiyofen ile gerçekleştirilen kopolimerizasyonda tiyofen oranı arttıkça çözünürlükte azalmaktadır (Şekil 8). Çözünür kısmın $\lambda=390\text{ nm}$ 'deki absorbans değeri azalmaktadır.



Şekil 8. Farklı Th ve In'ün mol oranlarında elde edilen kopolimerlerinin çözünür kısımlarının UV Visible Absorbans sonuçları $[\text{In}]=0,01\text{ M}$, $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{ M/ACN}$, $V=1.2\text{ volt}$.

İndolün tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu sonucunda polimerin fiziksel özelliklerinde iyileşmeler gözlenmiştir (iletkenlik, çözünürlük gibi). Katı iletkenlik sonuçları ile döngülü voltammogram sonucunda elde edilen akım değerleri arasında benzer değişim gözlenmiştir. Böylece elektrokimyasal polimerizasyon ile elektrod yüzeyinde elde edilen filmin akım

değeri, polimerin katı iletkenliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

Kaynaklar

- Billaud, D., Maarouf, E. B., ve Hannecart E., (1994). Electrochemical polymerization of indole, *Polymer*, **35**, 2010.
- Galzi, C., ve Zerbi, G., (1996). Poly(thiophenes), substituted. In *The Polymeric Materials Encyclopedia* CRC Press, Boca Raton, FL, 6923.
- Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M. ve Dubois, J.C., (1983). Electrochemical doping of polythiophene in aqueous-medium - electrical-properties and stability, *Journal of Electroanalytic Chemistry*, **148**, 299.
- Hotta, S., (1994). Crystal and molecular-structure of a charge-transfer complex between alpha,alpha'-dimethylquaterthiophene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquimodimethane, *Synthetic Metals*, **66**, 117.
- Kossmehl, G. A., (1986). Semi-conducting and conducting polymers with aromatic and heteroaromatic units. In *Handbook of Conducting Polymers*, ed.T.A.Skotheim, Marcel Dekker,New York, 351.
- Kowabata, S., Ito S., ve Yoneyama, H., (1988). Copolymerization of pyrrole and thiophene by electrochemical oxidation and electrochemical-behavior of the resulting copolymers, *Journal Of The Electrochemical Society*, **135**, 7, 1691-1695.
- Mc Clain, M. D., ve Curtis M. D., (1996). Poly(thiophenes):*Organometallic syntheses*. In *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton, FL, 6918.
- Sarac, A. S. ve Ozkara, S., (2003). İn-situ spectroelectrochemical polymerization of indole *International Journal Of Polymeric Materials*. (In press).
- Tourillon, G. ve Garnier F., (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers, *Journal of Electroanalytic Chemistry*, **135**, 173.
- Waltma, R. J., Diaz A. F. ve Bargon, (1984). Substituent effect in the electropolymerization of aromatic heterocyclic compounds, *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 4343.
- Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Seraglia, R. A.Berlin, ve Canavesi A., (1994). Structure of polyindoles: an electrochemical approach, *Chemical Materials*, **6**, 1742.