

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLİK KİMYASI İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ
POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL) TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Neşe GÜVEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2016

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLİK KİMYASI İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ
POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL) TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Neşe GÜVEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez TÜBİTAK tarafından 110T640 numaralı proje ile desteklenmiştir.

2016

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KLİK KİMYASI İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ
POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL) TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neşe GÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 16/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU



Prof. Dr. Erol AYRANCI



Doç. Dr. Metin AK



ÖZET

KLİK KİMYASI İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİ(2,5-DİTYENİLPIROL) TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neşe GÜVEN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU
Aralık 2016, 97 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında, elektroaktif ve kliklenebilir, azid fonksiyonlu 2,5-dityenilpirol (SNS-N₃) ünitesinin sentezi, ikinci aşamasında ise uç alkin fonksiyonlu floresans aktif grupların sentezi gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise SNS-N₃'e klik kimyası ile karbazol, floren ve antrasen gibi floresans aktif grupların süstitüsüyonu gerçekleştirilerek, literatürde bulunmayan 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol (**SNS-Karbazol**), 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol (**SNS-Floren**) ve 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol (**SNS-Antrasen**) monomerleri sentezlenmiştir. Monomerler ve ara basamak ürünlerinin karakterizasyonları ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, UV-Vis ve Floresans spektroskopisi teknikleriyle gerçekleştirilmiştir.

Monomerlerin redoks davranışları, dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve belirlenen uygun ortamlarda **P(SNS-N₃)**, **P(SNS-Karbazol)**, **P(SNS-Floren)** ve **P(SNS-Antrasen)** homopolimerleri elde edilmiştir. Daha sonra 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında tüm monomerlerin kopolimerleri elektrokimyasal polimerizasyon ile potansiyodinamik ya da potansiyostatik yöntemler ile hazırlanmıştır. Elde edilen homopolimerin ve kopolimerlerin yüzey morfolojileri SEM ve AFM gibi teknikler ile değerlendirilmiştir. Polimerlerin elektrokromik özelliklerini belirlemek üzere spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetrik çalışmaları gerçekleştirilmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda polimerlerin bant aralığı, tepki süresi, optik kontrastı, renklenme verimliliği ve renklerinin sayısal değerleri gibi veriler elde edilmiştir. Bu çalışmada farklı süstitüentlerin ve kopolimerizasyonun SNS tabanlı polimerin optoelektronik özelliklerine etkileri değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: 3,4-etilendioksitiyofen, elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromizm, iletken polimerler, klik kimyası, kopolimerizasyon, poli(2,5-dityenilpirol)

JÜRİ: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)
Prof. Dr. Erol AYRANCI
Doç. Dr. Metin AK

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FUNCTIONALIZED THROUGH CLICK CHEMISTRY POLY(2,5-DITHIENYLPYRROLE) DERIVATIVES

Neşe GÜVEN

M. Sc. Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

December 2016, 97 Pages

In the first step of this study, the synthesis of electroactive and clickable, azide functionalized 2,5-dithienylpyrrole (SNS-N₃) unit was achieved and as the latter step, the synthesis of alkyne functionalized fluorescent active groups were carried out. As the final step, the novel monomers of 9-((1-(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)-9H-carbazole (**SNS-Karbazol**), 1-(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-4-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-1H-1,2,3-triazole (**SNS-Floren**) and 4-((anthracen-9-ylmethoxy)methyl)-1-(2-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)-1H-1,2,3-triazole (**SNS-Antrasen**) were synthesized by the substitution of groups like carbazole, floren and anthracene to the SNS-N₃ through click chemistry. Characterization of the monomers and the intermediate compounds were performed by of ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, UV-Vis and fluorescence spectroscopy techniques.

The redox behaviours of the monomers were investigated by cyclic voltametry and the homopolymers **P(SNS-N₃)**, **P(SNS-Karbazol)**, **P(SNS-Floren)** and **P(SNS-Antrasen)** were achieved under appropriate conditions. Moreover, the copolymers of all of the monomers were achieved in the presence of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) through potentiodynamical or potentiostatical electrochemical polymerization. The surface morphologies of the homopolymers and copolymers were evaluated via SEM and AFM techniques. Furthermore, to determine the electrochromic properties of the polymers, spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetric studies were carried out and as a result of these studies, the band gap, switching time, optical contrast, coloration efficiency and quantification of the colors of the polymers were obtained. In this study, the effects of substituent variation and copolymerization on the optoelectronic properties of the polymers were evaluated.

KEYWORDS: 3,4-ethylenedioxythiophene, click chemistry, conducting polymers, copolymerization, electrochemical polymerization, electrochromism, poly(2,5-dithienylpyrrole)

COMMITTEE: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Advisor)
Prof. Dr. Erol AYRANCI
Doç. Dr. Metin AK

ÖNSÖZ

İletken polimerler organik transistörler, güneş pilleri, biyosensörler, ışık saçan diyotlar, elektrokromik cihazlar gibi çok geniş uygulama alanına sahip malzemelerdir. İletken polimerlerin üstün özellikleri ve geniş uygulama alanları onları ticari olarak önemli kılmaktadır. Bu sebepler ile son yirmi yılda iletken polimerlerin özelliklerini ve uygulama alanlarını geliştirmek üzere ciddi çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında da daha önce literatürde bulunmayan, çeşitli elektrokromik polimerler sentezlenmiş ve özellikleri değerlendirilmiştir.

2011 yılından bu yana bana bu konuda çalışma imkanı veren, bilgisi, tecrübesi ve bilime yaptığı katkılar ile yol göstericim olan ve çalışmalarım boyunca büyük bir sabırla desteğini esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU'ya sonsuz teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Bu çalışmayı 110T640 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi öğrenim hayatım boyunca da sevgileri, destekleri, sonsuz güvenleri ve anlayışlarıyla her zaman yanımda olan sevgili aileme, yoğun çalışmalarım boyunca hayatımı kolaylaştırmak için gösterdiği üstün çaba ve anlayış ile motivasyonumu en üst seviyede tutan sevgili eşime en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	2
2.1. İletken Polimerler	2
2.2. Bant Teorisi	2
2.3. İletken Polimerlerin İletkenliği	3
2.3.1. Katkılama (Doplama)	4
2.4. İletken Polimerlerin Sentezi	5
2.4.1. Elektrokimyasal polimerizasyon	6
2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	7
2.6. Elektrokromizm.....	7
2.6.1. İletken polimerlerde elektrokromizm	8
2.7. Klik Kimyası	9
2.7.1. Klik kimyası uygulama alanları.....	12
2.7.2. İletken polimerlerde klik kimyası	12
2.8. 2,5-ditiyenilpirol (SNS) Türevleri	14
2.8.1. SNS türevlerinde klik kimyası.....	16
3. MATERYAL ve METOT	18
3.1. Materyal	18
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	18
3.1.2. Kullanılan cihazlar	18
3.2. Metot	19
3.2.1. Alkin fonksiyonlu floresan grupların sentezi	19
3.2.1.1. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol sentezi (Karbazol-Alk).....	19
3.2.1.2. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren sentezi (Floren-Alk).....	19
3.2.1.3. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen sentezi (Antrasen-Alk)	20
3.2.2. Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin sentezi	20
3.2.2.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi	20
3.2.2.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi	21
3.2.2.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)- etil ester sentezi	21
3.2.2.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi (SNS-N ₃).....	21
3.2.3. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı monomerlerin sentezi	22
3.2.3.1. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4- il)metil)-9H-karbazol (SNS-Karbazol) sentezi.....	22
3.2.3.2. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil -9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Floren) sentezi	22
3.2.3.3. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)- 1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Antrasen) sentezi	23

3.2.4.	SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı iletken polimerlerin sentezi	24
3.2.4.1.	P(SNS-N ₃) homopolimerinin sentezi	24
3.2.4.2.	P(SNS-N ₃ -EDOT) kopolimerlerinin sentezi	24
3.2.4.3.	P(SNS-Karbazol) homopolimerinin sentezi	24
3.2.4.4.	P(SNS-Karbazol-EDOT) kopolimerinin sentezi	25
3.2.4.5.	P(SNS-Floren) homopolimerinin sentezi	25
3.2.4.6.	P(SNS-Floren-EDOT) kopolimerinin sentezi	26
3.2.4.7.	P(SNS-Antrasen) homopolimerinin sentezi	26
3.2.4.8.	P(SNS-Antrasen-EDOT) kopolimerinin sentezi	27
3.2.5.	İletken polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	27
3.2.5.1.	Dönüşümlü voltametri (CV).....	27
3.2.5.2.	Spektroelektrokimya	28
3.2.5.3.	Kinetik	29
3.2.5.4.	Kolorimetri	30
4.	BULGULAR	32
4.1.	Alkin Fonksiyonlu Floresan Grupların, Azid Fonksiyonlu Polimerleşebilir Ünitelerin ve Monomerlerin Sentezi	32
4.2.	Alkin Fonksiyonlu Floresan Grupların, Azid Fonksiyonlu Polimerleşebilir Ünitelerin ve Monomerlerin Karakterizasyonları ile İlgili Bulgular	34
4.2.1.	Alkin fonksiyonlu floresan grupların karakterizasyonları ile ilgili bulgular	34
4.2.1.1.	9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol ile ilgili bulgular	34
4.2.1.2.	2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren ile ilgili bulgular	35
4.2.1.3.	9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen ile ilgili bulgular	37
4.2.2.	Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin karakterizasyonları ile ilgili bulgular	39
4.2.2.1.	1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ile ilgili bulgular	39
4.2.2.2.	2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol ile ilgili bulgular ...	40
4.2.2.3.	Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester ile ilgili bulgular	41
4.2.2.4.	1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol ile ilgili bulgular	42
4.2.3.	SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı monomerlerin karakterizasyonları ile ilgili bulgular	44
4.2.3.1.	9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol (SNS-Karbazol) ile ilgili bulgular	44
4.2.3.2.	1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Floren) ile ilgili bulgular	46
4.2.3.3.	4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Antrasen) ile ilgili bulgular	48
4.3.	SNS (2,5-ditiyenilpirol) Tabanlı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Yöntem ile Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri... 50	
4.3.1.	P(SNS-N ₃) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	52
4.3.2.	P(SNS-N ₃)'in elektrokromik özellikleri	53

4.3.3. P(SNS-N ₃ -EDOT) kopolimerlerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	54
4.3.4. P(SNS-N ₃ -EDOT)'un elektrokromik özellikleri	55
4.3.5. P(SNS-Karbazol) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	57
4.3.6. P(SNS-Karbazol)'ün elektrokromik özellikleri	59
4.3.7. P(SNS-Karbazol-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	62
4.3.8. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un elektrokromik özellikleri	63
4.3.9. P(SNS-Floren) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	65
4.3.10. P(SNS-Floren)'in elektrokromik özellikleri	67
4.3.11. P(SNS-Floren-EDOT)'un elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	69
4.3.12. P(SNS-Floren-EDOT)'un elektrokromik özellikleri	71
4.3.13. P(SNS-Antrasen) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	73
4.3.14. P(SNS-Antrasen)'in elektrokromik özellikleri	75
4.3.15. P(SNS-Antrasen-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	77
4.3.16. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un elektrokromik özellikleri	79
5. TARTIŞMA	82
6. SONUÇ	91
7. KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

% T	Yüzde transmitans
% ΔT	Yüzde transmitans değişimi
E_g	Bant aralığı
E^{Int}	Zincirler arası etkileşimler
E^{Res}	Aromatik rezonans enerjisi
E^{Sub}	Sübstitüentlerin indüktif ve mezomerik elektronik enerjisi etkisi
$E^{\Delta r}$	Bağ alternasyonu
E^{θ}	Düzlemsellikten sapma
Q_d	Yük yoğunluğu
t_{90}	Toplam optik kontrastın % 90'ındaki tepki zamanı
t_{95}	Toplam optik kontrastın % 95'indeki tepki zamanı
ΔE_{ab}^*	Renk farklılığı
λ_{max}	Maksimum dalga boyu

Kısaltmalar

ACN	Asetonitril
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
Antrasen-Alk	9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen
CE	Renklenme verimliliği
CV	Dönüşümlü Voltametri
ÇE	Çalışma Elektrodu
DB	Değerlik bandı
DCM	Diklorometan
DMAP	4-dimetilamino piridin
DMF	N,N-dimetilformamid
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
EKP	Elektrokimyasal Kopolimerizasyon
EP	Elektrokimyasal Polimerizasyon
Floren-Alk	2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
ITO	İndiyum kalay oksit
İB	İletkenlik bandı
Karbazol-Alk	9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol
KE	Karşıt Elektrot
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MS	Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
P(SNS-Antrasen)	Poli(4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol)
P(SNS-Antrasen-EDOT)	Poli(4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol-ko-3,4-etilendioksitiyofen)

P(SNS-Floren)	Poli(1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol)
P(SNS-Floren-EDOT)	Poli(1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol-ko-3,4-etilendioksitiyofen)
P(SNS-Karbazol)	Poli(9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol)
P(SNS-Karbazol-EDOT)	Poli(9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol-ko-3,4-etilendioksitiyofen)
P(SNS-N ₃)	Poli(1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol)
P(SNS-N ₃ -EDOT)	Poli(1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol-ko-3,4-etilendioksitiyofen)
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
RE	Referans Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SNS	2,5-ditiyenilpirol
SNS-Antrasen	4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol
SNS-Floren	1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol
SNS-Karbazol	9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol)
SNS-N ₃	1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol
TBAP	Tetrabütülamonyum perklorat
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TMS	Tetrametilsilan
TMSA	Trimetilsilil asetilen
TsCl	p-toluensülfonilklorür
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları	3
Şekil 2.2. Politiyofenin birim sayısındaki değişim ile bant yapısındaki değişme.....	4
Şekil 2.3. Polimerin doplanması ile bant yapısının değişimi	5
Şekil 2.4. Polipirol'ün doplanması sonucu polaron ve bipolaron oluşumları	5
Şekil 2.5. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (ECE)	7
Şekil 2.6. Katkılama ile polimerin bant yapısında ve soğurma özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	9
Şekil 2.7. Klik kimyası sınıfına giren reaksiyonlar	10
Şekil 2.8. Sharpless tipi klik reaksiyonları	10
Şekil 2.9. Huisgen 1,3-dipolar halkasal katılma reaksiyonu a) katalizör kullanılmadan ve b) Cu (I) katalizörü varlığında	11
Şekil 2.10. Klik reaksiyonu mekanizması	12
Şekil 2.11. Tiyofen tabanlı monomerin klik kimyası ile sentezi.....	13
Şekil 2.12. EDOT'un klik kimyası ile fonksiyonlandırılması	13
Şekil 2.13. 3,4-propilendioksitiyofen yapısına klik kimyası ile alkil gruplarının süstitüsüyonu	14
Şekil 2.14. Klik kimyası ile sentezlenmiş bazı konjuge polimerler	14
Şekil 2.15. Literatürde yer alan bazı SNS türevleri	16
Şekil 2.16. Amino benzen süstitüe SNS'ın EDOT ile kopolimerine ait renkler.....	16
Şekil 2.17. Klik kimyası ile fonksiyonlandırılmış SNS türevleri.....	17
Şekil 3.1. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol sentezi	19
Şekil 3.2. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren sentezi.....	20
Şekil 3.3. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen sentezi	20
Şekil 3.4. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi	20
Şekil 3.5. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi.....	21
Şekil 3.6. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi	21
Şekil 3.7. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi.....	22
Şekil 3.8. SNS-Karbazol sentezi	22
Şekil 3.9. SNS-Floren sentezi	23
Şekil 3.10. SNS-Antrasen sentezi	23
Şekil 3.11. P(SNS-N ₃) sentezi.....	24
Şekil 3.12. P(SNS-N ₃ -EDOT) sentezi.....	24
Şekil 3.13. P(SNS-Karbazol) sentezi	25
Şekil 3.14. P(SNS-Karbazol-EDOT) sentezi	25
Şekil 3.15. P(SNS-Floren) sentezi	26
Şekil 3.16. P(SNS-Floren-EDOT) sentezi	26
Şekil 3.17. P(SNS-Antrasen) sentezi	27
Şekil 3.18. P(SNS-Antrasen-EDOT) sentezi	27
Şekil 3.19. a) Dönüşümlü voltametri çalışma düzeneğinin şematik gösterimi, b) Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı (Çamurlu 2006)	28
Şekil 3.20. Spektroelektrokimya çalışma düzeneğinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.21. P(SNS-Pyrene-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamındaki kinetik çalışması a) % Transmittans (900 nm), b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel grafikleri	30
Şekil 3.22. CIE L*a*b* renk uzayı	31
Şekil 4.1. SNS (2,5-ditiyeniilpirol) tabanlı monomerlerin sentezi.....	33

Şekil 4.2. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol'ün ¹ H NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.3. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol'ün APT NMR spektrumu	34
Şekil 4.4. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları.....	35
Şekil 4.5. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren'in ¹ H NMR spektrumu	36
Şekil 4.6. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren'in APT NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.7. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren'in normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları.....	37
Şekil 4.8. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen'in ¹ H NMR spektrumu.....	38
Şekil 4.9. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen'in APT NMR spektrumu	38
Şekil 4.10. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen'in normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları.....	39
Şekil 4.11. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion'un ¹ H NMR spektrumu	40
Şekil 4.12. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion'un ¹³ C NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.13. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol'ün ¹ H NMR spektrumu	41
Şekil 4.14. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.15. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ¹ H NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.16. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ¹³ C NMR spektrumu	42
Şekil 4.17. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol'ün ¹ H NMR spektrumu	43
Şekil 4.18. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.19. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol'ün normalize UV-Vis ve floresans spektrumları	44
Şekil 4.20. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol'ün ¹ H NMR spektrumu	45
Şekil 4.21. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol'ün MS spektrumu	45
Şekil 4.22. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları.....	46
Şekil 4.23. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol'ün ¹ H NMR spektrumu	47
Şekil 4.24. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol'ün ¹³ C NMR spektrumu	47
Şekil 4.25. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları	48
Şekil 4.26. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün ¹ H NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.27. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün APT NMR spektrumu	49
Şekil 4.28. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün MS spektrumu	50
Şekil 4.29. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları.....	50
Şekil 4.30. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı iletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile sentezi.....	51

Şekil 4.31. SNS-N ₃ 'in TBAP/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	52
Şekil 4.32. P(SNS-N ₃)'in TBAP/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	52
Şekil 4.33. P(SNS-N ₃)'in TBAP/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları	53
Şekil 4.34. P(SNS-N ₃)'ün TBAP/ACN ortamında 950 nm'deki zamana karşı % Transmittans değişimi	54
Şekil 4.35. SNS-N ₃ -EDOT'un TBAP/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	55
Şekil 4.36. P(SNS-N ₃ -EDOT)'un TBAP/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	55
Şekil 4.37. P(SNS-N ₃ -EDOT)'un TBAP/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki a) P(SNS-N ₃ -EDOT ₁), b) P(SNS-N ₃ -EDOT ₂) ve c) P(SNS-N ₃ -EDOT ₃) spektroeletrokimya çalışmaları ve fotoğrafları	56
Şekil 4.38. P(SNS-N ₃ -EDOT ₁)'in TBAP/ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Potansiyel ve c) Akım Yoğunluğu değişimleri	57
Şekil 4.39. SNS-Karbazol'ün LiClO ₄ /ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	58
Şekil 4.40. P(SNS-Karbazol)'ün LiClO ₄ /ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	58
Şekil 4.41. P(SNS-Karbazol) filminin SEM görüntüsü	59
Şekil 4.42. P(SNS-Karbazol)'ün LiClO ₄ /ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları	60
Şekil 4.43. P(SNS-Karbazol)'ün LiClO ₄ /ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu değişimi	61
Şekil 4.44. SNS-Karbazol-EDOT'un LiClO ₄ /ACN ortamında 100 mV/s tarama.....	62
Şekil 4.45. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	62
Şekil 4.46. a) P(SNS-Karbazol-EDOT) ve b) PEDOT filmlerinin SEM görüntüleri	63
Şekil 4.47. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları.....	64
Şekil 4.48. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel değişimleri.....	64
Şekil 4.49. SNS-Floren'in LiClO ₄ /ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	66
Şekil 4.50. P(SNS-Floren)'in LiClO ₄ /ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	66
Şekil 4.51. P(SNS-Floren) filminin SEM görüntüsü	67
Şekil 4.52. P(SNS-Floren)'in LiClO ₄ /ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları	68
Şekil 4.53. P(SNS-Floren)'in LiClO ₄ /ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu değişimi.....	68
Şekil 4.54. SNS-Floren-EDOT'un LiClO ₄ /ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	70
Şekil 4.55. P(SNS-Floren-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	70

Şekil 4.56. P(SNS-Floren-EDOT) filminin SEM görüntüsü	71
Şekil 4.57. P(SNS-Floren-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları	72
Şekil 4.58. P(SNS-Floren-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel değişimleri.....	72
Şekil 4.59. SNS-Antrasen'in LiClO ₄ /ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	74
Şekil 4.60. P(SNS-Antrasen)'in LiClO ₄ /ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	74
Şekil 4.61. P(SNS-Antrasen)'in AFM görüntüsü	75
Şekil 4.62. P(SNS-Antrasen)'in LiClO ₄ /ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları	76
Şekil 4.63. P(SNS-Antrasen)'in LiClO ₄ /ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu değişimi	77
Şekil 4.64. SNS-Antrasen-EDOT'un LiClO ₄ /ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	78
Şekil 4.65. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri.....	78
Şekil 4.66. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un AFM görüntüsü	79
Şekil 4.67. P(SNS-Antrasen-EDOT)'in LiClO ₄ /ACN ortamında -0,2 V ile 1,1 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları	80
Şekil 4.68. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un LiClO ₄ /ACN ortamında 900 nm'deki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel değişimleri.....	80
Şekil 5.1. Florofor grubun absorbans ve floresans özelliklerine etkisi.....	83
Şekil 5.2. Farklı film kalınlığında sentezlenmiş P(SNS-Antrasen)'in kinetik çalışmaları (900 nm)	85
Şekil 5.3. P(SNS-N ₃ -EDOT) türevlerinin ve PEDOT'un normalize edilmiş UV-Vis spektrumu.....	86
Şekil 5.4. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un farklı potansiyel aralığında kinetik çalışmalarına ait % Transmittans değişim spektrumları a) -0,2 V-1,1 V, b) 0,0 V-1,0 V, c) 0,2 V-1,1 V ve d) 0,4 V-1,1 V (900 nm)	87
Şekil 5.5. a) Kopolimerlerin x, y dataları, b) P(SNS-N ₃ -EDOT ₁), c) P(SNS-Karbazol-EDOT), d) P(SNS-Floren-EDOT) ve e) P(SNS-Antrasen-EDOT)'un "at nalı" diyagramı üzerinde x, y datalarının gösterimi.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. P(SNS-N ₃) ve P(SNS-N ₃ -EDOT _{1,2,3})'un elektrokromik özellikleri.....	57
Çizelge 4.2. P(SNS-Karbazol)'ün elektrokromik özellikleri	61
Çizelge 4.3. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un elektrokromik özellikleri	65
Çizelge 4.4. P(SNS-Floren)'in elektrokromik özellikleri	69
Çizelge 4.5. P(SNS-Floren-EDOT)'un elektrokromik özellikleri	73
Çizelge 4.6. P(SNS-Antrasen)'in elektrokromik özellikleri	77
Çizelge 4.7. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un elektrokromik özellikleri	81
Çizelge 4.8. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un kinetik çalışmalarına ait bulgular	81

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin hızlı gelişimi kolay sentezlenebilir, geniş uygulama alanlı, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yeni malzemelerin üretilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Son yirmi yılda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere olan ilgi artmıştır. Bunun sebebi, bu malzemelerin biyosensörler (Soylemez vd 2015, Ates 2013), yapay kaslar (Hara vd 2004), alan etkin transistörler (Horowitz 1998), güneş pilleri (Günes vd 2007), ışık saçan diyotlar (Burroughes vd 1990, Perepichka vd 2005) ve elektrokromik cihazlar (Somonı ve Radhakrishnan 2002, Neo vd 2016) gibi çeşitli kullanım alanlarına sahip olmalarıdır. Son dönemlerde elektrokromik uygulamalara yönelik çalışmalar birçok dergide kapak çalışması olarak sunulmuş ve bu çalışmalara yönelik patentler alınmıştır (Durmuş vd 2007). Farklı özelliklere sahip grupların monomer yapısına katılması ile grupların sahip olduğu özelliklerin polimerlere aktarılması mümkündür. Bu nedenle istenilen özellikte polimerin sentezi, monomeri oluşturan birimlerin bilinçli seçimiyle gerçekleştirilebilmektedir. Bu durum son kullanıcıya ulaşabilecek nitelikte malzeme sentezine olanak sağlamaktadır.

Günümüzde poli(asetilen), poli(tiyofen), poli(pirol), poli(anilin), poli(parafenilenvinilen) ve poli(3,4-etilendioksitoyofen) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmektedir. Bu polimerler arasında en büyük ilgiyi tiyofen ve pirol içeren polimerler toplamaktadır. Bu polimerler yüksek iletkenlik ve kararlılık, kolay sentezlenebilme gibi uygulamalar açısından önemli özelliklere sahiptir. 1989 yılından bu yana, tiyofen ve pirol birimleri içeren 2,5-di(2-tiyenil)pirol (SNS) türevleri düşük oksidasyon potansiyelleri, iyi elektriksel ve optik özellikleri ve hem elektrokimyasal hem de kimyasal yöntem ile kolayca polimerleşebilir olmaları nedeni ile birçok araştırma grubu tarafından çalışılan bir konu olmuştur (Abashev vd 2011).

İletken polimerler alanında monomer sentezinde genel olarak Suzuki ve Stille tipi katılma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler -78°C gibi zorlu koşullarda gerçekleşirler ve maliyetleri oldukça yüksektir. Literatürde son dönemde gündeme gelmiş olan klik kimyası ılımlı reaksiyon koşulları, düşük maliyet ve yüksek verim gibi özellikleri ile araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucunda klik kimyasının Suzuki ve Stille tipi reaksiyonlar yerine kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Klik tepkimelerinin en önemlisi esas itibari ile Huisgen 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimelerinin bir türevidir olup azid ve uç alkin gruplarının bir metal katalizörü varlığında birleşerek 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazollerini oluşturmasına dayanır. Reaksiyonda genel olarak CuSO_4 katalizörü kullanılmakta, reaksiyon sulu ortamda ve oda koşullarında gerçekleştirilebilmektedir. Klik reaksiyonlarının bir diğer avantajı reaksiyonda yan ürünün ya çok az ya da hiç oluşmamasıdır.

Bu çalışmada, elektroaktif 2,5-di(2-tiyenil)pirol (SNS) grubuna klik kimyası (Click Chemistry) vasıtasıyla floresan elektroaktif grupların sübstitüe edilmesi ile literatürde benzeri bulunmayan monomerlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi planlanmıştır. Ayrıca sentezlenen monomerlerin tek başına ve 3,4-etilendioksitoyofen (EDOT) komonomeri varlığında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi, sentezlenen polimerlerin yapısal, elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. İletken Polimerler

Organik polimerler, yaklaşık kırk yıl önce Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger tarafından yapılan keşfe kadar yalıtkan özellikleri ile tanınmakta ve elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda kullanılmaktaydılar. 1977 yılında poliasetilen filmlerinin iyot, flor ve klor buharına maruz bırakılarak yükseltgenmeleri sonucunda bu polimerlerin yalıtkanlardan metallere kadar geniş bir alanda iletkenlik gösterebildikleri keşfedildi (Shirakawa vd 1977). Bu çalışma sonucunda metallere ve yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini, polimerlerin ise işlenebilirlik ve mekanik özelliklerini barındıran, polimerlerin yeni bir sınıfı olan iletken polimerler keşfedilmiştir ve Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger gerçekleştirdikleri bu çalışma sonucunda 2000 yılı Kimya Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (Heeger 2001).

Devam ettirilen çalışmalar sonucunda poliasetilenin yüksek iletkenlikte olduğu ancak kararlılığının yeterli olmadığı görülmüştür. Bu durum araştırmacıları daha iyi elektriksel, optik özelliklere sahip ve daha kararlı malzemelerin arayışına sürüklemiştir. Bu bağlamda araştırmacılar en büyük ilgiyi politiyofenler, polipiroller ve polianilinlere göstermişlerdir. Bu polimerler arasında polianilinler düşük maliyetleri ve büyük miktarda numune sağlayabilme özellikleri sebebi ile birçok çalışmada kullanılmıştır (Chiang ve MacDiarmid 1986). Ancak, polimer yapısında bulunan oldukça toksik benzidin grupları sebebi ile bu polimerin kullanımı kısıtlı kalmıştır. Polipiroller, yükseltgen haldeki kararlılıkları ve ilginç redoks karakteristikleri ile ayrı bir ilgi görmüşlerdir. Politiyofenler ise diğerlerine nazaran yüksek iletkenlik ve kararlılık gösterdiklerinden araştırmacıların ilgi odağında kalmaya devam etmiştir (Roncali 1992). İletken polimer alanında yapılan araştırmaların artmasıyla birlikte yeni kullanım alanları keşfedilmiş ve bu keşifler ile birlikte malzemelerde daha farklı optik ve elektriksel özellikler aranmaya başlanmış ve böylelikle yeni aromatik ve heteroaromatik türlerin arayışları üzerine çalışmalar başlatılmıştır. Bununla birlikte, polimeri oluşturan monomer birimlerinin özelliklerinin polimerin özelliklerini doğrudan etkilediğinin görülmesi, araştırmacıları farklı özelliklere sahip birimleri tek bir monomer yapısı içinde toplayacak tasarımlar üzerine çalışmalara yönlendirmiştir ve bu alandaki çalışmalar günümüzde halen aktif bir şekilde devam etmektedir.

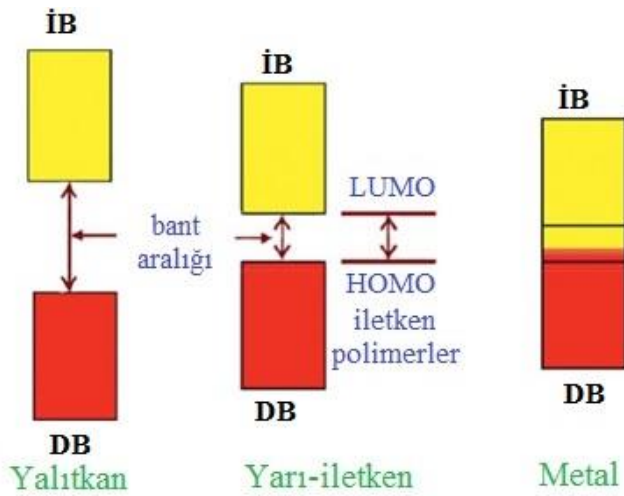
Son yıllarda, bilim ve teknolojiye hızlı ilerlemeler, farklı özellikleri bir arada bulunduran yeni tip malzemelere olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu bağlamda iletken polimerler, farklı türde malzemeler yerine kullanılabilirlikleri (metalik iletkenler, anorganik yarı iletkenler vs.), hafiflikleri, esneklikleri, eşsiz optik ve elektriksel özellikleri ile araştırmacıların ve ticari dünyanın ilgisini çekmiş ve çekmeye devam etmektedir.

2.2. Bant Teorisi

Bant teorisi, materyallerin elektriksel özelliklerini açıklamak için kullanılır. Bu teoriye göre, bir malzemenin iletkenliği değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu bantlar arasındaki farka bant aralığı (E_g) denir ve büyüklüğü

eV cinsinden ifade edilir. Bant teorisine göre malzemenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark malzemenin yalıtkan, yarı iletken ya da iletken olmasını belirler.

En yüksek enerjili dolu bant (değerlik bandı) ile en düşük enerjili boş bant (iletkenlik bandı) arasındaki enerji farkı elektronların aşamayacağı kadar büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçemezler, bu tip malzemeler oda sıcaklığında yalıtkanlardır. Eğer bu enerji farkı herhangi bir uyarılma sonucunda elektronların aşabileceği düzeyde ise değerlik bandındaki serbest elektronlar iletkenlik bandına geçebilirler ve iletkenliği sağlayabilirler, bu tip malzemelere yarı iletken malzemeler denir. Metallerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark yok denecek kadar azdır ve değerlik bandındaki elektronlar herhangi bir uyarılmaya gerek kalmadan kolayca iletkenlik bandına geçebilirler ve iletkenliği sağlayabilirler. Şekil 2.1’de yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapılarının gösterimini içermektedir.



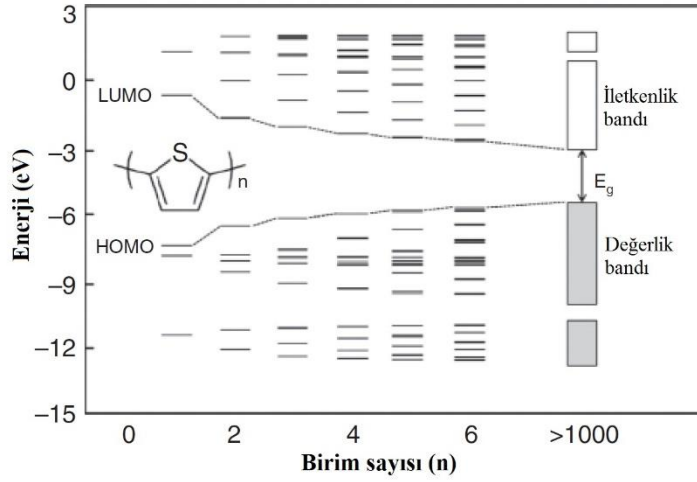
Şekil 2.1. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları (Kar 2013)

2.3. İletken Polimerlerin İletkenliği

İletken polimerlerin iletkenliğini açıklamak için bant teorisi tek başına yeterli değildir. İletken polimerlerde, kimyasal bağ oluşumu her karbon atomunda bir adet ortaklaşmamış elektron (π elektronu) sağlar. Dahası, karbon atomlarının orbitalleri sp^2p_z konfigürasyonundadır. Polimer omurgası boyunca birbirini izleyen karbon atomu orbitalleri örtüşerek π bağlarını oluşturur ve bu durum polimer zinciri boyunca elektron delokalizasyonunu oluşturur. Bu elektronik delokalizasyon, polimer omurgası boyunca yük hareketliliği sağlar, bunun sonucunda bazı polimerler yarı iletken, hatta metalik özellik gösterebilir (Heeger 2001).

Konjuge yapılarda tekrar eden birim sayısının artması ile yapıdaki bağ ve anti bağ orbitallerinin sayısı da artmaktadır. Yapıya eklenen bu orbitaller arasındaki enerji farkları azaldıkça sıkı istiflenmiş iki enerji seviyesi oluştururlar bunlar değerlik bandı ve iletkenlik bandı olarak adlandırılırlar. Polimerler tekrar eden çok sayıda birimlerden oluştuğu için değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki boşluk, yani bant aralığı azalır. Sonuç olarak yapıdaki birim sayısının artması ile π konjugasyonu artar ve π konjugasyonun artması ile de bant aralığı azalır. Şekil 2.2’de politiyofenin birim sayısının

artması ile bant yapısındaki değişim gösterilmektedir. Ancak bu hali ile polimer iletken değildir. Yüksek iletkenlik ancak polimerin katkılanması ile mümkündür.



Şekil 2.2. Politiyofenin birim sayısındaki değişim ile bant yapısındaki değişim (Kar 2013)

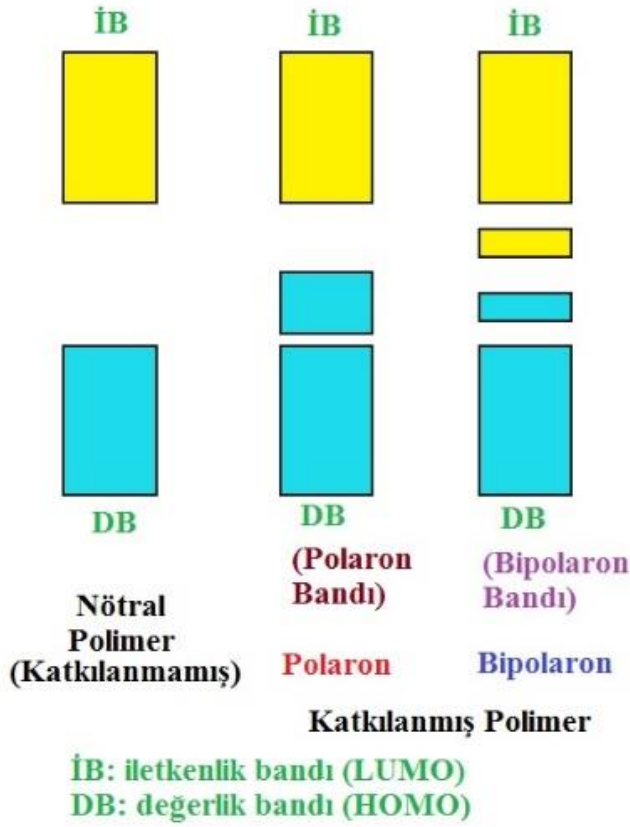
2.3.1. Katkılama (Doplama)

Konjuge polimerlerde konjugasyonun arttırılması yüksek iletkenlik için yeterli değildir. Yüksek iletkenlik değerleri doplama (katkılama) ile sağlanır ve bu işlem kimyasal ya da elektrokimyasal olarak uygulanabilir. Yapıdan elektron koparılması ile polimer yapısında pozitif yüklü boşlukların oluşturulması p-tipi katkılama, yapıya elektron verilerek polimer yapısında negatif yüklü bölgelerin oluşturulması n-tipi katkılama olarak adlandırılır. Katkılama işlemi sonucunda yapıda oluşturulan yüklü bölgeler boyunca elektronların ve boşlukların hareketi iletkenliğin artması ile sonuçlanır. Kimyasal katkılama işleminde genel olarak $AlCl_3$, $FeCl_3$, I_2 , Br_2 , AsF_5 , $MoCl_5$, $SbCl_5$ gibi dopantlar kullanılmaktadır.

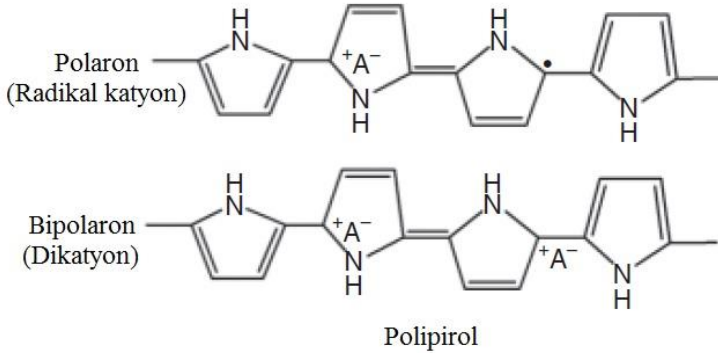
Elektrokimyasal katkılama işleminde yükseltgenme ve indirgenme uygulanan potansiyel ile sağlanır. Yükseltgenme işlemi ile yapılan katkılama p-tipi ve indirgenme ile yapılan katkılama n-tipi katkılama olarak adlandırılır.

Heteroaromatik iletken polimerin p-tipi katkılanması sonucunda yük taşıyıcılarına ait yeni enerji düzeyleri oluşur (Şekil 2.3). Polimer yapısından elektron koparılması ile radikal kation oluşur, oluşan bu radikal kation polaron olarak isimlendirilir. İkinci bir elektronun polaronun koparılması ile ise dikasyon oluşur, oluşan bu dikasyona ise bipolaron adı verilir (Şekil 2.4). Polimerin nötral halde bulundurduğu yük taşıyıcısı ise soliton olarak adlandırılır (Patil vd 1988, Bredas ve Street).

Polimerlerde elektronik yükün hareketi, kristal yapıda zincir üzerinde, kristal yapıda zincirden zincire ve amorf bölgede zincirden zincire olmak üzere üç farklı şekilde olmaktadır. Bu olay atlama (hopping) olarak adlandırılır ve polimerin yığın halinde iletkenlik göstermesini sağlar (Wang vd 1992).



Şekil 2.3. Polimerin doplanması ile bant yapısının değişimi (Kar 2013)



Şekil 2.4. Polipirol'ün doplanması sonucu polaron ve bipolaron oluşumları

2.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezinde yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri tercih edilse de, fotokimyasal polimerizasyon, plazma polimerizasyonu, yoğun emülsiyon polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu ve piroliz teknikleri ile de iletken polimerlerin sentezi mümkündür (Kumar ve Sharma 1998).

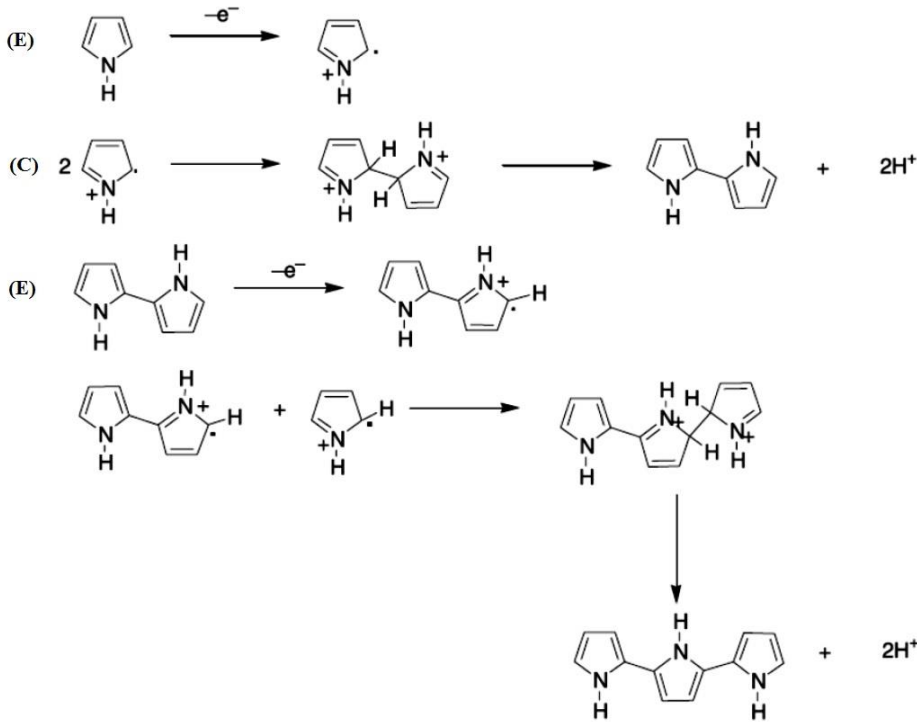
Kimyasal polimerizasyon yönteminde monomerin çözünebildiği uygun bir çözücü, yükseltgeme veya indirgeme ajanı ve gerekli durumlarda katalizör kullanmak yeterlidir. Kimyasal polimerizasyon, monomerin radikal katyon oluşturması, oluşan bu radikal katyonların birleşerek dikatyon oluşturması ve bu süreçlerin tekrarlanması ile polimerin elde edilmesi esasına dayanır. Kimyasal polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre en büyük avantajı çok miktarda polimer sentezlenebilmesidir (Kumar ve Sharma 1998).

2.4.1. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, elektrot yüzeyinde homojen polimer filmlerinin elde edilmesine olanak tanıyan, kullanılan elektrot türüne bağlı olarak polimerin anında optik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesini sağlayan basit ve temel bir yöntemdir. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminin diğer yöntemlere göre en önemli avantajları, elde edilen ürünün saflığı ve polimer film kalınlığının istenilen şekilde ayarlanabilmesidir.

Elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal hücre içerisinde bulunan monomer, çözücü ve destek elektrolit çözeltisine dışarıdan elektriksel alan uygulanması ile polimerizasyonun gerçekleşmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal polimerizasyonda genel olarak, çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşan üç elektrot sistemi kullanılır. Polimerin sentezi sabit akım (galvanostatik), sabit potansiyel (potansiyostatik) veya dönüşümlü voltametri (potansiyodinamik) yolları kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilebilir.

İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması üç basamak ile açıklanmaktadır. Birinci basamak nötral monomerin uygulanan potansiyel sonucu yükseltgenmesi ile birlikte radikal katyon oluşumunu içeren elektrokimyasal (E) süreci içerir. İkinci basamak ise birinci basamak sonucu oluşan radikal katyonun nötral monomer ya da başka bir radikal katyon ile birleşmesi sonucunda dimer oluşumunu içeren kimyasal (C) süreci içerir. Üçüncü basamak ise bir önceki basamakta oluşan nötral dimerin elektrokimyasal (E) olarak yükseltgenmesi sonucu dimer radikal katyonunun oluşumunu içeren süreçtir. Elektrokimyasal polimerizasyon süreci elektroaktif polimer filmin elektrot yüzeyinde birikerek yukarıda anlatılan ECE süreçlerin devamına dayanmaktadır (Roncali 1992). Şekil 2.5'te elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması için bir örnek içermektedir.



Şekil 2.5. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (ECE) (Camurlu 2014)

2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerin elektronik ve optik özellikleri, kendilerini oluşturan monomer birimlerine, yapının içerdiği süstitüentlere ve konjugasyon derecesine bağlıdır. Polimer zincirinin kolayca modifiye edilebilmesi, istenilen özelliklere sahip malzemelerin eldesine olanak sağlamaktadır ve bu durum iletken polimerleri rakiplerine göre üstün kılmaktadır.

Elektrik, elektronik ve manyetik özelliklerinin yanında kolay işlenebilirlik özellikleri ile iletken polimerler metallerin kullanıldığı alanlarda kullanım alanları bulurlar. İletken polimerler kullanılarak üretilen elektrokromik malzemeler mekanik özellikleri ve işlenebilirlikleri ile bazı inorganik rakiplerine üstünlük sağlamaktadırlar.

Politiyofen ve türevleri, kolayca polimerleşebilmeleri, kararlılıkları ve elektronca zengin olmaları gibi özellikleri ile optik cihazlar, akıllı camlar, sensörler, güneş pilleri ve transistörler gibi pek çok uygulama alanında kullanılmışlardır (Roncali 1992, Lövenich 2014). Polipiroller ise sensörler, kapasitörler ve elektrokromik cihazlar gibi alanlarda kullanılmışlardır (Camurlu 2014). Polifloren türevleri ise yüksek termal kararlılık ve yüksek kuantum verimlilikleri ile ışık saçan diyotlar ve güneş pilleri gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Liu vd 2002, Na vd 2009).

2.6. Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokimyasal reaksiyonlar (indirgenme-yükseltgenme) ile malzemenin optik özelliklerinde gözlenen tersinir değişim olarak tanımlanır. Genel

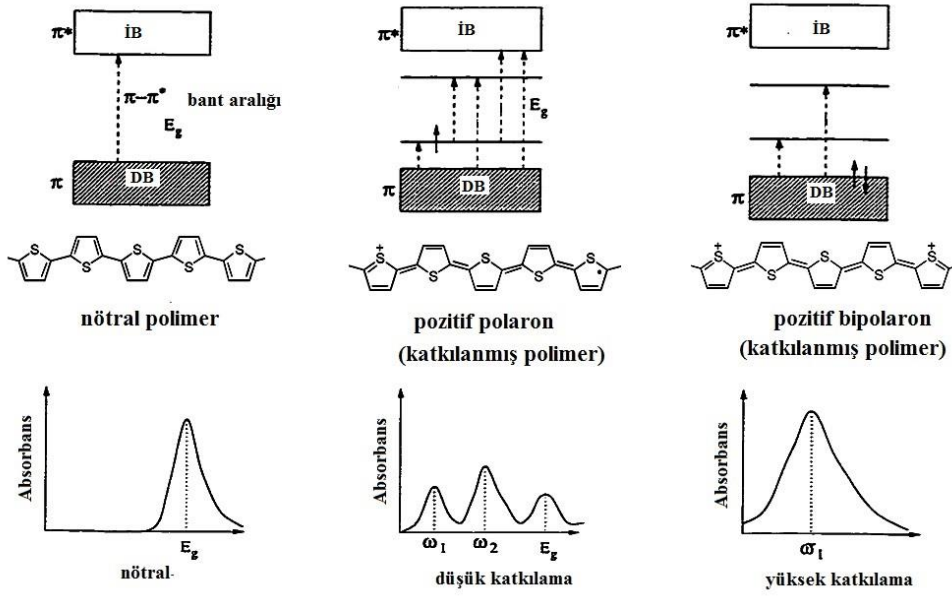
olarak bir malzeme indirgenme-yükseltgenme ile saydam halden renkli hale ya da bir renkten başka bir renge geçiş gösteriyorsa bu malzeme elektrokromik olarak tanımlanır (Somoni ve Radhakrishnan 2002). Uygulanan potansiyelin değiştirilmesi ile birden çok renk sergileyen malzemelere ise multikromik malzemeler denir. Elektrokromik malzemeler günümüzde, akıllı camlar, dikiz aynaları, bilgi görüntüleme ve saklama alanlarında kullanılmaktadır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda yalnızca görünür bölgede değil, yakın infrared ve mikrodalga bölgelerinde aktivite gösteren elektrokromik malzemeler keşfedilmiş ve bu malzemeler kamuflaj uygulamaları, güneş panelleri ve fiber optik sistemlerde uygulama alanları bulmuşlardır.

2.6.1. İletken polimerlerde elektrokromizm

İletken polimerler, düşük maliyetleri, hafif olmaları, yüksek işlenebilirlikleri, farklı renk göstermeleri ve yüksek optik kontrastları ile diğer elektrokromik rakiplerine üstünlük sağlamaktadırlar. Ayrıca, iletken polimerler UV dayanımları ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilme özellikleri ile de uygulamalarda öncelikli tercih edilmektedirler.

İletken polimerlerde optik özelliklerin değişimi katkılama işlemi ile gerçekleştirilir. Polimerin nötral durumdaki rengini bant aralığı belirler; çünkü nötral haldeki bir polimerde yalnızca değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektronik geçişler bulunur. Polimerin katkılanması sonucunda bant aralığında yük taşıyıcılarına (polaron ve bipolaron) ait yeni bant oluşumları gerçekleşir. Oluşan bu yeni bant yapısı yeni elektronik geçişleri ile birlikte malzemenin farklı dalga boylarında soğurma yapmasına ve elektrokromik özellik göstermesine neden olur. Şekil 2.6 katkılama işlemi ile malzemenin bant yapısında gerçekleşen geçişleri ve soğurma davranışlarındaki değişimleri göstermektedir.

İletken polimerlerde bant aralığının kontrolü ile istenilen özelliklerde polimer elde etmek mümkündür (Roncali 2007). Monomer yapısına süstitüe edilen gruplar, polimerin ana zincir yapısı ve konjugasyon derecesinin değiştirilmesi sonucunda polimerin bant aralığı istenilen özelliklerde ayarlanabilmektedir. Bant aralığını etkileyen faktörler, düzlemsellikten sapma (E^0), bağ alternasyonu (E^{Ar}), aromatik rezonans enerjisi (E^{Res}), zincirler arası etkileşimler (E^{Int}) ve süstitüentlerin indüktif ve mezomerik elektronik enerjisi etkisi (E^{Sub}) olarak sıralanabilir (Roncali 1997).



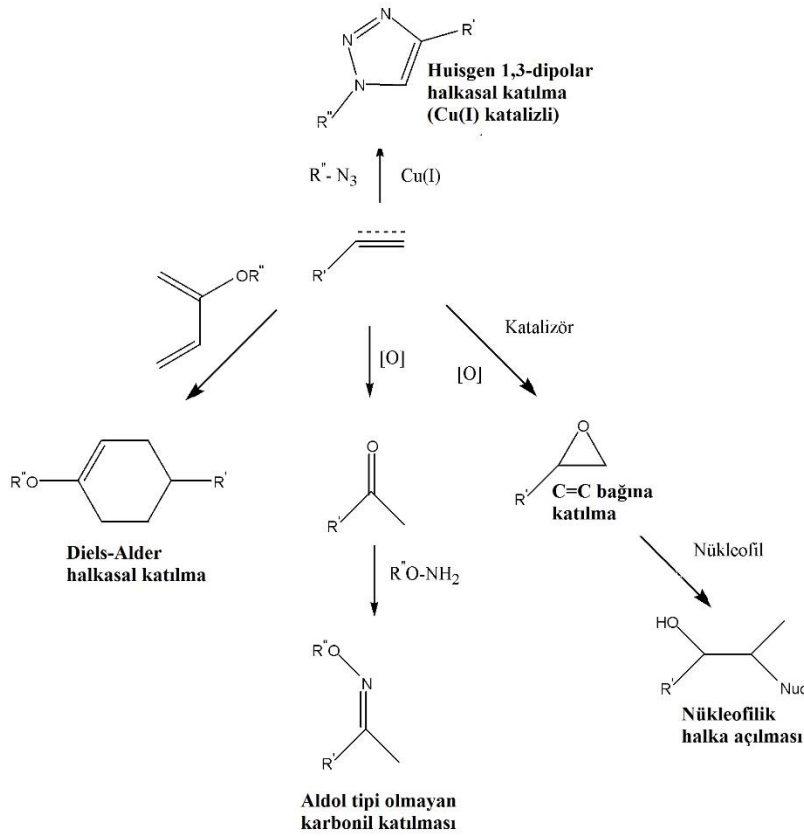
Şekil 2.6. Katkılama ile polimerin bant yapısında ve soğurma özelliklerinde meydana gelen değişimler (Çamurlu 2006)

2.7. Klık Kimyası

Klık kimyası, iki moleküler yapının sulu reaksiyon ortamı gibi ılımlı koşullar altında, çok az yan ürün oluşturarak (ya da oluşturmadan) yüksek verimle bağlanmalarını benimseyen bir yaklaşımdır (Kolb vd 2001).

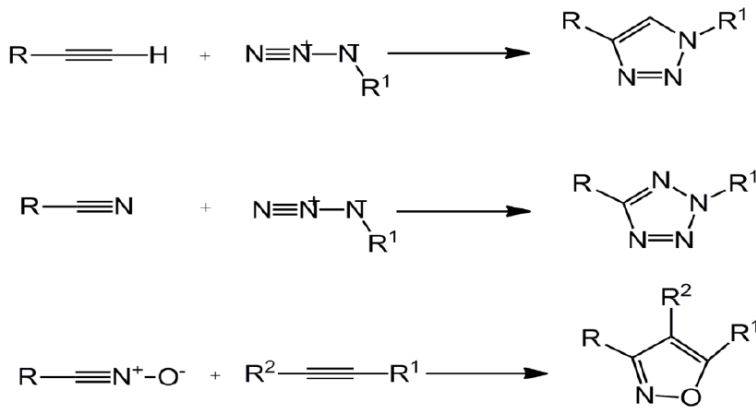
Klık kimyası, modüler, geniş uygulama alanı, yüksek verimle ürün eldesi, yan ürünün çok az ya da hiç olmaması, ürünün kolay izole edilebilmesi, yüksek seçicilik, oksijen ve suya karşı hassas olmaması, basit şartlarda reaksiyon imkanı ve kısa reaksiyon süresi gibi özellikleri ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Bugüne kadar klık reaksiyonları, halka katılmaları, nükleofilik halka açılmaları, aldol tipi olmayan karbonil kimyası ve karbon-karbon bağına katılma reaksiyonları olmak üzere dört sınıfta toplanmıştır (Moses ve Moorhouse 2007) (Şekil 2.7). Organik kimya alanında uzun yıllardır Huisgen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu olarak bilinmesine karşın (Huisgen 1963), 2001 yılında Sharpless ve grubu tarafından yapılan çalışmalar sonucunda bilim dünyasının ilgisini kazanmış ve bu alanda yapılan çalışmalar hızla artmaya başlamıştır.



Şekil 2.7. Klık kimyası sınıfına giren reaksiyonlar (Moses ve Moorhouse 2007)

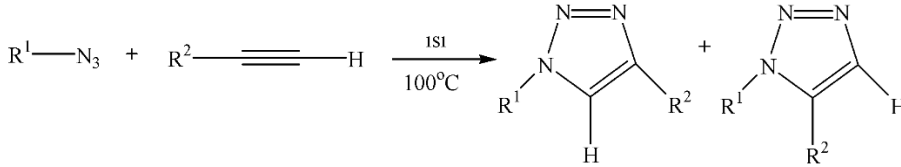
Sharpless tipi klık kimyası olarak bilinen 1,3-dipolar halkasal katılma reaksiyonu özü itibariyle iki doymamış reaktifin ekzotermik birleşme prosesidir ve bu birleşme sonucunda tetrazoller, 1,2,3-triazoller ve 1,2-oksazoller gibi beş üyeli heterosiklik yapılar oluşmaktadır (Binder ve Sachsenhofer 2007) (Şekil 2.8). Azid ve uç alkin yapılarının bir metal katalizörü varlığında etkileşerek 1,2,3-triazollerini oluşturduğu reaksiyon klık kimyası alanında en çok bilinen ve uygulanan reaksiyondur (Kolb ve Sharples 2003).



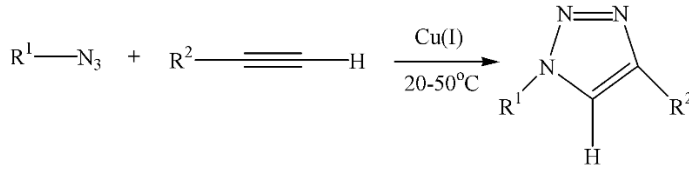
Şekil 2.8. Sharpless tipi klık reaksiyonları (Binder ve Sachsenhofer 2007)

Huisgen 1,3-dipolar halkasal katılma reaksiyonu katalizör kullanılmadan yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde, 1,4 ve 1,5-disübstitüe 1,2,3-triazol ürünlerinin karışımı elde edilmektedir. 1,4 ve 1,5-disübstitüe ürün karışımının elde edildiği bu reaksiyondaki seçicilik problemi Cu (I) katalizörünün kullanımı ile giderilmiştir. Bu reaksiyon Cu (I) varlığında gerçekleştirildiğinde yalnızca 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazoller düşük sıcaklıklarda elde edilebilmiştir (Rostovtsev vd 2002) (Şekil 2.9).

a) **Huisgen'in 1,3-dipolar Halkasal Katılma Tepkimesi**

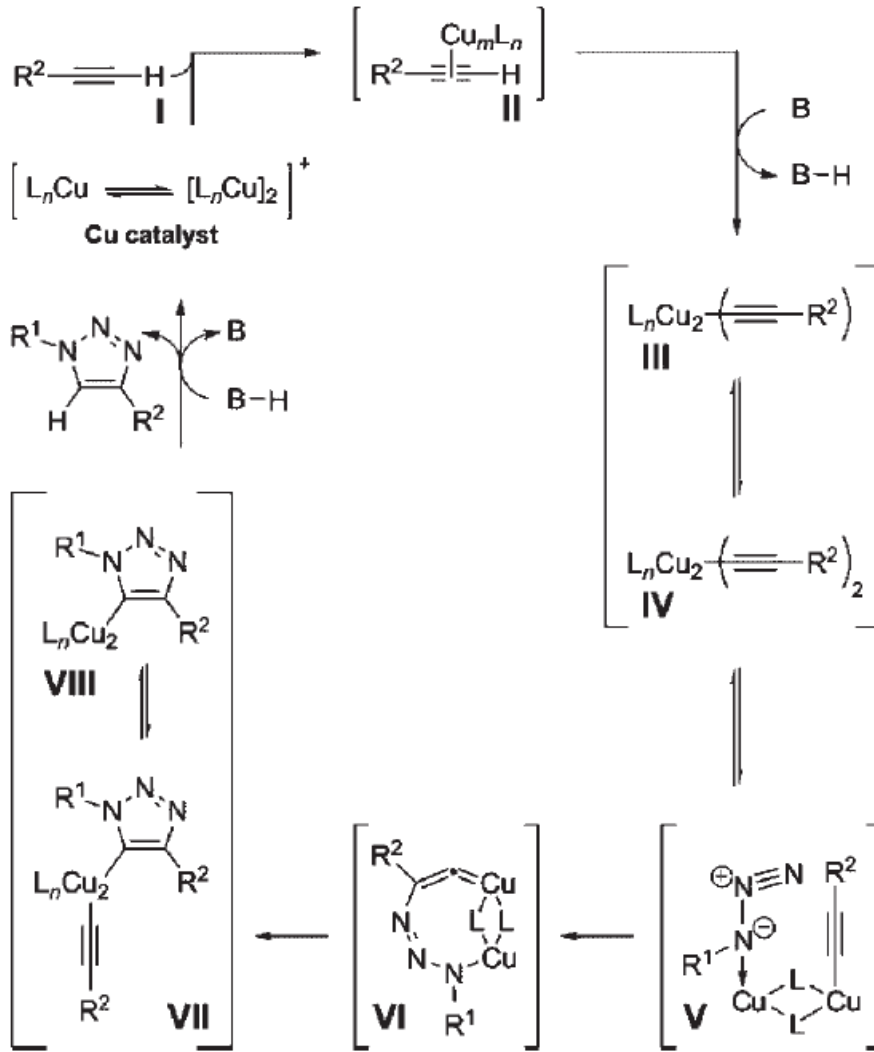


b) **Cu(I) Katalizli Azit-Alkin Halkasal Katılma Tepkimesi**



Şekil 2.9. Huisgen 1,3-dipolar halkasal katılma reaksiyonu a) katalizör kullanılmadan ve b) Cu (I) katalizörü varlığında (Topçu 2011)

Cu (I) katalizli klik reaksiyonu için ilk olarak Mendal ve grubu, daha sonra Sharpless ve grubu tarafından önerilen mekanizma Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Cu (I) ve uç alkin arasında Cu-asetilid'in oluşumu ile başlayıp azid grubunun kompleks oluşturması ile devam eden bu mekanizma triazol halkasının oluşumu ile tamamlanmaktadır (Rostovtsev vd 2002).



Şekil 2.10. Klık reaksiyonu mekanizması (Rostovtsev vd 2002).

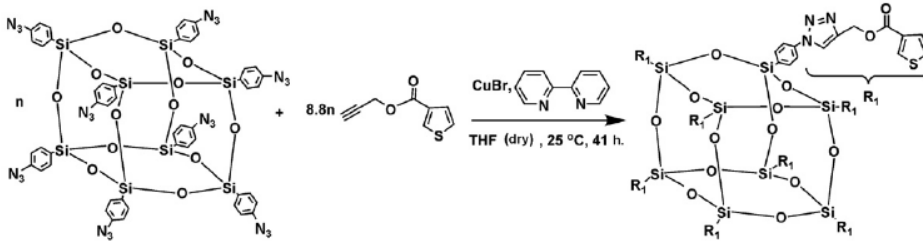
2.7.1. Klık kimyası uygulama alanları

Günümüzde klık kimyası genel olarak dendrimerlerin, kaliksarenlerin ve organik 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazollerin sentezinde, biyomoleküllerin, nanopartiküllerin, C_{60} ve karbon nanotüp modifikasyonunda aktif olarak kullanılmaktadır (Binder ve Sachsenhofer 2007, 2008). Son yıllarda ise klık kimyası konjüge polimerlerin sentezinde kullanılmaya başlamıştır (Qin vd 2010, Li vd 2012).

2.7.2. İletken polimerlerde klık kimyası

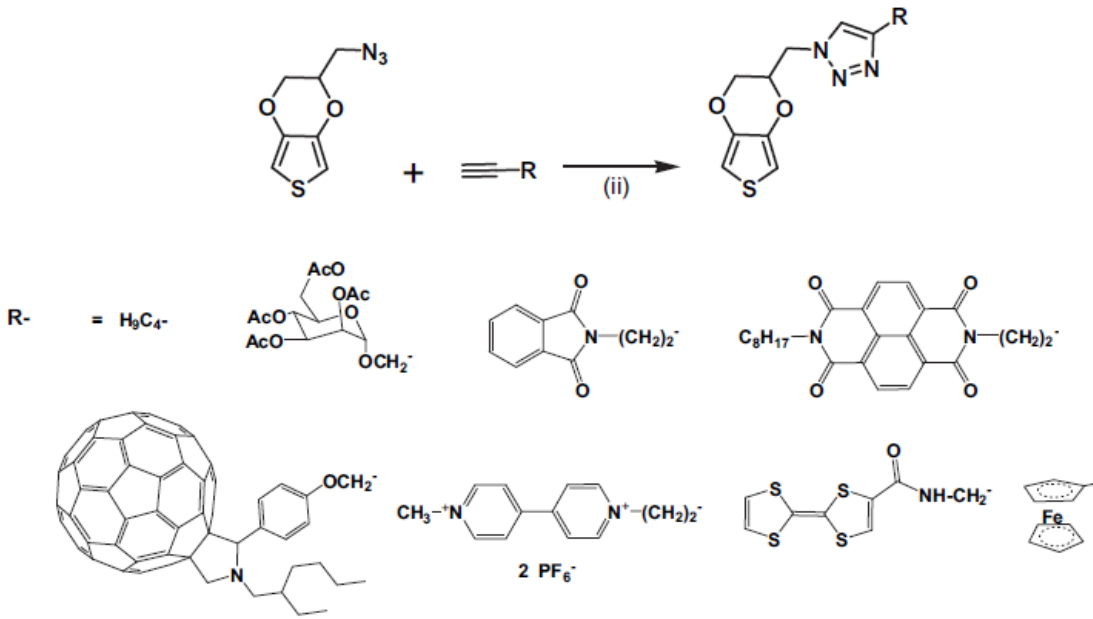
Klık kimyası genel olarak iletken polimerlerin doğrudan polimerizasyonunda ve monomerlerin çeşitli gruplar ile fonksiyonlandırılmasında kullanılmıştır. Literatürde klık kimyasını içeren iletken polimer çalışmaları genel olarak tiyofen türevleri ile gerçekleştirilmiştir. Klık kimyasının monomer fonksiyonlandırma örneklerinden olan 2008 yılında gerçekleştirilmiş bir çalışmada okta(tiyofenfenil)silseskionokzan yapısı klık kimyası vasıtasıyla sentezlenmiş ve elde edilen yapı pirol ile elektrokimyasal yöntem ile

kopolimerleştirilerek elektrokromik özellikleri değerlendirilmiştir (Ak vd 2008) (Şekil 2.11).



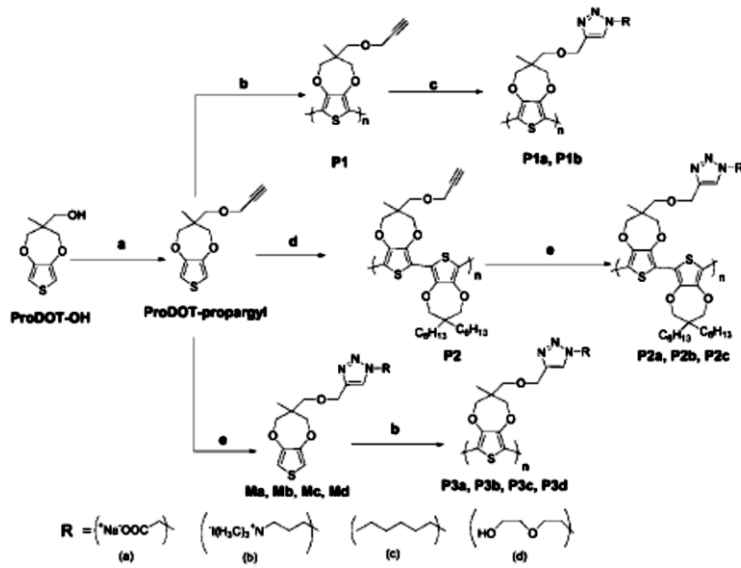
Şekil 2.11. Tiyofen tabanlı monomerin klik kimyası ile sentezi (Ak vd 2008)

İletken polimer alanında sıklıkla kullanılan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) içeren başka bir çalışmada ise azid fonksiyonlu kliklenebilir EDOT türevi sentezlenmiş ve çeşitli fonksiyonel gruplarla klik kimyası vasıtasıyla fonksiyonlandırılarak elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir (Bu vd 2011) (Şekil 2.12).



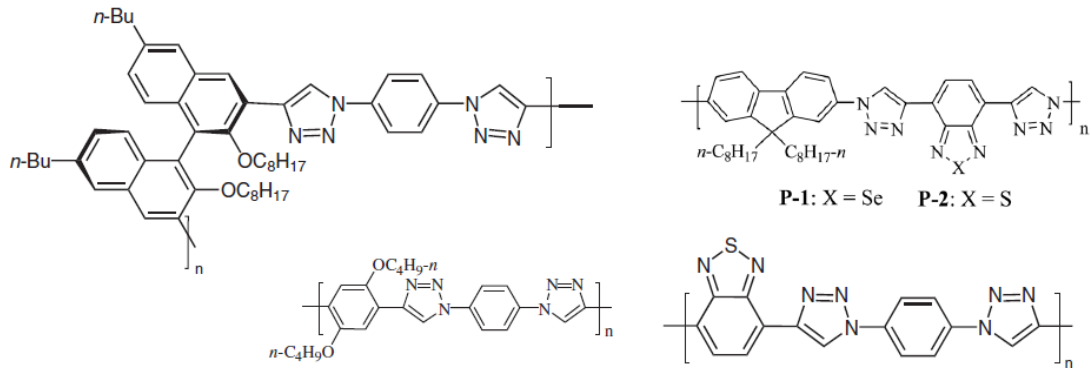
Şekil 2.12. EDOT'un klik kimyası ile fonksiyonlandırılması (Bu vd 2011)

2009 yılında yapılan başka bir çalışmada ise çeşitli alkil gruplarının 3,4-propilendioksitiyofen yapısına klik kimyası ile süstitüsüyonu gerçekleştirilmiş ve çalışma sonucunda klik kimyası kullanılarak polimerin çözünürlüğünün artırılabilirdiği gözlemlenmiştir (Sinha vd 2009) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. 3,4-propilendioksitiyofen yapısına klik kimyası ile alkil gruplarının süstitüsü (Sinha vd 2009)

Son dönemlerde klik kimyası üzerine yapılan yoğun çalışmalar triazol biriminin işlevsel özelliklerini ortaya çıkarmış ve triazol biriminin bir metal bağlayıcı ligand olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Bu sebeple triazol birimi içeren klik polimerlerin sentezi ve ağır metal iyonlarının tespiti üzerine çalışmalar yapılmıştır. Literatür incelendiğinde klik polimerizasyonu ile ılımlı koşullar altında konjuge polimerlerin sentezlenebildiğini ve elde edilen klik polimerlerin çok düşük konsantrasyonlarda kullanılmaları halinde bile etkili bir şekilde metal iyonlarının tespitinde kullanılabildikleri görülmüştür (Qin vd 2010, Li vd 2012). Şekil 2.14'te ağır metal iyon tayininde kullanılan bazı klik polimerler verilmektedir.



Şekil 2.14. Klik kimyası ile sentezlenmiş bazı konjuge polimerler

2.8. 2,5-ditiyenilpirol (SNS) Türevleri

Politiyofen ve polipirol türevlerinin ilgi çekici özelliklerinden dolayı hem tiyofen hem de pirol grubunu içeren iletken polimerlerin sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu koşulu sağlamak için, bahsi geçen monomerleri içeren karışımdan kopolimer üretimi,

pirol, bitiyofen ya da α -tertiyofen içeren karışımdan kopolimer üretimi ve monomer yapısında iki heterosiklik halkayı da bulunduran monomer sentezi olmak üzere üç farklı yol denenmiştir (Abashev vd 2011).

Bahsi geçen kopolimerizasyon yöntemlerinde yalnızca kimyasal oksidasyon uygulandığında eşit sayıda tiyofen ve pirol içeren polimer elde etmek mümkündür. Elektrokimyasal polimerizasyonda ise tiyofen ve pirol'ün yükseltgenme potansiyelleri arasındaki büyük fark, eş sayıda tiyofen ve pirol içeren polimer eldesini imkansız kılmaktadır. Bu durumun çözümü için başlangıçtaki monomer derişimlerinin ve polimerizasyon potansiyellerinin değişimi üzerine çalışmalar yapılmış olsa da beklenti karşılanamamıştır (Kuwabata vd 1988).

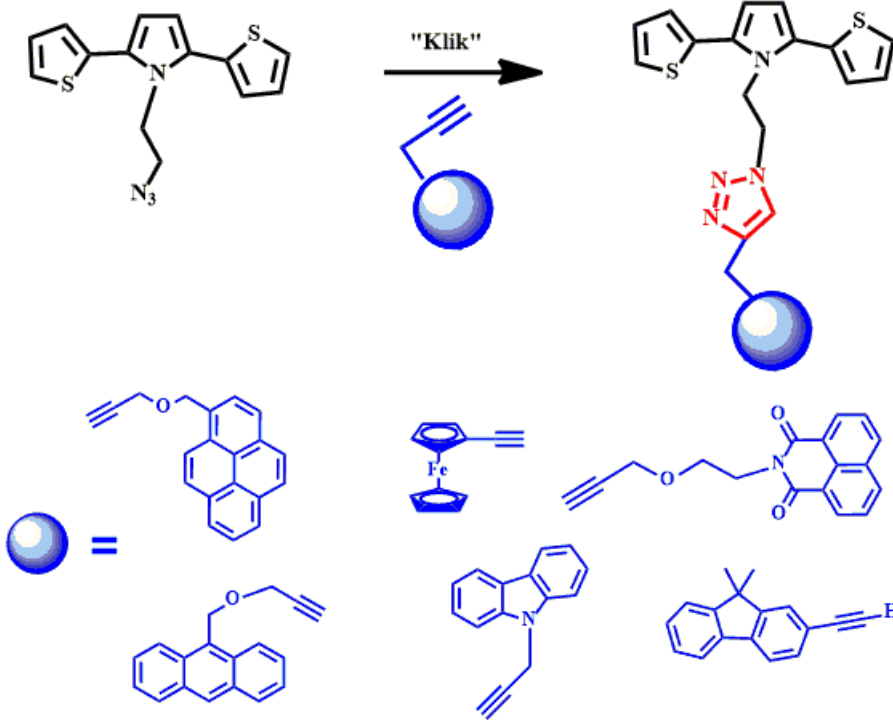
Hem tiyofen hem de pirol içeren monomerlerin sentezi ve bunların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak polimerizasyonunu halen aktif olarak uygulanmaktadır. Bu kapsamda ilk olarak 1986 yılında 2-(2-tiyenil)pirol monomeri sentezlenmiş ve polimerleştirilmiştir. Polimerizasyon sonucu elde edilen filmin bisülfat anyonu ile doplanmış haldeki iletkenliği 3,3 S/cm olarak ölçülmüştür (Naitoh vd 1987). Organik iletken polimerlerin gelişiminde gelecek vaat eden üçlü heterosiklik yapıların sentezi ilk kez 1987 yılında Ferraris ve grubu tarafından yapılmıştır (Ferraris ve Skiles 1987). Organik konjuge polimerlerin iletkenliği polimerin konjugasyon derecesine güçlü bir şekilde bağlı olduğundan, polimer üretiminde başlangıç monomerinin konfigürasyonunu bilmek son derece önemlidir. Araştırmacılar tarafından yürütölen çalışmalarda sübtitöe olan ve olmayan 2,5-di(2-tiyenil)pirol (SNS) yapıları sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir (Ferraris ve Hanlon 1989, Ferraris vd 1989). SNS türevleri düşük oksidasyon potansiyelleri, mükemmel elektriksel ve optik özellikleri ve kolay şartlarda polimerleşebilmeleri (hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemler ile) gibi özellikleri ile araştırmacıların ilgi odağı olmuş ve halen olmaktadır.

SNS türevleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu pirol ünitesi üzerinden çeşitli grupların sübtitösyonunu içermektedir. şekil 2.15 bugüne kadar sentezlenmiş bazı SNS türevlerini içermektedir. SNS türevleri üzerine yapılan çalışmalar yapının elektrokromik cihazlar (Camurlu ve Gültekin 2012) , güneş pilleri (Dhanabalan vd 2001) ve biyosensör (Tuncgil vd 2010) uygulamalarında kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

çalışmada kliklenebilir SNS-N₃ elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilerek elde edilen polimerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca klik kimyasının avantajlarından biri olan polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma (post polimerizasyon) çalışması ITO elektrot üzerinde olan P(SNS-N₃) ve etinilferrosen kullanılarak değerlendirilmiştir (Camurlu ve Karagoren 2013a).

Camurlu ve grubu daha sonraki yıllarda bahsi geçen kliklenebilir SNS-N₃ yapısına alkin fonksiyonlu naftalenimid yapısını klik kimyası vasıtasıyla süstitüe ederek literatürde ilk kez n-tipi katkılanabilen PSNS türevini elde etmişlerdir. Bahsi geçen çalışmada ayrıca bu monomerin EDOT ile kopolimerizasyonu, polimerizasyon koşullarının ve monomer-komonomer oranının değiştirilmesi ile 16 farklı kopolimer sentezlenmiş ve elektrokimyasal ve optik özellikleri değerlendirilmiştir (Camurlu ve Karagoren 2013b).

Ayrıca SNS yapısına klik kimyası vasıtasıyla ferrosen (Bicil vd 2013), piren (Guven vd 2015), antrasen (Guven ve Camurlu 2015a), floren ve karbazol (Guven ve Camurlu 2015b) yapıları süstitüe edilmiş ve ilgili monomerlerin elektrokimyasal homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonu ile çok sayıda polimer sentezlenmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Klik kimyası ile fonksiyonlandırılmış SNS türevleri

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Monomerlerin sentez aşamalarında karbazol (Sigma-Aldrich), sodyum metali (Merck), 1,4-diokzan (Merck), propargil bromür (Fluka), 2-bromo-9,9-dimetil floren (Sigma-Aldrich), trimetilsilil asetilen (TMSA) (Alfa Aesar), bis(trifenilfosfin)paladyum (II)diklorür ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (Sigma-Aldrich), bakır (I) iyodür (CuI) (Sigma-Aldrich), trietilamin (TEA) (Sigma-Aldrich), potasyum hidroksit (KOH) (Tekkim), 9-antrasenmetanol (Alfa Aesar), n-butil lityum (n-BuLi) (Alfa Aesar), alüminyum klorür (AlCl_3) (Merck), tiyofen (Aldrich), süksinil klorür (Aldrich), hidroklorik asit (HCl) (Merck), propiyonik asit (Carlo Erba), etanolamin (Sigma-Aldrich), 4-dimetilaminopiridin (DMAP) (Aldrich), p-toluensülfonil klorür (TsCl) (Sigma-Aldrich), sodyum azid (NaN_3) (Merck), bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar), sodyum askorbat (Alfa Aesar), sodyum sülfat (NaSO_4) (Tekkim), magnezyum sülfat (MgSO_4) (Tekkim), sodyum bikarbonat (NaHCO_3) (Tekkim), sodyum klorür (NaCl) (Tekkim), diklorometan (DCM) (Merck), hekzan (Merck), etil asetat (Merck), tetrahidrofuran (THF) (Sigma-Aldrich), metanol (Merck), dietileter (Sigma-Aldrich), toluen (Sigma-Aldrich) ve N,N-dimetilformamid (DMF) (Sigma-Aldrich) saflaştırılmadan kullanıldı.

Susuz DCM hazırlama işleminde moleküler elek (Molecular Sieves 5A) (Fluka) kullanıldı.

Reaksiyon takipleri ince tabaka kromatografisi (TLC Merck Silika Gel 60 F₂₅₄ alüminyum plaka) ile, saflaştırma işlemleri kolon kromatografisi (Merck Silika Gel 60 0,040-0,063 mm) ile yapıldı.

Elektrokimya çalışmalarında asetonitril (ACN) (Sigma-Aldrich), lityum perklorat (LiClO_4) (Alfa Aesar), tertrabütillamonyum perklorat (TBAP), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) (Aldrich) kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

NMR spektrumları, Bruker Avance Spektrometre (^1H NMR; 300 MHz ve ^{13}C NMR; 75 MHz), Bruker Spektrospin Avance DPX-400 Spektrometre (^1H NMR; 400 MHz ve ^{13}C NMR; 100 MHz) ve Varian Inova 500 Spektrometre (^1H NMR; 500 MHz ve ^{13}C NMR; 250 MHz) cihazları ve tetrametilsilan (TMS) iç standardı kullanılarak alındı. MS spektrumları, Finnigan MAT 95 Spektrometre cihazı kullanılarak tespit edildi. Floresans spektrumları, Varian Carry Eclipse Spektrofotometre cihazı kullanılarak alındı. İvium stat potentiostat/galvanostat cihazı, polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile sentezi, tarama hızı, dönüşümlü voltametri, spektroeletrokimya ve kinetik çalışmalarında kullanıldı. UV-Vis, spektroeletrokimya ve kinetik çalışmalarının spektrumları Thermo Evolution Array UV-Visible Spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edildi. Kolorimetrik ölçümler, Minolta CS-100A Chroma Meter cihazı ile gerçekleştirildi. Polimerin yüzey morfolojisini belirlemek üzere Atomik Kuvvet

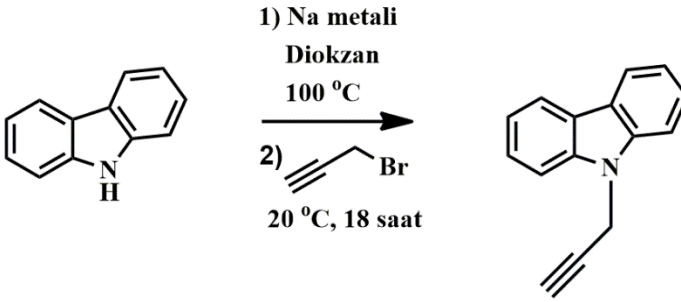
Mikroskopy (AFM) görüntülemesi, ezAFM Nanomagnetics Instruments cihazı kullanılarak tapping mode'da ve laboratuvar koşullarında gerçekleştirildi. Ayrıca, bazı polimerlerin yüzey morfolojisini belirlemek üzere Zeiss LEO 1430 markalı Taramalı Elektron Mikroskopy (SEM) kullanılarak SEM görüntüleri alındı.

3.2. Metot

3.2.1. Alkin fonksiyonlu floresan grupların sentezi

3.2.1.1. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol sentezi (Karbazol-Alk)

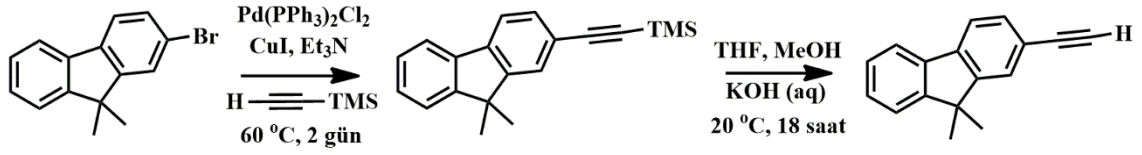
4,175 g, 25 mmol karbazol ve 0,575 g, 25 mmol Na metali 20 ml diokzan içerisinde Na metali tamamen eriyene kadar reflaks edildi. Daha sonra çözeltiye 3,38 ml, 39 mmol propargil bromür ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına getirilerek 18 saat karıştırıldı ve ardından karışıma su eklenerek diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz NaSO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve ham madde kolon kromatografisi(10/1, hekzan/etil asetat) ile saflaştırıldı. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol %76 verimle elde edildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol sentezi

3.2.1.2. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren sentezi (Floren-Alk)

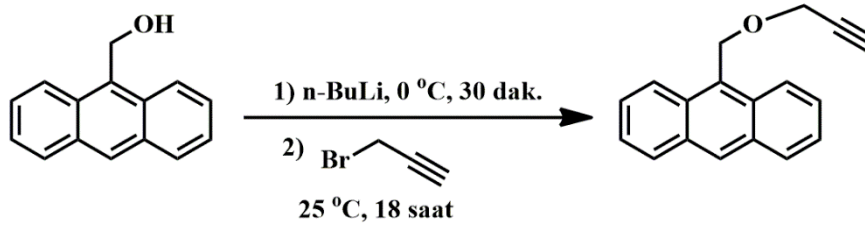
1,42 g, 5,20 mmol 2-bromo-9,9-dimetil floren, 0,77 g, 7,8 mmol trimetilsilil asetilen, 73 mg 0,10 mmol bis(trifenilfosfin)paladyum(II) diklorür, 50 mg, 0,26 mmol bakır(I) iyodür ve trietilamin vida kapaklı pyrex şişe içerisine konuldu. Karışım azot gazı ile 1-2 dakika degaz edildi ve 60 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün kolon kromatografisi (hekzan) ile saflaştırıldı ve trimetilsilil etinil sübstitüe floren %84 (1,27 g) verimle elde edildi. 1,27 g, 4,37 mmol trimetilsilil etinil floren 20 ml tetrahidrofur/ 30 ml metanol çözeltisinde çözündü ve 0,50 g (1 ml su içinde) KOH eklendi. Karışım oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı ardından diklorometan ile ekstrakte edildi ve organik faz NaSO_4 ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve ham ürün kolon kromatografisi(hekzan) ile saflaştırılarak 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren %75 (0,71 g) verimle elde edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren sentezi

3.2.1.3. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen sentezi (Antrasen-Alk)

2,0 g, 9,5 mmol 9-antrasenmetanol 30 ml susuz tetrahidrofuran içinde azot atmosferi altında 0 °C sıcaklıkta çözüldü. Çözelti içerisine 4 ml, 10 mmol (2,5 M) n-bütil lityum (n-BuLi) yavaşça ilave edildi ve karışım 30 dakika boyunca karıştırıldı. daha sonra 1,66 ml, 19,2 mmol propargil bromür ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek 18 saat boyunca karıştırıldı. Sürenin sonunda karışıma 20 ml su ve 150 ml dietil eter eklendi. Organik faz NaSO₄ ile kurutuldu ve solvent vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen karışımdan ürün kolon kromatografisi (10/1 hekzan/etil asetat) ile 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen %66 (1,55 g) verimle izole edildi (Şekil 3.3).

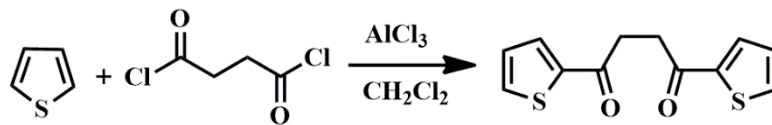


Şekil 3.3. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen sentezi

3.2.2. Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin sentezi

3.2.2.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi

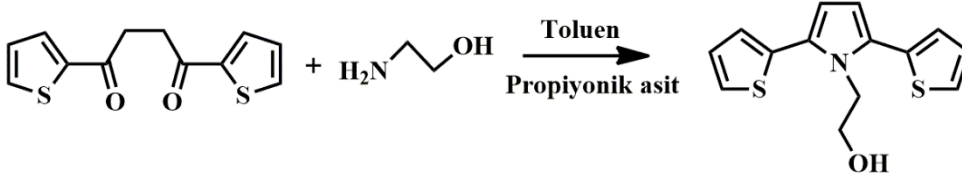
8,1 g, 60,6 mmol alüminyum klorür ve 30 ml diklorometan iki boyunlu reaksiyon balonuna konuldu ve sıcaklık 15 °C' ye ayarlandı. 5 ml, 62 mmol tiyofen, 2,75 ml, 23 mmol süksinil klorür ve 30 ml diklorometan içeren karışım reaksiyon balonuna 30 dakikada boyunca damla damla ilave edildi ve reaksiyon 4 saat boyunca 15 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Sürenin sonunda reaksiyon balonundaki karışım 10 ml hidroklorik asit içeren 200 ml buzlu suya yavaş yavaş eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışım doygun sodyum bikarbonat ve doygun sodyum klorür çözeltileriyle yıkandı. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutuldu ve solvent vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (5/1, DCM/Hekzan) ile saflaştırıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi

3.2.2.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi

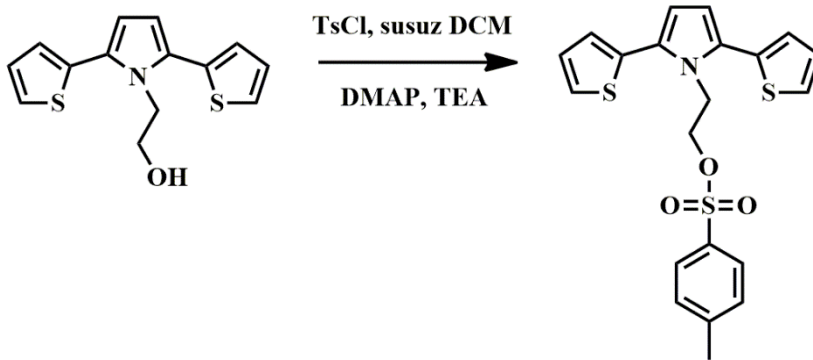
Buz banyosu içerisindeki üç boyunlu reaksiyon balonuna 35 ml toluen ve 0,5 ml propiyonik asit ilave edildi. Bir süre sonra 0,195 ml, 3,2 mmol etanol amin ve 0,5 g, 2mmol 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion reaksiyon balonuna eklendi ve 1 saat boyunca buz banyosunda ardından 24 saat boyunca azot atmosferi altında reflaks edildi. Reaksiyon sonunda solvent vakum altında uzaklaştırıldı ve ham ürün kolon kromatografisi (3/1, DCM/Hekzan) ile saflaştırıldı. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol % 82,22 verimle elde edildi (Şekil 3.5) (Topçu 2011).



Şekil 3.5. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi

3.2.2.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi

1,27 g, 4,62 mmol 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol, 56,45 mg, 0,46 mmol 4-dimetilamino piridin (DMAP), 3,22 ml, 23,1 mmol trietil amin (TEA) ve 10 ml susuz diklorometan buz banyosu içerisindeki reaksiyon balonuna konuldu. 0,88 g, 4,62 mmol p-toluensülfonil klorür (TsCl) porsiyonlar halinde reaksiyon ortamına eklendi ve reaksiyon 5 saat boyunca azot atmosferinde karıştırıldı. Sürenin sonunda karışım su, NaHCO₃ ve NaCl ile yıkanan organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi (5/1, DCM/Hekzan) ile % 87,11 verimle izole edildi (Şekil 3.6) (Topçu 2011).

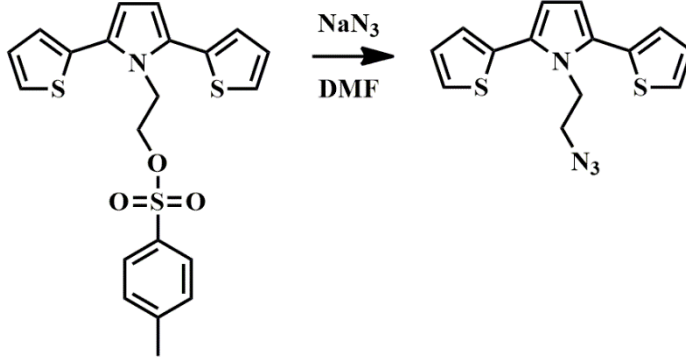


Şekil 3.6. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi

3.2.2.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi (SNS-N₃)

1,63 g, 3,79 mmol toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester 10 ml dimetilformamid (DMF) de çözündü. Daha sonra 2,46 g 37,9 mmol sodyum azid (NaN₃) reaksiyon ortamına kısımlar halinde eklendi ve reaksiyon sıcaklığı 50 °C' ye getirildi. Reaksiyon azot atmosferinde 6 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde

karışım su ve DCM ile ekstrakte edildi, organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol kolon kromatografisi (3/1, DCM/Hekzan) ile % 37,08 verimle izole edildi (Şekil 3.7) (Topçu 2011).

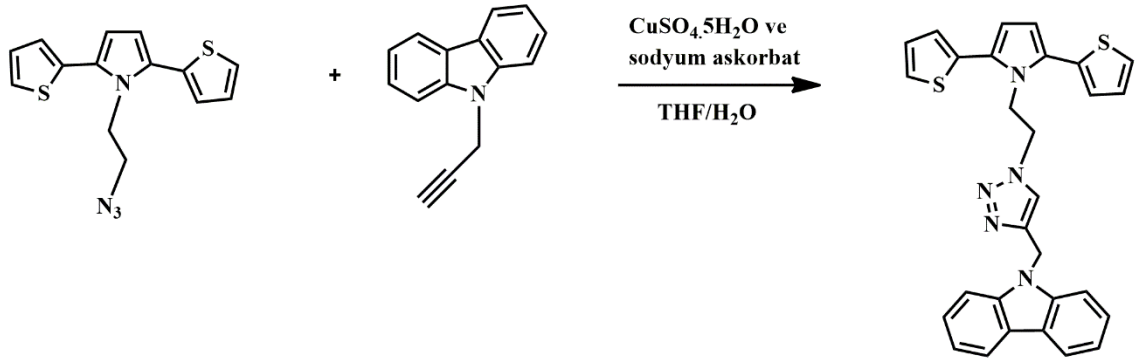


Şekil 3.7. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi

3.2.3. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı monomerlerin sentezi

3.2.3.1. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol (SNS-Karbazol) sentezi

0,15 g, 0,5 mmol SNS- N_3 ve 0,10 g, 0,5 mmol 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol 5 ml THF'da çözüldü ve ardından karışıma 5 ml saf su ilave edildi. Bir süre sonra 0,1 ml 1M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve 0,17 ml 1M sodyum askorbat çözeltileri reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Sürenin sonunda karışımdaki THF vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı DCM/su ile ekstrakte edilerek organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu. SNS-Karbazol kolon kromatografisi (5/1, DCM/Hekzan) ile 0,20 g % 80 verimle elde edildi (Şekil 3.8).

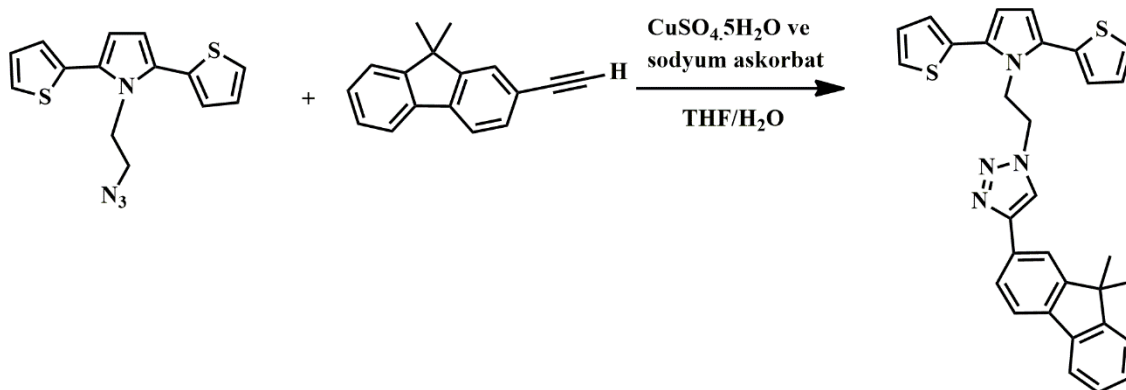


Şekil 3.8. SNS-Karbazol sentezi

3.2.3.2. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Floren) sentezi

0,15 g, 0,5 mmol SNS- N_3 ve 0,11 g, 0,5 mmol 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren 5 ml THF'da çözüldü ve ardından karışıma 5 ml saf su ilave edildi. Bir süre sonra 0,1 ml 1M

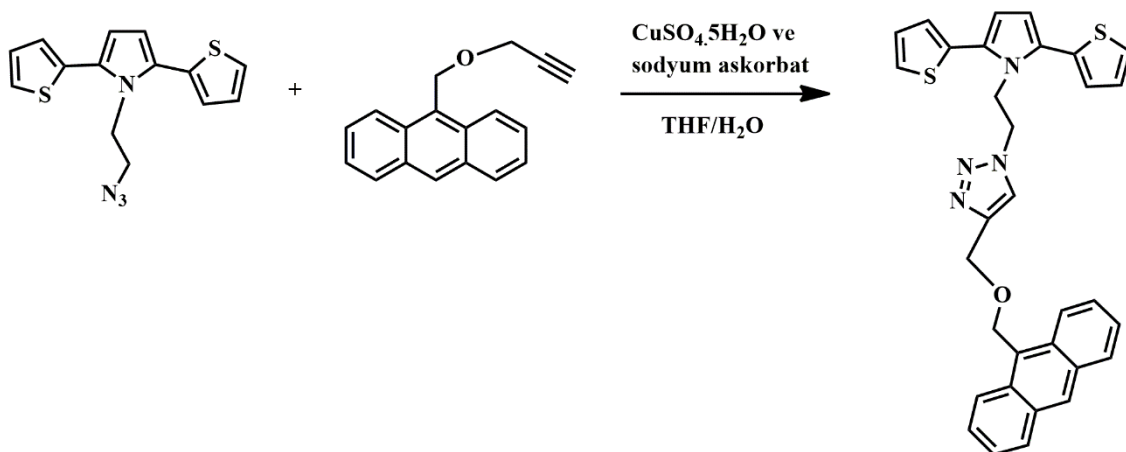
CuSO₄.5H₂O ve 0,17 ml 1M sodyum askorbat çözeltileri reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Sürenin sonunda karışımdaki THF vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı DCM/su ile ekstrakte edilerek organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. SNS-Floren kolon kromatografisi (3/1, DCM/Hekzan) ile 0,19 g % 77 verimle elde edildi (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. SNS-Floren sentezi

3.2.3.3. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Antrasen) sentezi

0,15 g, 0,5 mmol SNS-N₃ ve 0,15 g, 0,5 mmol 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen 5 ml THF'da çözüldü ve ardından karışıma 5 ml saf su ilave edildi. Bir süre sonra 0,1 ml 1M CuSO₄.5H₂O ve 0,17 ml 1M sodyum askorbat çözeltileri reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Sürenin sonunda karışımdaki THF vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı DCM/su ile ekstrakte edilerek organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. SNS-Antrasen kolon kromatografisi (3/1, Hekzan/Etil asetat) ile 0,22 g % 80 verimle elde edildi (Şekil 3.10).

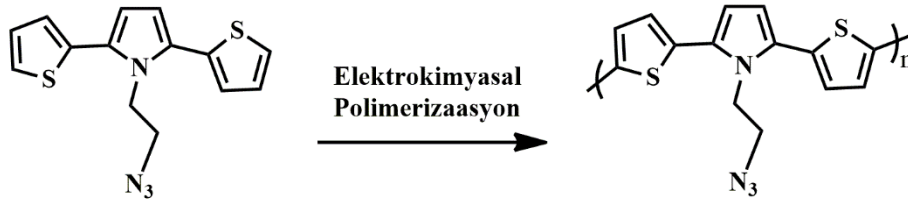


Şekil 3.10. SNS-Antrasen sentezi

3.2.4. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı iletken polimerlerin sentezi

3.2.4.1. P(SNS-N₃) homopolimerinin sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyonda üç elektrotlu elektroliz hücresi, çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış cam elektrot, karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrot kullanıldı. P(SNS-N₃), 0,01 M SNS-N₃ ve 0,1 M tertrabütülamonyum perklorat (TBAP)/asetonitril (ACN) ortamında 100 mV/s tarama hızı ile potansiyodinamik olarak ITO elektrot üzerinde sentezlendi (Şekil 3.11) (Topçu 2011).



Şekil 3.11. P(SNS-N₃) sentezi

3.2.4.2. P(SNS-N₃-EDOT) kopolimerlerinin sentezi

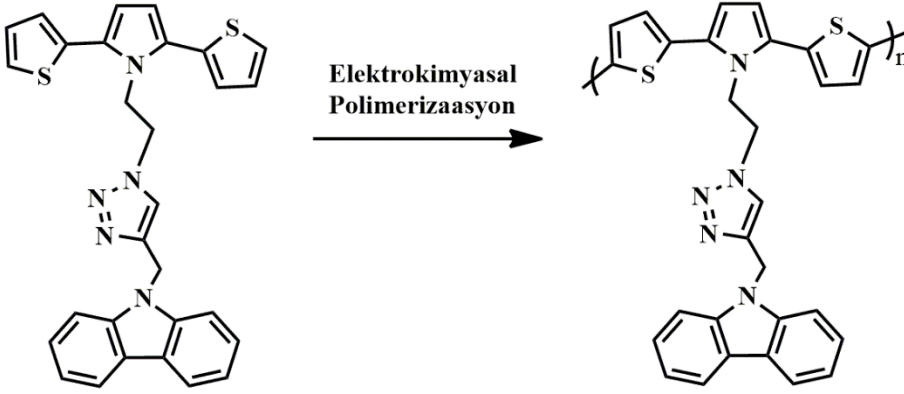
SNS-N₃ ve 3,4-etilendioksitiyofen'in (EDOT) kopolimerizasyonu 0,1 M TBAP/ACN ortamında, 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Ayrıca, kopolimerizasyon potansiyelinin polimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerine etkisini incelemek üzere sabit monomer, komonomer derişimindeki çözeltide 0,1 M TBAP/ACN ortamında 1,1 V, 1,2 V ve 1,3 V'da potansiyostatik olarak sırasıyla P(SNS-N₃-EDOT₁), P(SNS-N₃-EDOT₂) ve P(SNS-N₃-EDOT₃) kopolimerleri sentezlendi (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. P(SNS-N₃-EDOT) sentezi

3.2.4.3. P(SNS-Karbazol) homopolimerinin sentezi

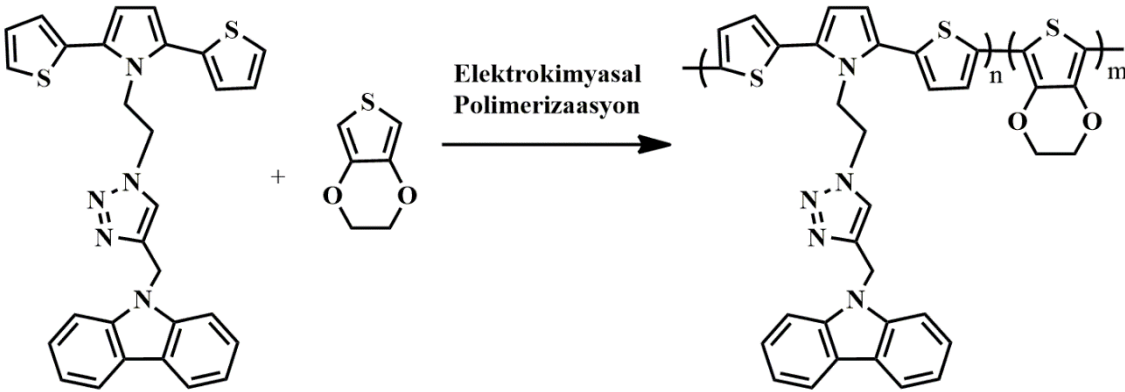
SNS-Karbazol'un iletken polimeri 0,01 M SNS-Karbazol monomeri, 0,1 M lityum perklorat (LiClO₄) destek elektroliti varlığında ACN çözeltisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sentezlendi (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. P(SNS-Karbazol) sentezi

3.2.4.4. P(SNS-Karbazol-EDOT) kopolimerinin sentezi

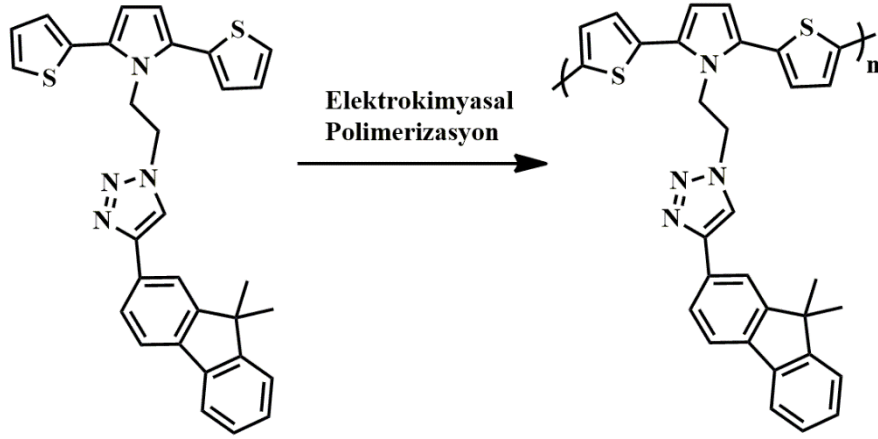
P(SNS-Karbazol-EDOT) kopolimeri 0,01 M SNS-Karbazol ve 0,005 M EDOT varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,0 V- 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak sentezlendi. Elektrokimyasal polimerizasyonda çalışma elektrodu (ÇE) olarak ITO elektrot, karşıt elektrot (KE) olarak Pt elektrot ve referans elektrot (RE) olarak Ag/Ag⁺ elektrot kullanıldı (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. P(SNS-Karbazol-EDOT) sentezi

3.2.4.5. P(SNS-Floren) homopolimerinin sentezi

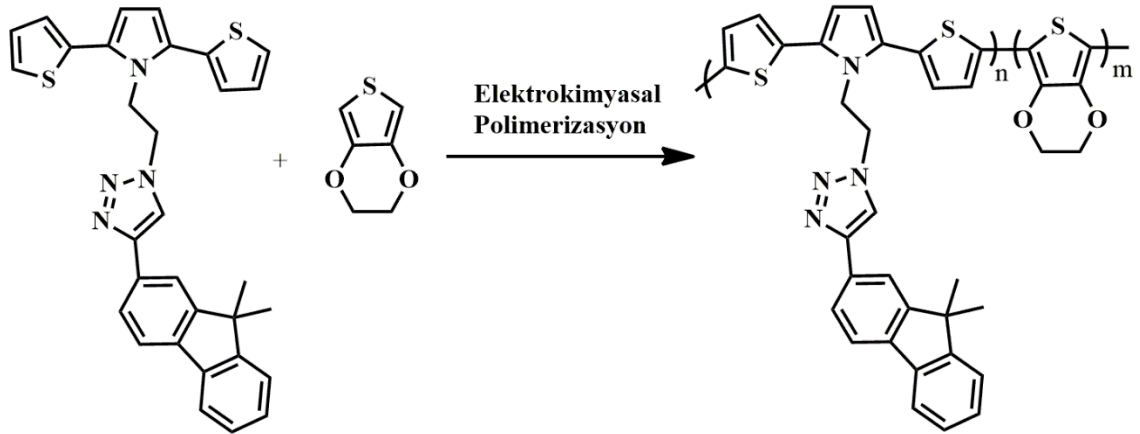
0,1 M LiClO₄/ACN ortamına 0,01 M SNS-Floren monomeri eklendi ve 0,0 V ile 1,0 V aralığında 100 mV/s tarama hızında homopolimer P(SNS-Floren) potansiyodinamik olarak ITO elektrot yüzeyine sentezlendi. Bu çalışmada ITO cam çalışma elektrodu, Pt karşıt ve Ag/Ag⁺ referans elektrotlar olarak kullanıldı (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. P(SNS-Floren) sentezi

3.2.4.6. P(SNS-Floren-EDOT) kopolimerinin sentezi

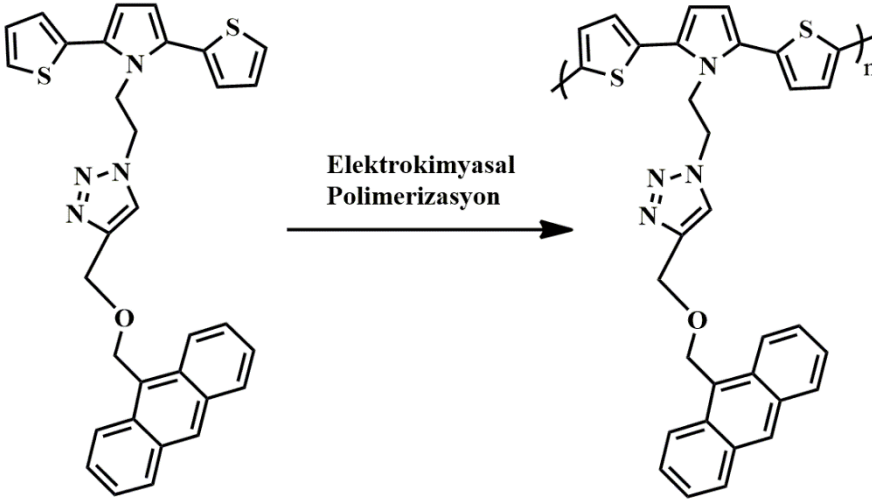
0,01 M SNS-Floren ve 0,005 M EDOT monomerleri 0,1 M LiClO₄ destek elektroliti içeren ACN çözeltilisine eklendi. Kopolimer P(SNS-Floren-EDOT) üç elektrotlu elektroliz hücresinde 0,0 V- 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polimerleştirildi (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. P(SNS-Floren-EDOT) sentezi

3.2.4.7. P(SNS-Antrasen) homopolimerinin sentezi

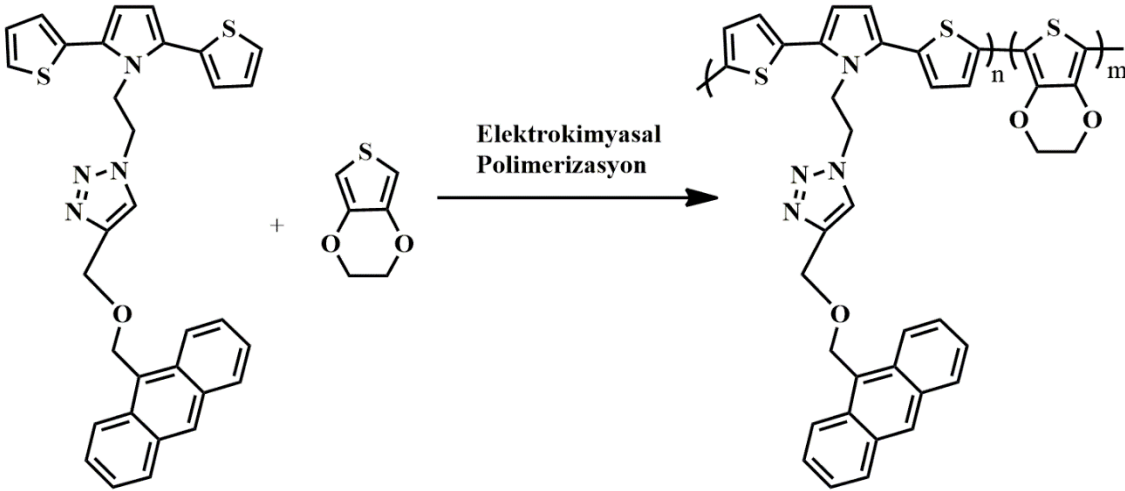
P(SNS-Antrasen)'in polimerizasyonu 0,01 M SNS-Antrasen varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,0 V- 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. P(SNS-Antrasen) sentezi

3.2.4.8. P(SNS-Antrasen-EDOT) kopolimerinin sentezi

P(SNS-Antrasen-EDOT)'un kopolimerizasyonu 0,01 M SNS-Antrasen ve 0,005 M EDOT varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,0 V- 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 3.18).



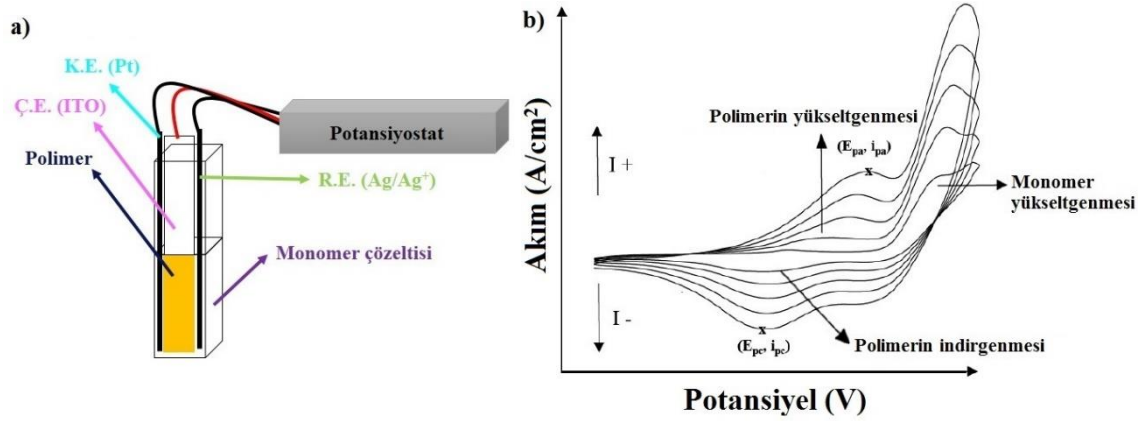
Şekil 3.18. P(SNS-Antrasen-EDOT) sentezi

3.2.5. İletken polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

3.2.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), elektroaktif türlerin redoks davranışlarını incelemek için sıklıkla kullanılan bir metottür. Bu metotta, referans elektrodu, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılır (Şekil 3.19.a). Dönüşümü voltametri tekniğinde, çalışma elektrodunun potansiyeli üçgen doğru

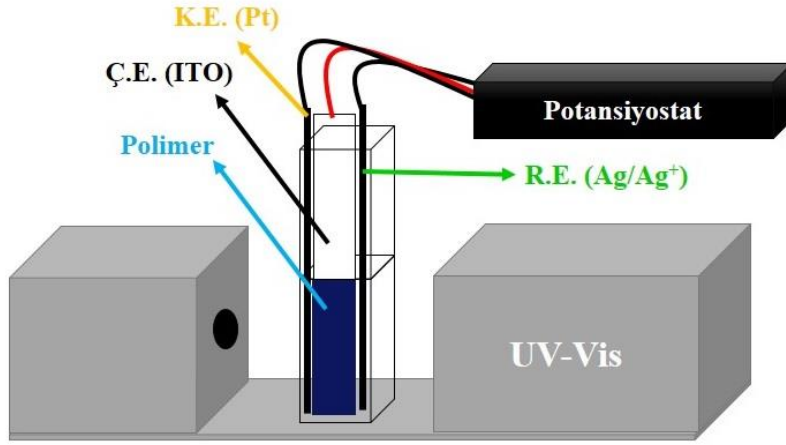
formda taranırken, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu oluşan akım potansiyele karşı kaydedilerek voltamogram elde edilir. Şekil 3.19.b’de dönüşümlü voltametri çalışması sonucu elde edilen voltamogram örneği gösterilmektedir. Tez kapsamında monomer ve polimerlerin redoks davranışlarını belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır.



Şekil 3.19. a) Dönüşümlü voltametri çalışma düzeneğinin şematik gösterimi, b) Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı (Çamurlu 2006)

3.2.5.2. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya çalışması, polimerin yükseltgenme-indirgenme sonucunda elektronik geçişlerinde oluşan değişimleri, yük taşıyıcılarının (polaron, bipolaron) oluşumu ile polimerin bant yapısındaki değişimleri, polimerin bant aralığını ve polimerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyunu belirlemek üzere yapılmaktadır. Spektroelektrokimya çalışmasında, üç elektrot sistemi ve normal bir UV küvetinin elektrokimyasal hücre olarak kullanılması ile gerçekleştirilir. Çalışma sırasında polimer kaplı elektroda uygulanan gerilim kademeli olarak artırılır ve eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumları kaydedilir. Bu tez çalışması kapsamındaki spektroelektrokimya çalışmalarında referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrot, karşıt elektrot olarak Pt elektrot, çalışma elektrodu olarak ITO elektrot, destek elektrolit olarak TBAP ve LiClO₄, çözücü olarak ACN kullanılarak -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığında çalışmalar gerçekleştirildi. Şekil 3.20’de tipik bir spektroelektrokimya çalışma düzeneğinin şematik gösterimi verilmektedir.

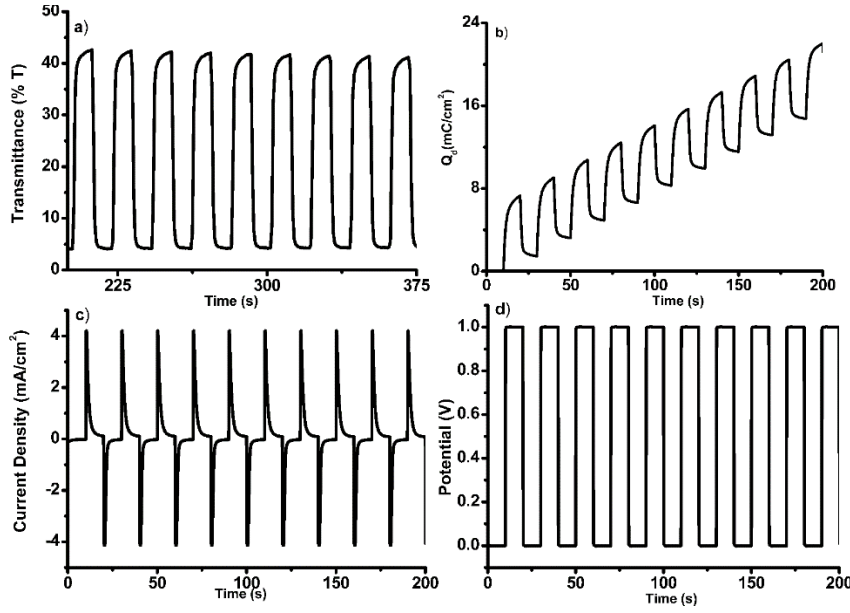


Şekil 3.20. Spektroelektrokimya çalışma düzeneğinin şematik gösterimi

3.2.5.3. Kinetik

Elektrokromik malzemelerin, elektrokromik uygulamalarda kullanılabilmesi için indirgenme-yükseltgenme işlemlerinin ve bu esnada gerçekleşen renk değişimlerinin hızlı bir şekilde olması gerekmektedir. Malzemenin uygulama alanlarında kullanılabilmesi için tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği değerlerinin bilinmesi gerekmektedir ve bu değerler kinetik çalışmaları ile elde edilebilmektedir. Kinetik çalışması kare dalga gerilim metodunun spektroskopisi ile birleştirilmesi ile gerçekleştirilir. Kinetik çalışması düzeneği spektroelektrokimya çalışması düzeneği ile birebir aynıdır, iki çalışma arasındaki fark potansiyelin uygulanma şeklidir ve absorbans yerine yüzde geçirgenlik değerinin okunmasıdır. Kinetik çalışmalarında spektroelektrokimya çalışması sonucu belirlenen gerilimler belirli zaman aralıkları (10, 5 s veya daha az) ile polimer kaplı ITO elektrota uygulanır ve eş zamanlı olarak UV-Vis spektrofotometresi ile polimerin transmittans değişimi kaydedilir. Çalışma sonucu elde edilen spektrumdan tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği değerleri hesaplanır. Bu tez kapsamında yapılan kinetik çalışmalarında Ag/Ag^+ referans elektrodu, Pt karşıt elektrodu ve ITO çalışma elektrodu kullanıldı, spektroelektrokimya çalışması ile belirlenen potansiyeller 10 saniyelik aralıklarla uygulandı ve uygun dalga boylarındaki transmittans değişimi kaydedildi. Yapılan çalışmalar sonucu optik kontrast ve tepki süresi dataları elde edilen spektrumdan okunurken, renklenme verimliliği datası aşağıdaki formül ile hesaplandı (3.1). Elektrokromik malzemeye giren ve çıkan birim yük yoğunluğu (Q/A) başına optik yoğunluktaki değişim (ΔOD) değeri malzemenin renklenme verimliliği (CE) değerini vermektedir. Şekil 3.21’de daha önce literatürde yer almış bir kinetik çalışmasına ait spektrumlar gösterilmektedir.

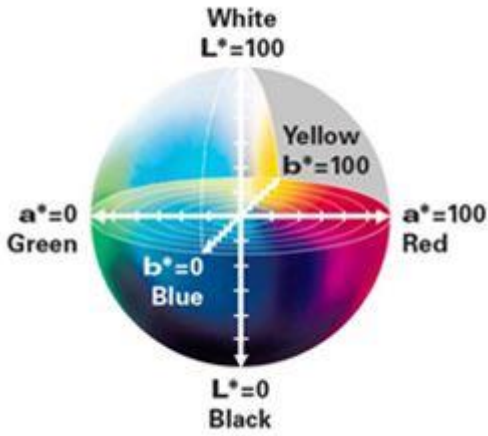
$$CE(\lambda) = \Delta OD(\lambda) / (Q/A) \quad (3.1)$$



Şekil 3.21. P(SNS-Pyrene-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamındaki kinetik çalışması a) % Transmittans (900 nm), b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel grafikleri (Güven vd 2015)

3.2.5.4. Kolorimetri

Dünyada çeşitli alanlarda (tekstil, plastik, boya, kağıt) renk kontrolü yapmak için kolorimetrik analiz sıklıkla kullanılmaktadır, elektrokromik malzemelerde de kolorimetrik analiz popüler hale gelmiştir. Kolorimetrik analiz malzemenin sergilemiş olduğu renklerin sayısal değerlerini belirlemek için kullanılır. İnsan gözünün algılayabildiği tüm renkleri kapsayan CIE $L^*a^*b^*$ sistemi renklerin sayısal değerlerini belirlemek için nicel bir ölçek oluşturur ve objektif bir sınıflandırma kriteri sağlar. CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayındaki üç boyutlu renk koordinatlarından, L^* açıklık (lightness) koordinatı, b^* kırmızı/yeşil koordinatı ve a^* sarı/mavi koordinatıdır. Şekil 3.22 CIE $L^*a^*b^*$ sistemi gösterimini içermektedir. Tez kapsamında sentezlenen elektrokromik polimerlerin sergilemiş olduğu renklerin objektif bir şekilde değerlendirilebilmesi adına kolorimetri çalışması gerçekleştirildi. Çalışmada, elde edilen polimer filmler homojen ışık ile aydınlatıldı ve çeşitli potansiyeller uygulanırken kolorimetre cihazı ile ölçümler gerçekleştirildi.



Şekil 3.22. CIE L*a*b* renk uzayı

CIE L*a*b* sisteminde toplam renk farkı değeri ΔE ile ifade edilir ve L, a, b olmak üzere üç değişkenin birleşiminden oluşur. İki renk arasındaki farklılık aşağıdaki denklem ile hesaplanır. ΔE değeri 2,3'ün altında ise iki renk arasındaki fark algınamaz kabul edilirken, ΔE değeri 4'ün üzerinde ise iki renk birbirinden farklı kabul edilir. Tez çalışması kapsamında polimerlerin göstermiş olduğu renkler arasındaki farklılıklar kolorimetrik analiz sonucu elde edilen datalar kullanılarak aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (3.2)$$

4. BULGULAR

4.1. Alkin Fonksiyonlu Floresan Grupların, Azid Fonksiyonlu Polimerleşebilir Ünitelerin ve Monomerlerin Sentezi

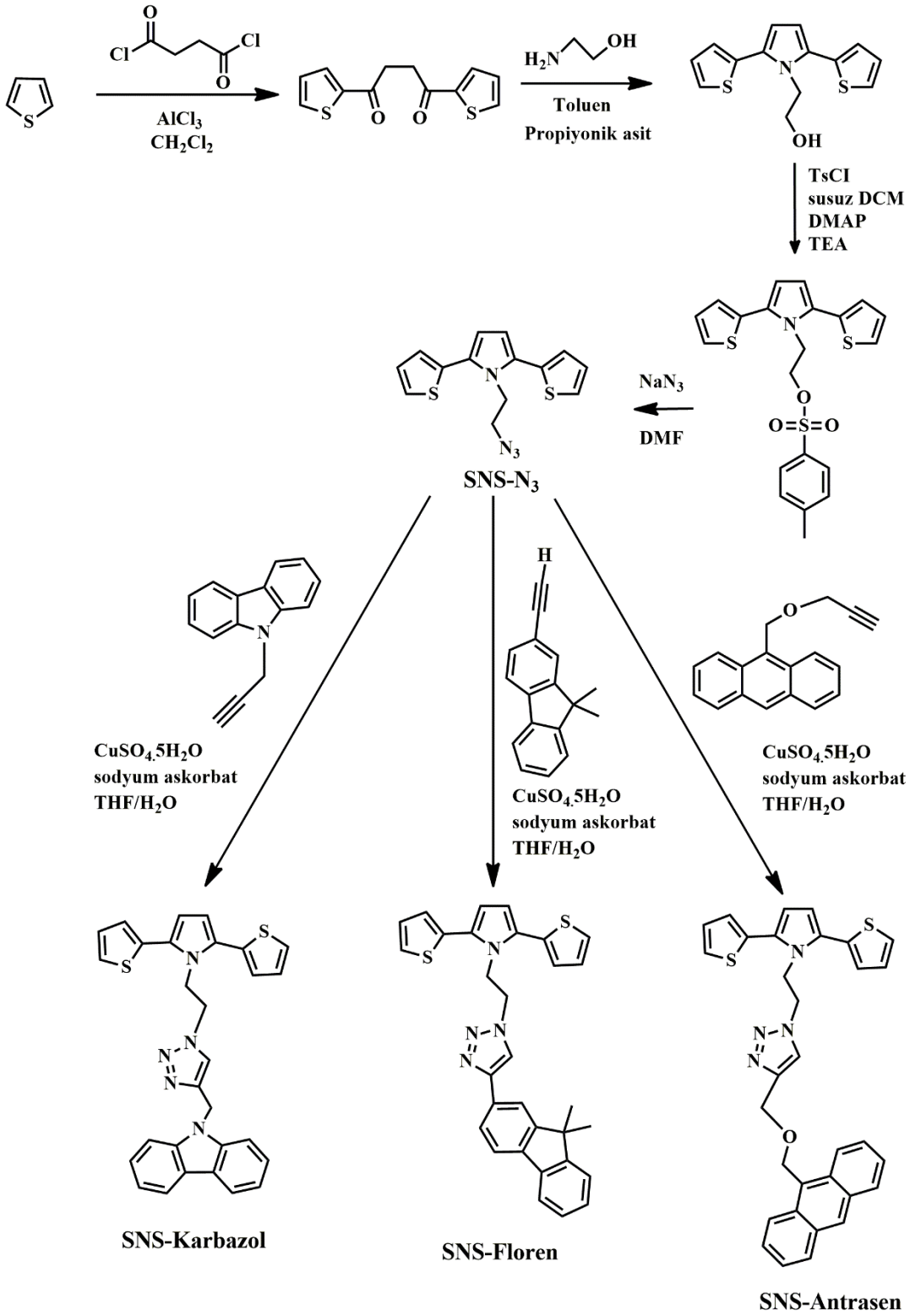
2,5-ditiyeniłpirol (SNS) tabanlı monomerler, SNS-Karbazol, SNS-Floren ve SNS-Antrasen sentezi genel olarak üç aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada alkin fonksiyonlu floresan grupların sentezi, ikinci aşamada azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin sentezi ve son aşamada klik reaksiyonu ile alkin ve azid gruplarının 1,3 dipolar halka katılma tepkimesine tabi tutulması sonucunda triazol ünitelerinin oluşması sağlandı.

Monomer sentezinin ilk aşamasında 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol, 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren ve 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen olmak üzere üç farklı alkin fonksiyonlu floresan aktif grup klik tepkimesinde kullanılmak üzere sentezlendi. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol, karbazol ve propargil bromür'ün Na metali varlığındaki reaksiyonu sonucunda elde edildi. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren sentezi için ilk aşamada 2-bromo-9,9-dimetil floren ve TMSA'in TEA, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI katalizörleri varlığında reaksiyona tabi tutularak trimetilsilil etinil floren bileşiğı elde edildi. İkinci aşamada ise trimetilsilil etinil floren bileşiğine KOH ile muamele edilerek 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren bileşiğı sentezlendi. 9-antrasenmetanol ve propargil bromür'ün n-BuLi katalizörü varlığındaki reaksiyonu sonucunda 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen bileşiğı sentezlendi.

Monomer sentezinin ikinci aşamasında ise azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin sentezi için ilk basamakta Friedel-Craft açılması ile 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion, tiyofen ve süksinil klorür'ün AlCl₃ varlığındaki reaksiyonu ile elde edildi. İkinci basamakta ise 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ve etanolamin tepkenlerinden çıkılarak propiyonik asit varlığında Paal-Knorr yöntemi ile 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezlendi. Üçüncü basamakta toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester, 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol'ün TsCl ile DMAP ve TEA varlığında tosillenmesi sonucunda elde edildi. Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin sentezindeki son basamakta ise toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'e sodyum azid ile muamele edilerek 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol (SNS-N₃) sentezlendi.

Monomer sentezinin son aşamasında ise klik tepkimesi gerçekleştirildi. SNS-N₃ ve alkin fonksiyonlu grupların CuSO₄.5H₂O ve sodyum askorbat varlığında THF/Su ortamındaki 1,3 dipolar halkasal katılma reaksiyonuna tabi tutulması sonucunda 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol (**SNS-Karbazol**), 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol (**SNS-Floren**) ve 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol (**SNS-Antrasen**) monomerleri elde edildi. Şekil 4.1 monomerlerin genel sentez şemasını göstermektedir.

Sentezlenen bütün ara bileşikler ve monomerlerin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, Floresans spektroskopisi ve UV-Vis spektroskopisi gibi teknikler ile karakterize edildi.



Şekil 4.1. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı monomerlerin sentezi

4.2. Alkin Fonksiyonlu Floresan Grupların, Azid Fonksiyonlu Polimerleşebilir Ünitenin ve Monomerlerin Karakterizasyonları ile İlgili Bulgular

4.2.1. Alkin fonksiyonlu floresan grupların karakterizasyonları ile ilgili bulgular

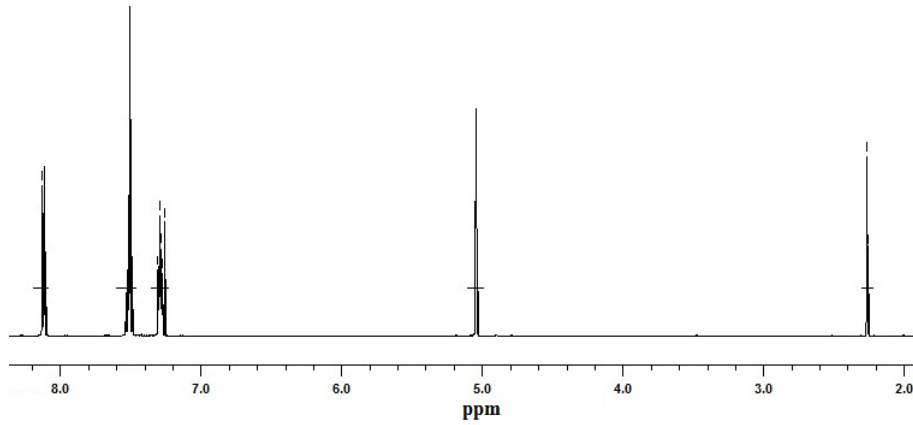
4.2.1.1. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol ile ilgili bulgular

9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.2), APT NMR (Şekil 4.3), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.4) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

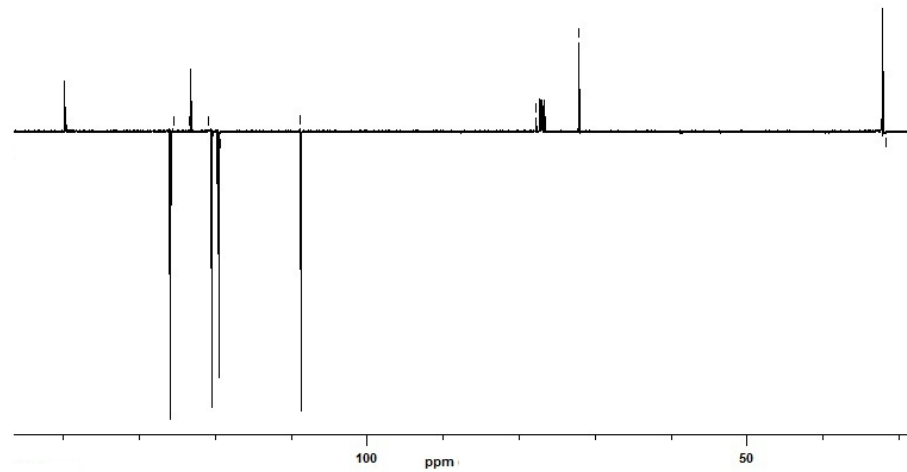
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8,12 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,49-7,54 (m, 4H), 7,28-7,31 (m, 2H), 5,04 (dd, $J = 1,0, 2,4$ Hz, 2H), 2,26 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H) (Şekil 4.2).

APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 139,81 (C_{quat}), 125,86 (CH), 123,24 (C_{quat}), 120,41 (CH), 119,55 (CH), 108,69 (CH), 77,83 (C_{quat}), 72,20 (CH^* , alkin), 32,23 (CH_2).

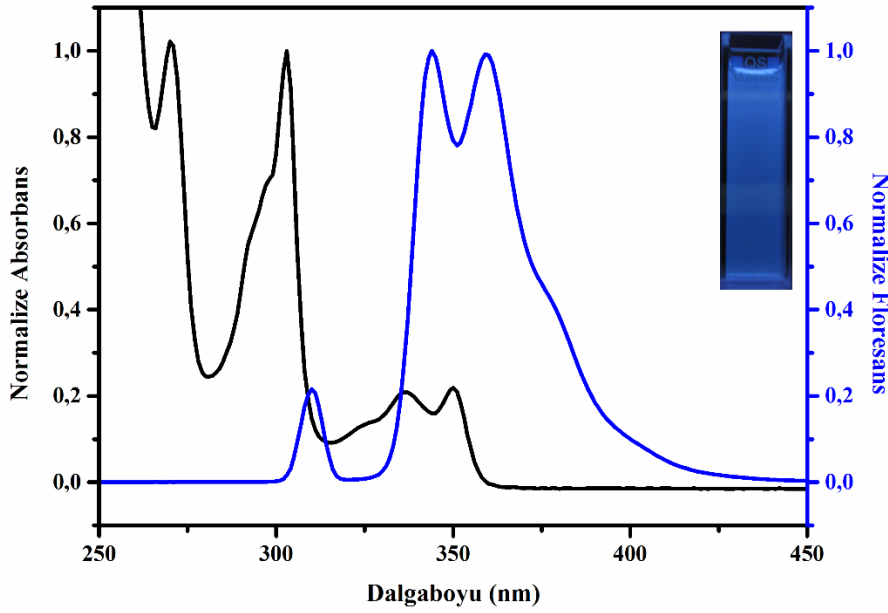
Bileşiğin 270, 302, 336 ve 349 nm'lerde soğurma ve 310 nm'deki uyarılma ile 343 ve 359 nm'lerde ışımaya yaptığı belirlendi.



Şekil 4.2. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol'ün ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.3. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol'ün APT NMR spektrumu



Şekil 4.4. 9-(prop-2-in-1-il)-9H-karbazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları

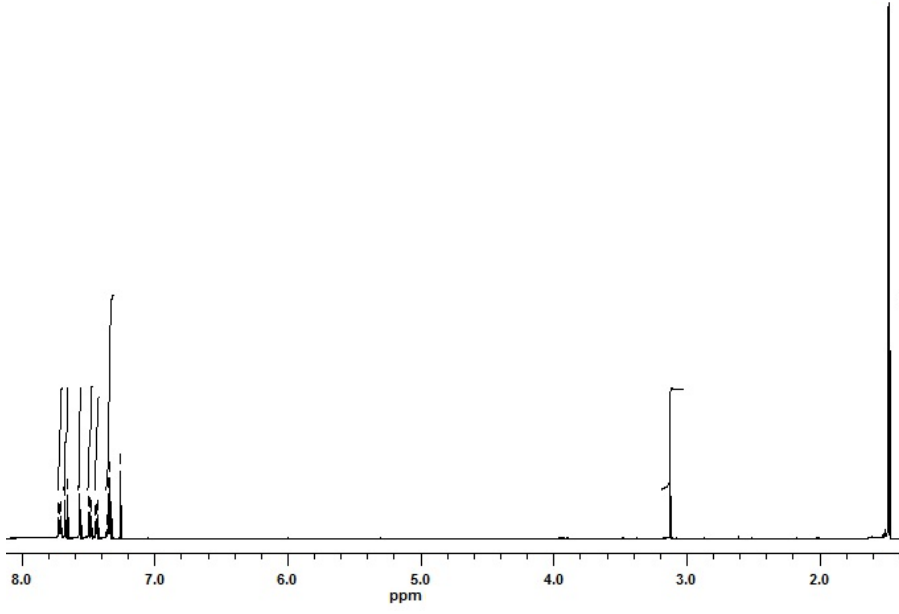
4.2.1.2. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren ile ilgili bulgular

2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.5), APT NMR (Şekil 4.6), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.7) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

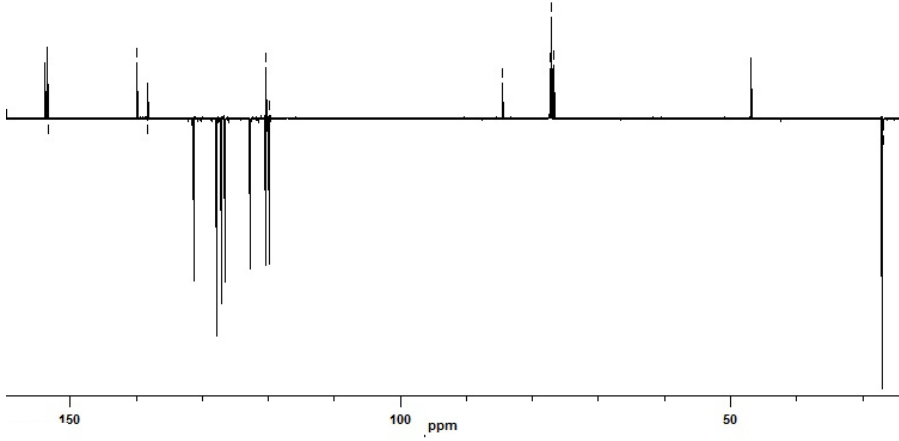
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7,72-7,71 (m, 1H), 7,67 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,48-7,50 (m, 1H), 7,43-7,45 (m, 1H), 7,32-7,36 (m, 2H), 3,13 (s, 1H), 1,48 (s, 6H).

APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 153,85 (C_{quat}), 153,47 (C_{quat}), 139,88 (C_{quat}), 138,30 (C_{quat}), 131,18 (CH), 127,76 (CH), 127,06 (CH), 126,41 (CH), 122,60 (CH), 120,39 (C_{quat}), 120,31 (CH), 119,82 (CH), 84,43 (C_{quat}), 77,00 (CH^* , alkin), 46,79 (C_{quat}), 26,92 (CH_3).

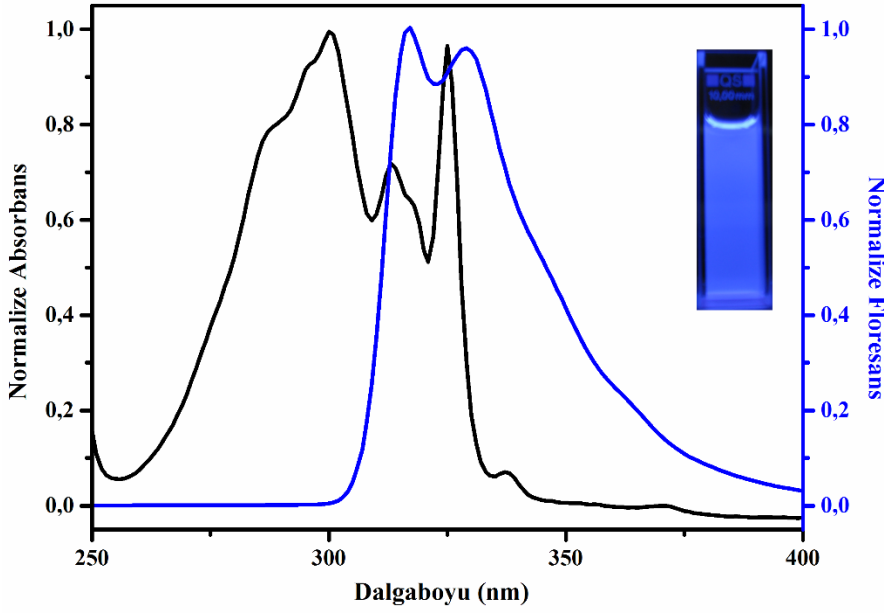
Bileşiğin 300, 312 ve 325 nm'lerde soğurma ve 310 nm'deki uyarılma ile 316 ve 328 nm'lerde ışımaya yaptığı belirlendi.



Şekil 4.5. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren'in ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.6. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren'in APT NMR spektrumu



Şekil 4.7. 2-etinil-9,9-dimetil-9H-floren'in normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları

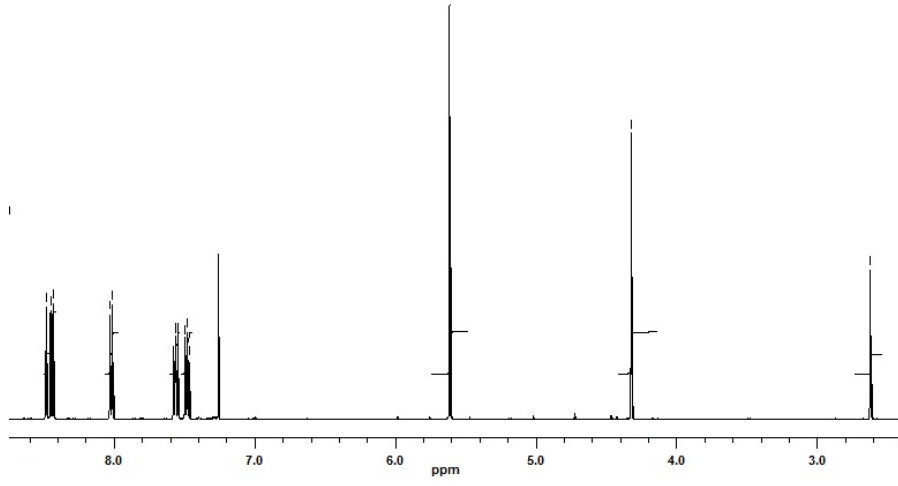
4.2.1.3. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen ile ilgili bulgular

9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.8), APT NMR (Şekil 4.9), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.10) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

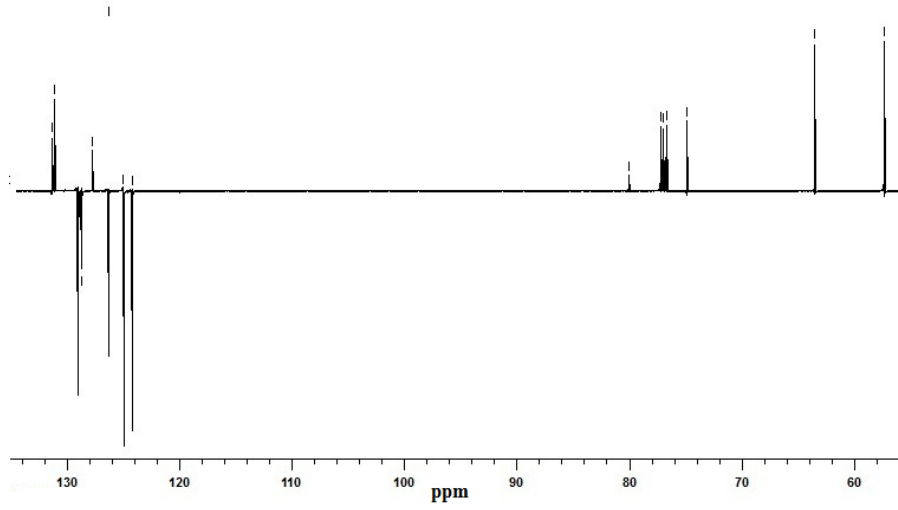
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8,49-8,44 (m, 3H), 8,02 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,58-7,47 (m, 4H), 5,62 (s, 2H), 4,32 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H), 2,62 (t, $J = 2,5$ Hz, 1H).

APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 131,36 (C_{quat}), 131,14 (C_{quat}), 128,96 (CH), 128,67 (CH), 127,72 (C_{quat}), 126,29 (CH), 124,95 (CH), 124,16 (CH), 80,09 (C_{quat}), 74,90 (CH*, alkin), 63,56 (CH_2), 57,39 (CH_2).

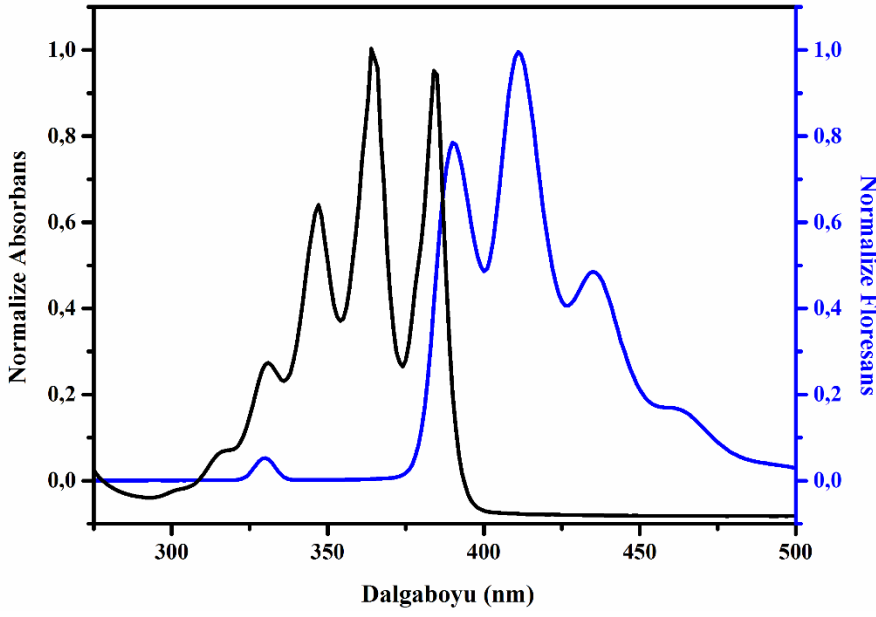
Bileşiğin 346, 364 ve 384 nm'lerde soğurma ve 330 nm'deki uyarılma ile 390, 411 ve 435 nm'lerde ışımaya yaptığı belirlendi.



Şekil 4.8. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.9. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen'in APT NMR spektrumu



Şekil 4.10. 9-(prop-2-in-1-iloksi) antrasen'in normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları

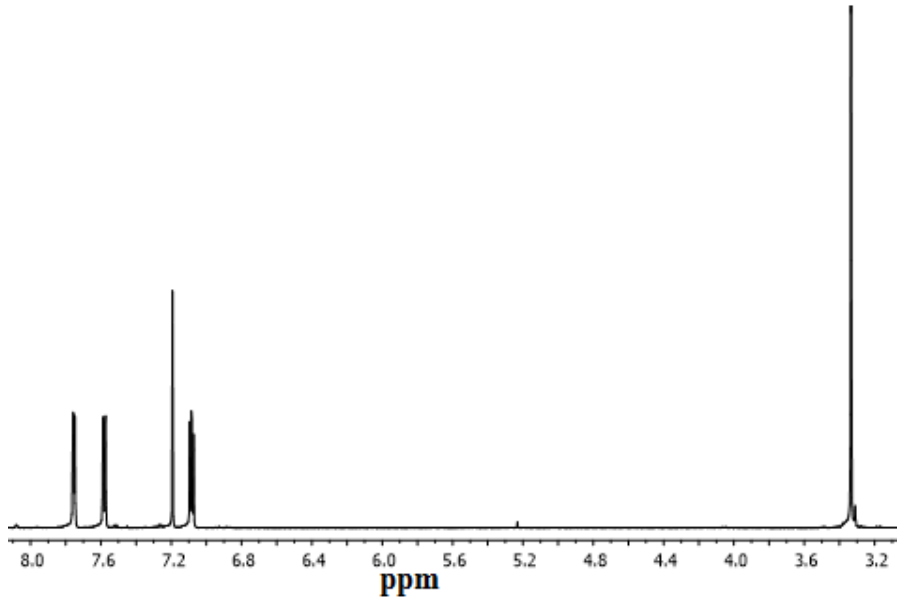
4.2.2. Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitenin karakterizasyonları ile ilgili bulgular

4.2.2.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ile ilgili bulgular

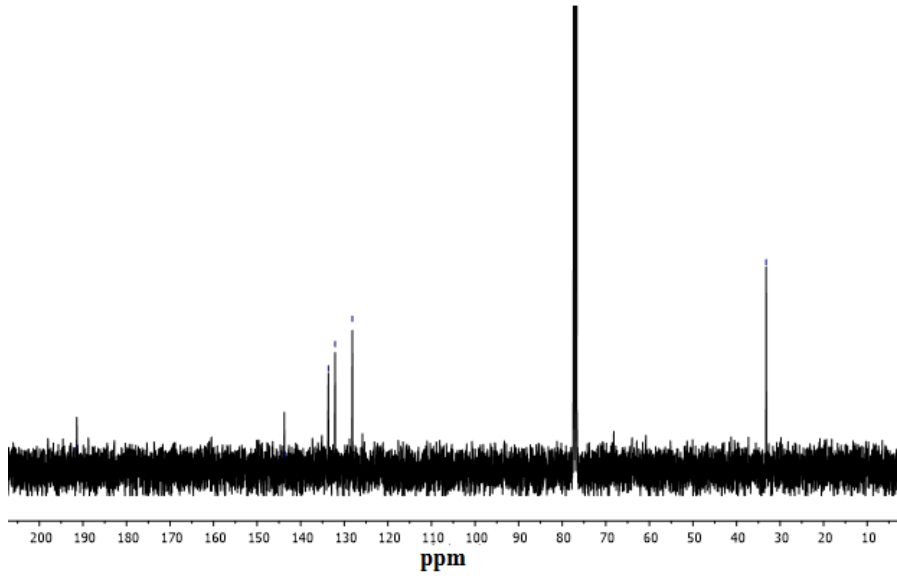
1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.11) ve ^{13}C NMR (Şekil 4.12) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

^1H NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 7.75 (dd, $J= 3,79, 0,96$ Hz, 2H), 7.58 (dd, $J= 4,97, 1,01$ Hz, 2H), 7.08 (dd, $J= 4,92, 3,83$ Hz, 2H), 3.33 (s, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 191,6, 143,6, 133,6, 132,1, 128,0, 32,7.



Şekil 4.11. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion'un ^1H NMR spektrumu



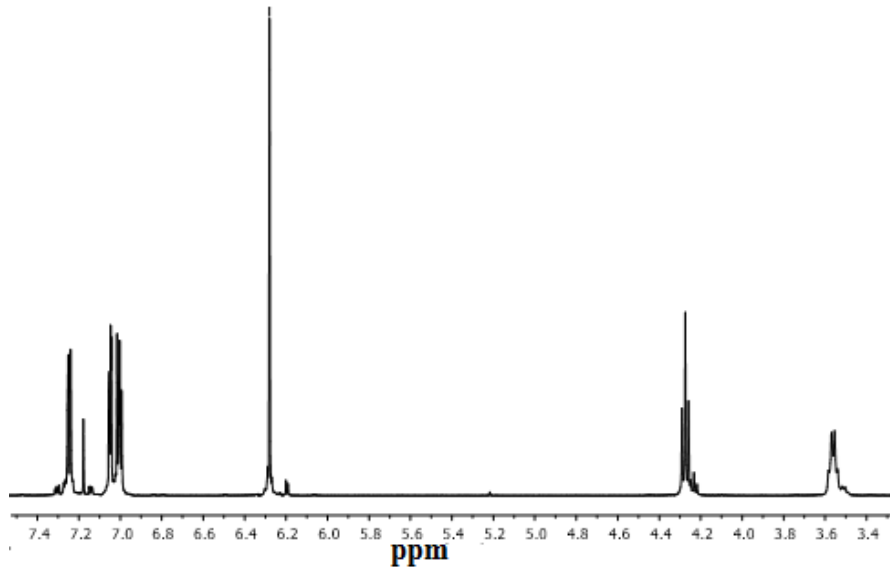
Şekil 4.12. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion'un ^{13}C NMR spektrumu

4.2.2.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol ile ilgili bulgular

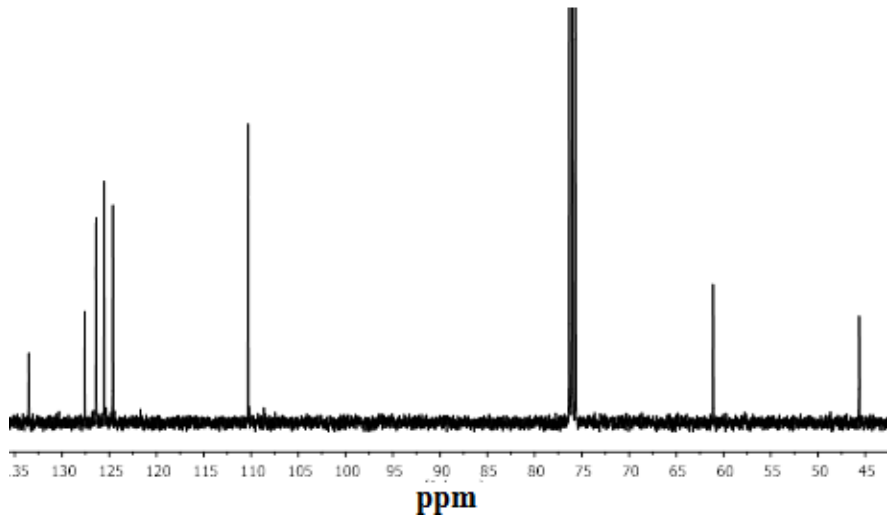
2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.13) ve ^{13}C NMR (Şekil 4.14) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

^1H NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 7,25 (dd, $J= 5,14, 1,12$ Hz, 2H), 7,05 (dd, $J= 3,53, 1,11$ Hz, 2H), 7,00 (dd, $J= 5,14, 3,55$ Hz, 2H), 6,28 (s, 2H), 4,27 (t, $J= 6,22$ Hz, 2H), 3,56 (dd, $J= 11,41, 5,75$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 133,52, 127,59, 126,4, 125,55, 124,62, 110,31, 61,10, 45,65.



Şekil 4.13. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol'ün ^1H NMR spektrumu



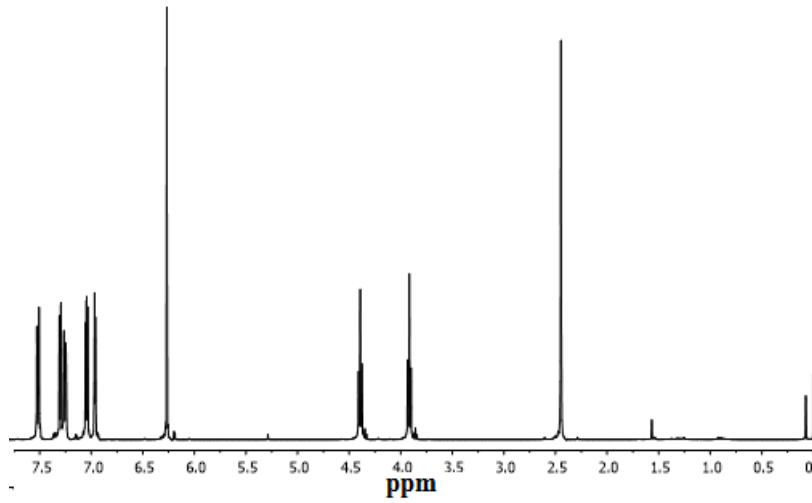
Şekil 4.14. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol'ün ^{13}C NMR spektrumu

4.2.2.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester ile ilgili bulgular

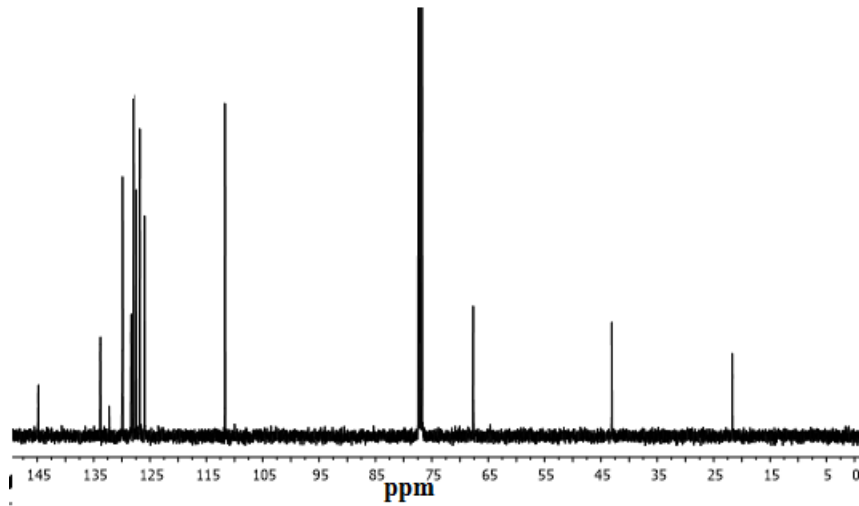
Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.15) ve ^{13}C NMR (Şekil 4.16) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

^1H NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 7,53 (d, $J= 8,00$ Hz, 2H), 7,31 (dd, $J= 5,0, 1,0$ Hz, 2H), 7,26 (d, $J= 8,0$ Hz, 2H), 7,05 (dd, $J= 5,0, 3,0$ Hz, 2H), 6,97 (dd, $J= 3,0, 1,0$ Hz, 2H), 6,27 (s, 2H), 4,40 (t, $J= 6,0$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J= 6,0$ Hz, 2H), 2,45 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 144,8, 133,8, 132,25, 129,89, 128,31, 127,93, 127,48, 126,79, 125,96, 111,71, 67,66, 43,08, 21,7.



Şekil 4.15. Toluene-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.16. Toluene-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ^{13}C NMR spektrumu

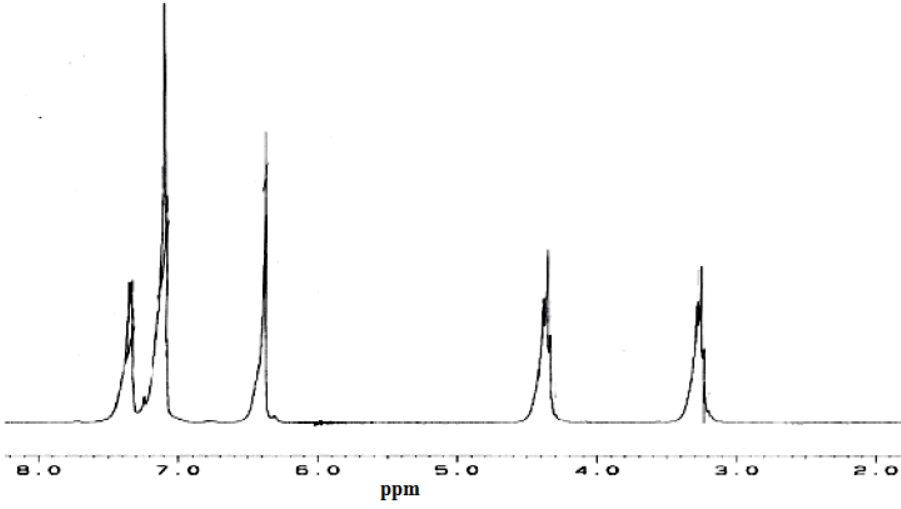
4.2.2.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol ile ilgili bulgular

1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol bileşiğinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.17), ^{13}C NMR (Şekil 4.18), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.19) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

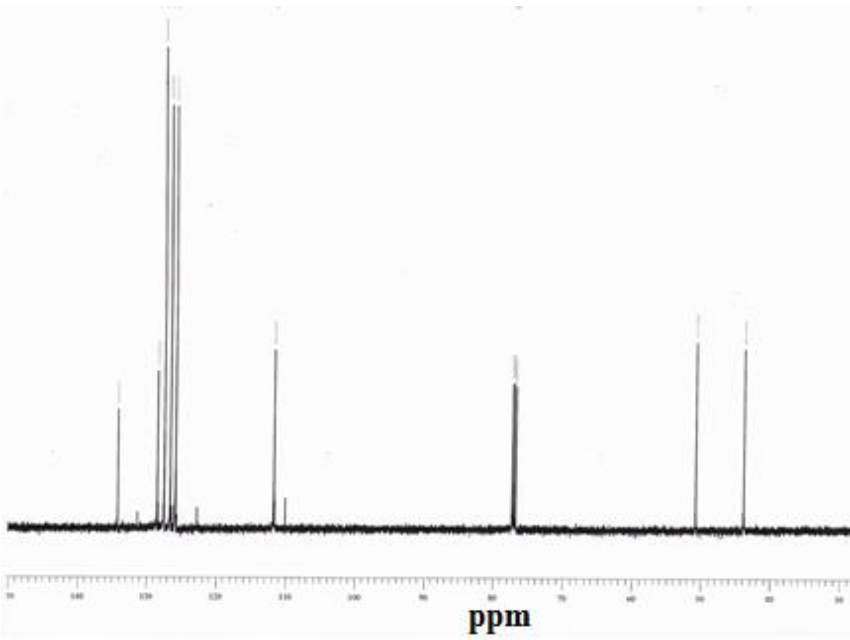
^1H NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 7,35-7,36 (m, 2H), 7,01-7,11 (m, 4H), 6,38 (s, 2H), 4,37 (t, 2H), 3,27 (t, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3) (δ/ppm): 134,14, 128,42, 127,43, 126,55, 125,81, 111,69, 111,67, 50,77, 43,86.

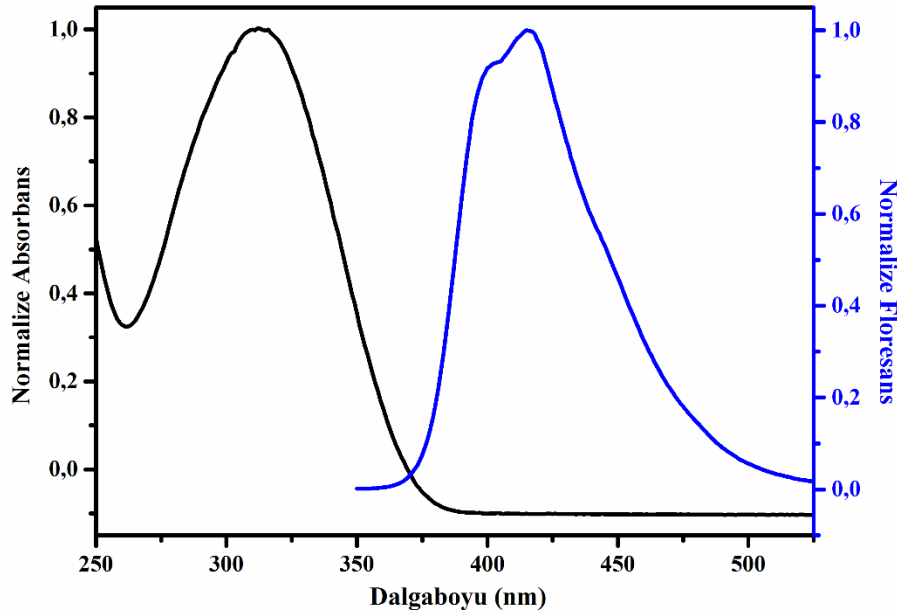
Bileşiğin 310 nm’de soğurma ve 310 nm’deki uyarılma ile 400 ve 415 nm’lerde ışıma yaptığı belirlendi.



Şekil 4.17. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol’ün ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.18. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol’ün ¹³C NMR spektrumu



Şekil 4.19. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol'ün normalize UV-Vis ve floresans spektrumları

4.2.3. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı monomerlerin karakterizasyonları ile ilgili bulgular

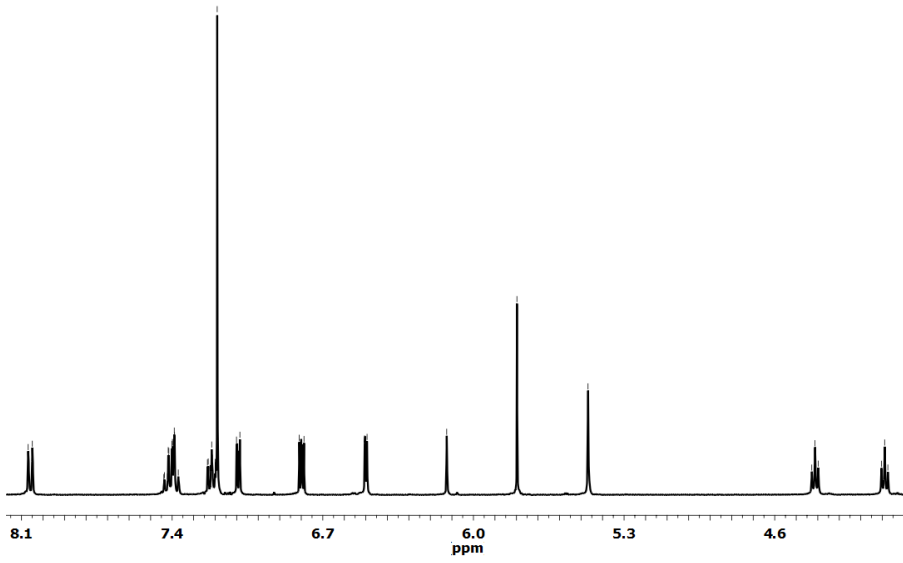
4.2.3.1. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol (SNS-Karbazol) ile ilgili bulgular

SNS-Karbazol monomerinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.20), MS (Şekil 4.21), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.22) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

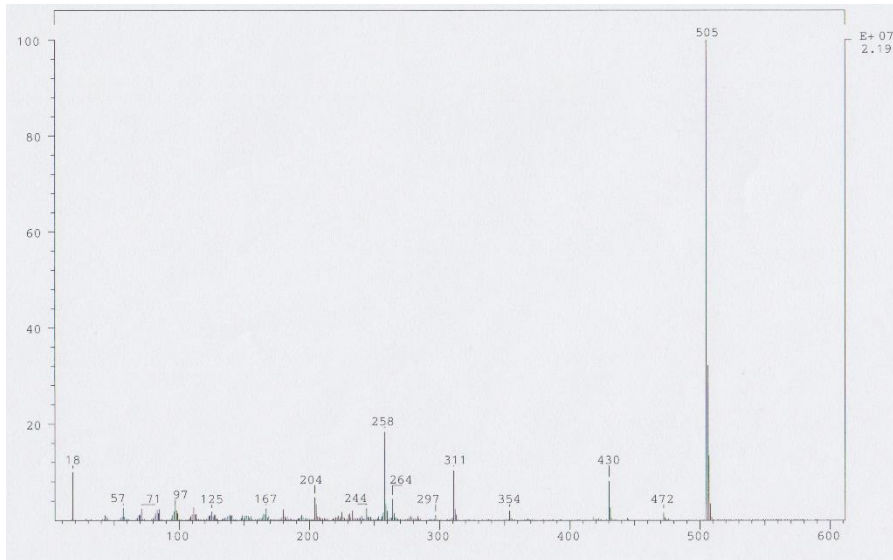
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,06 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,46 – 7,36 (m, 5H), 7,22 (dd, $J = 7,8, 1,4$ Hz, 2H), 7,09 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H), 6,50 (d, $J = 4,6$ Hz, 2H), 6,12 (s, 1H), 5,80 (s, 2H), 5,47 (s, 2H), 4,41 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H), 4,09 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H).

MS $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{S}_2$ (m/z): hesaplanan 505,66, bulunan 505.

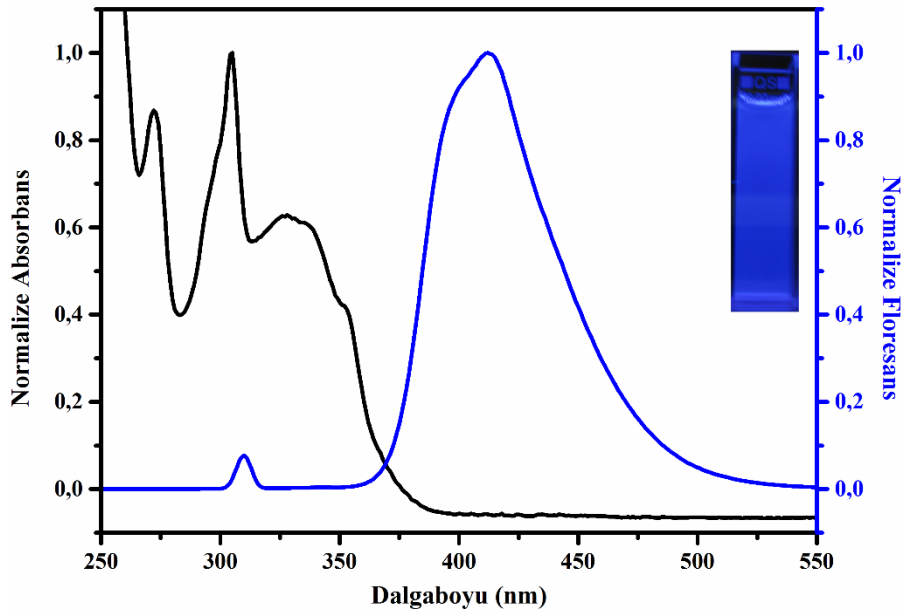
Bileşiğin 271, 305, 327 ve 336 nm'lerde soğurma ve 310 nm'deki uyarılma ile 412 nm'de ışımaya yaptığı belirlendi.



Şekil 4.20. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol)'ün ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.21. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol)'ün MS spektrumu



Şekil 4.22. 9-((1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-karbazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları

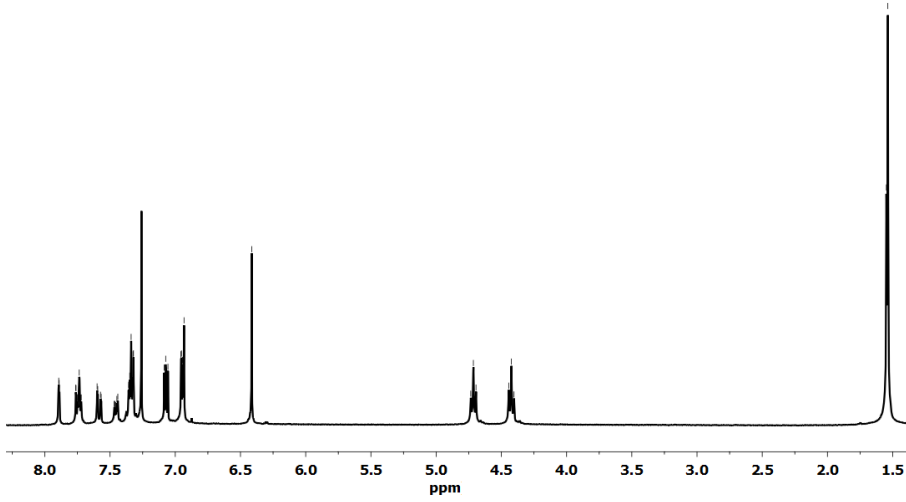
4.2.3.2. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Floren) ile ilgili bulgular

SNS-Floren monomerinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.23), ^{13}C NMR (Şekil 4.24), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.25) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

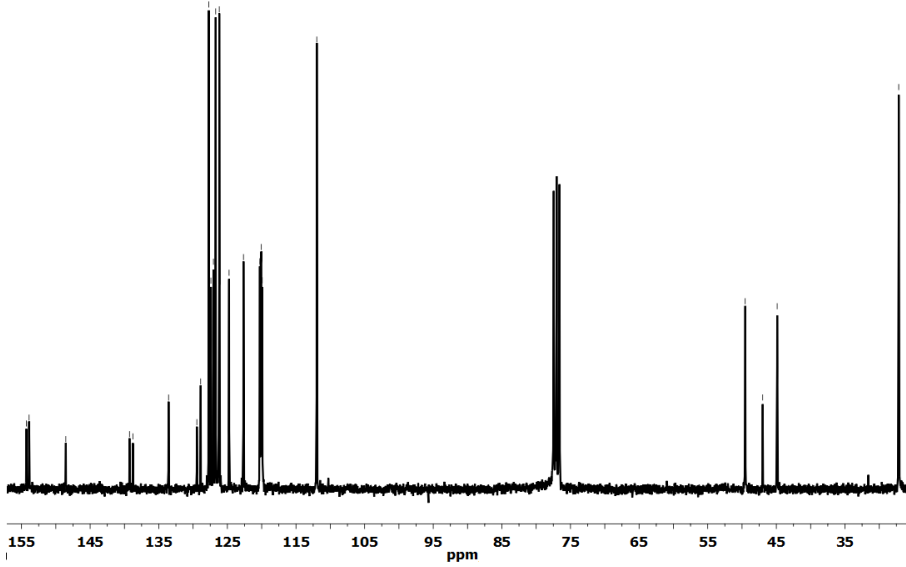
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,95 – 7,86 (m, 1H), 7,79 – 7,71 (m, 2H), 7,58 (dd, $J = 7,9, 1,5$ Hz, 1H), 7,48 – 7,43 (m, 1H), 7,37 – 7,32 (m, 3H), 7,07 (dd, $J = 5,2, 3,6$ Hz, 2H), 6,98 – 6,92 (m, 3H), 6,41 (s, 2H), 4,71 (t, $J = 6,1$ Hz, 2H), 4,42 (t, $J = 6,1$ Hz, 2H), 1,54 (d, $J = 3,4$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 154,30, 153,90, 148,54, 139,26, 138,77, 133,57, 129,45, 128,89, 127,71, 127,40, 127,03, 126,71, 126,18, 124,76, 122,65, 120,27, 120,15, 120,05, 119,92, 111,97, 49,54, 46,99, 44,88, 27,17.

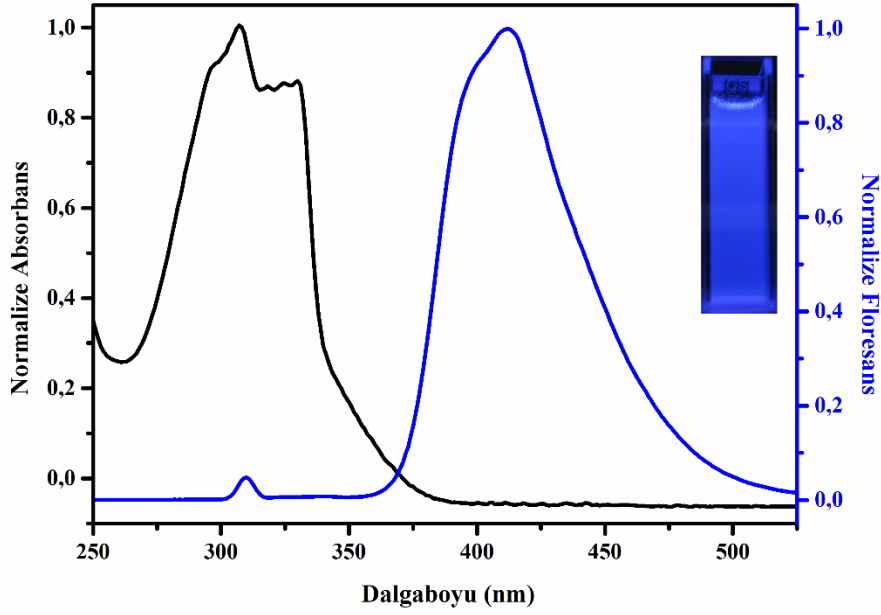
Bileşiğin 307, 317, 324 ve 330 nm'lerde soğurma ve 310 nm'deki uyarılma ile 411 nm'de ışımaya yaptığı belirlendi.



Şekil 4.23. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol'ün ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.24. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol'ün ¹³C NMR spektrumu



Şekil 4.25. 1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-4-(9,9-dimetil-9H-floren-2-il)-1H-1,2,3-triazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları

4.2.3.3. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol (SNS-Antrasen) ile ilgili bulgular

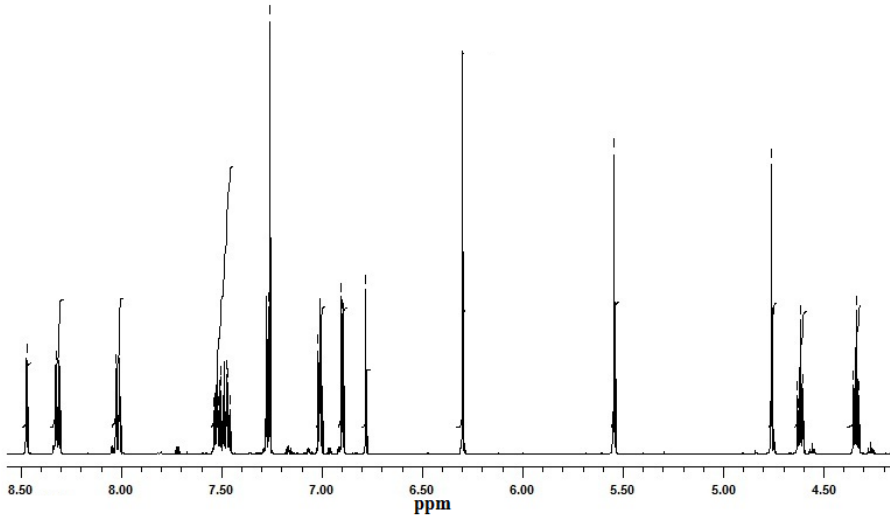
SNS-Antrasen monomerinin karakterizasyonu ^1H NMR (Şekil 4.26), APT NMR (Şekil 4.27), MS (Şekil 4.28), UV-Vis ve Floresans (Şekil 4.29) teknikleriyle gerçekleştirilmiş olup analizlere ait bulgular ve spektrumlar aşağıda sırasıyla verilmektedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8,47 (s, 1H), 8,32 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,02 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,54-7,46 (m, 4H), 7,27 (dd, $J = 1,0, 5,0$ Hz, 2H), 7,00 (dd, $J = 3,0, 5,0$ Hz, 2H), 6,90 (dd, $J = 1,0, 3,0$ Hz, 2H), 6,78 (s, 1H), 6,30 (s, 2H), 5,54 (s, 2H), 4,76 (s, 2H), 4,62 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 4,34 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H).

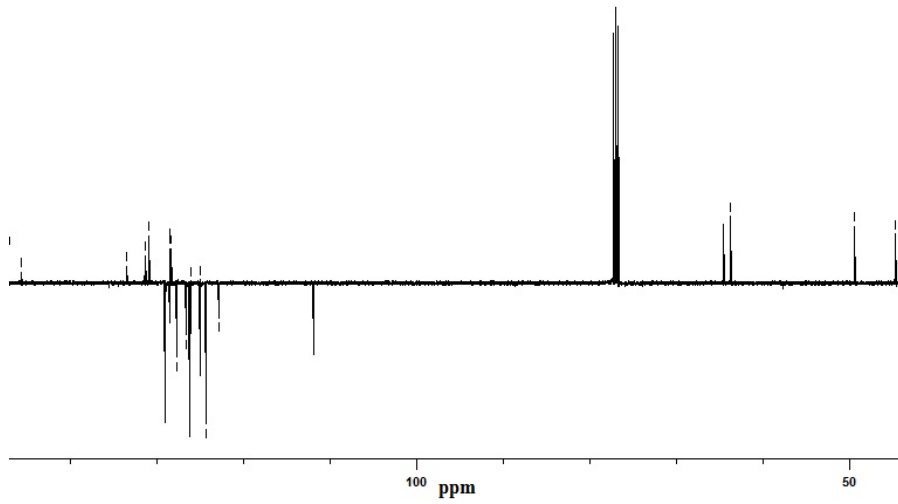
APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 145,65, 133,51, 131,41, 130,99, 128,99, 128,54, 128,50, 128,41, 127,64, 126,60, 126,24, 126,06, 124,96, 124,30, 122,86, 111,92, 64,55, 63,77, 49,40, 44,67.

MS $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (m/z): hesaplanan 546,71, bulunan 547.

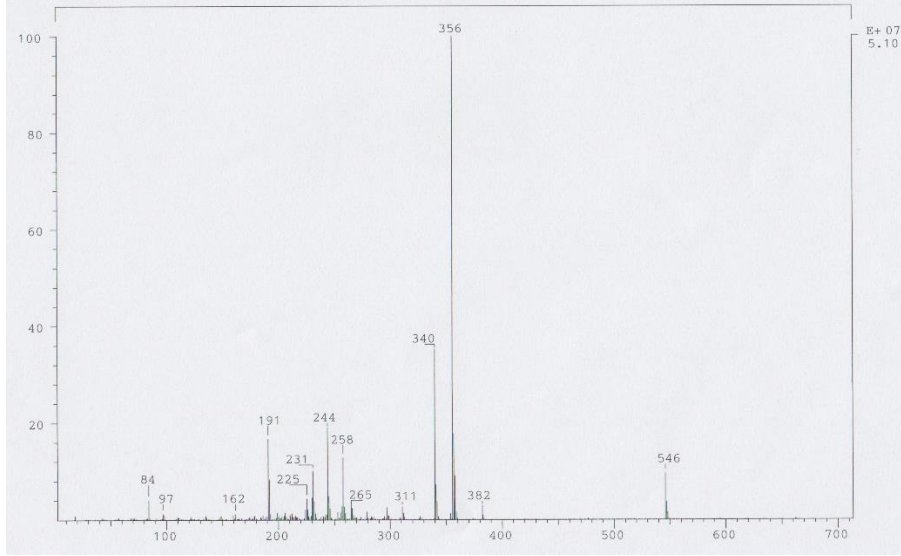
Bileşiğin 314, 347, 367 ve 387 nm'lerde soğurma ve 315 nm'deki uyarılma ile 393, 414 ve 438 nm'lerde ışıma yaptığı belirlendi.



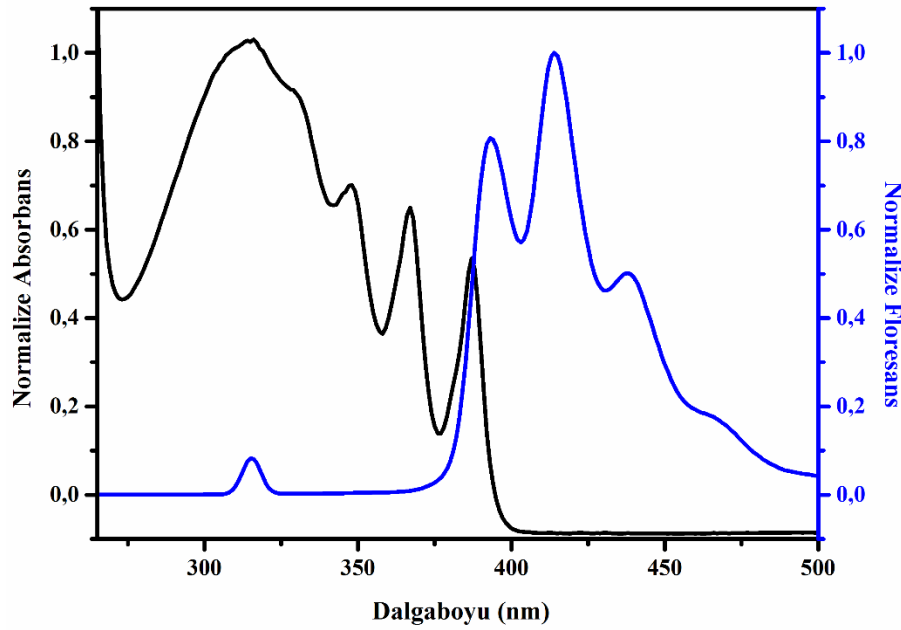
Şekil 4.26. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.27. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün APT NMR spektrumu



Şekil 4.28. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün MS spektrumu

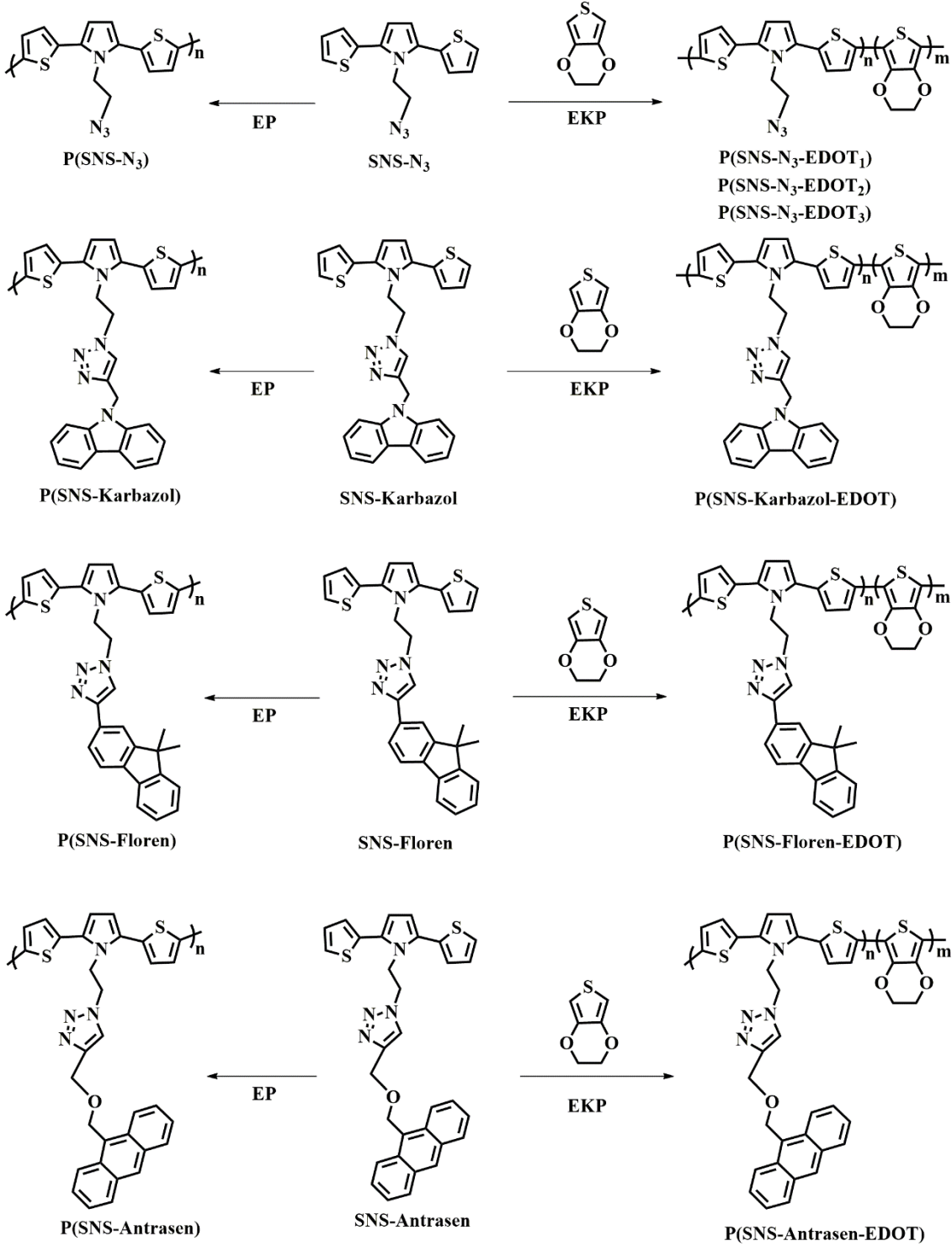


Şekil 4.29. 4-((antrasen-9-il metoksi)metil)-1-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etil)-1H-1,2,3-triazol'ün normalize edilmiş UV-Vis ve floresans spektrumları

4.3. SNS (2,5-ditiyenilpirol) Tabanlı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Yöntem ile Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri

Çalışma kapsamında polimerlerin sentezi genel olarak 0,01 M SNS monomeri varlığında 0,1 M destek elektrolit/ACN ortamında çalışma elektrodu olarak ITO, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ ve karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılarak potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi. Kopolimerler ise genel olarak 0,01 M SNS ve 0,005 M EDOT

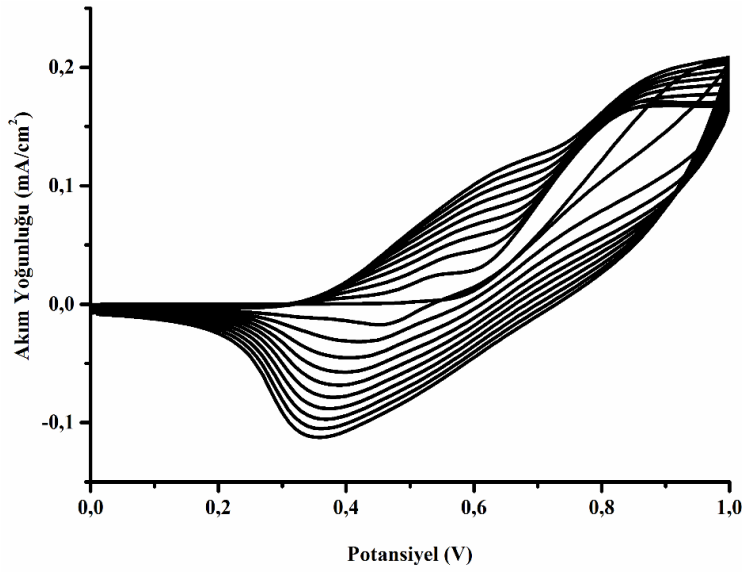
varlığında 0,1 M destek elektrolit/ACN ortamında ve homopolimer sentezi ile aynı elektrotlar kullanılarak potansiyodinamik veya potansiyostatik olarak sentezlendi (Şekil 4.30).



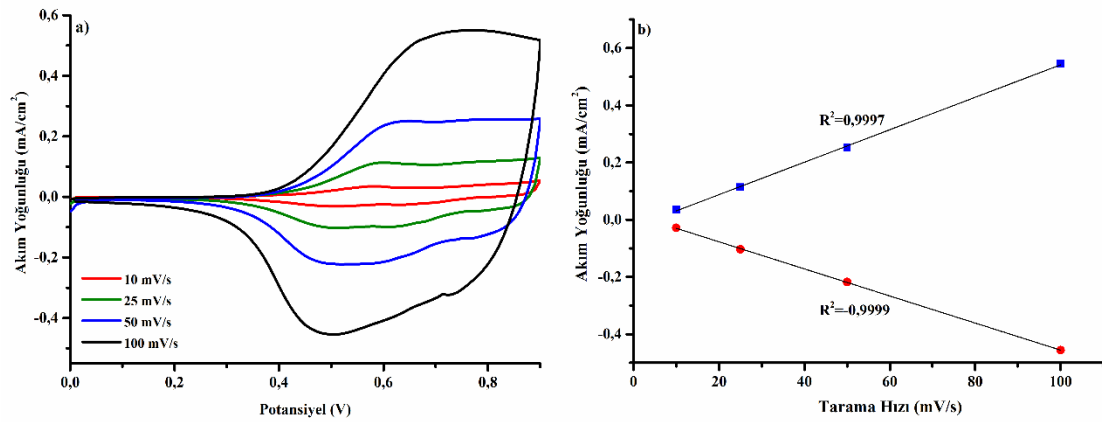
Şekil 4.30. SNS (2,5-ditiyenilpirol) tabanlı iletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile sentezi

4.3.1. P(SNS-N₃) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

0,0 V ile 1,0 V aralığında 0,1 M TBAP/ACN ortamında ITO elektrot üzerinde potansiyodinamik olarak polimerleştirilen P(SNS-N₃)'in ilgili voltamogramı Şekil 4.31'de verilmiş olup monomerin yükseltgenme potansiyelinin 0,86 V olarak tespit edildi. P(SNS-N₃)'in redoks davranışı incelendiğinde 0,75 V'da yükseltgendiği ve 0,49 V'da indirgendiği belirlendi (Şekil 4.32.a). ITO elektrot üzerine kaplanmış polimerin monomersiz ortamda yapılan tarama hızı çalışması sonucunda, P(SNS-N₃)'in anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.32.b). Çalışmalar sonucu elde edilen bulgular Topçu'nun 2011 yılında gerçekleştirdiği çalışmalar ile uyumludur (Topçu 2011).



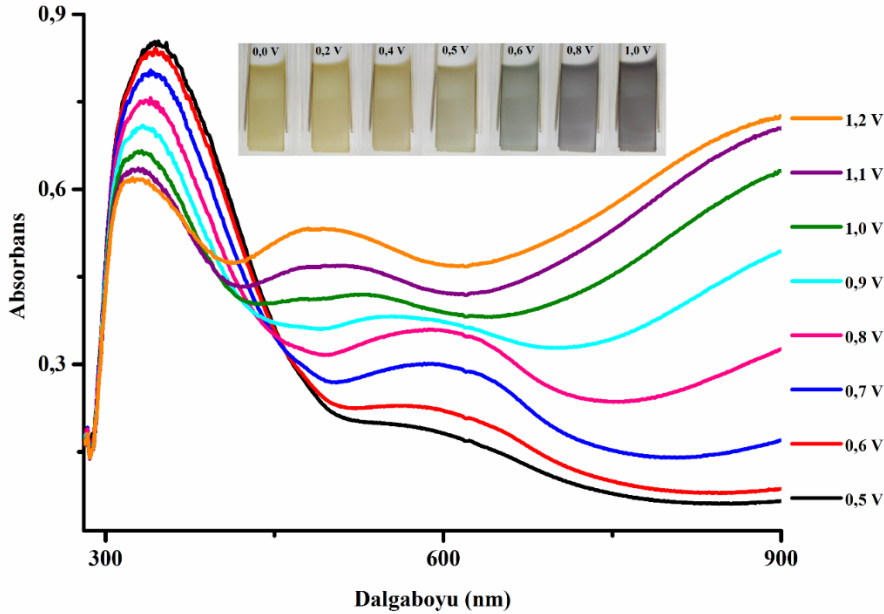
Şekil 4.31. SNS-N₃'in TBAP/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



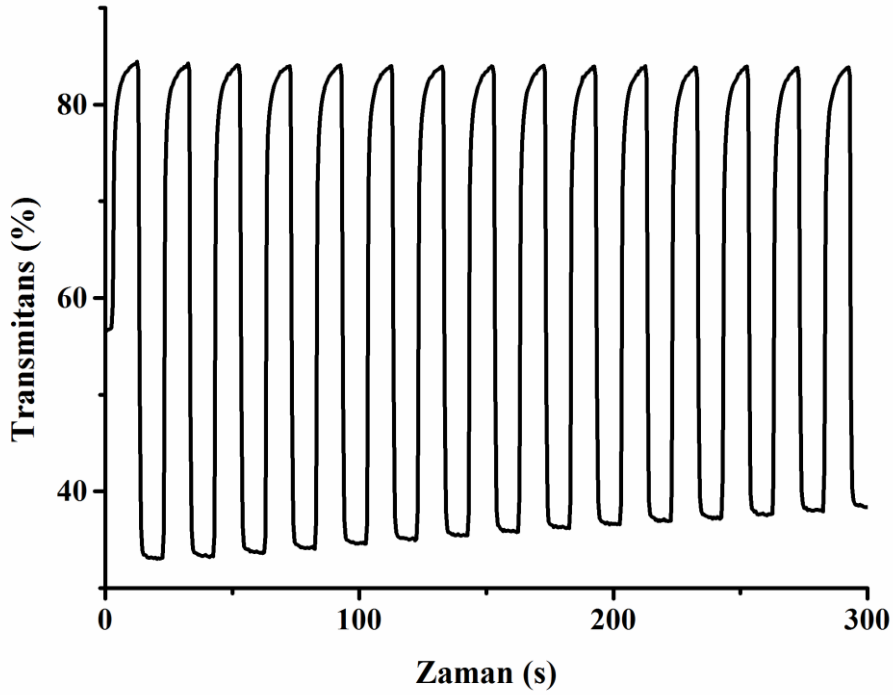
Şekil 4.32. P(SNS-N₃)'in TBAP/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri

4.3.2. P(SNS-N₃)'in elektrokromik özellikleri

P(SNS-N₃)'in 0,1 M TBAP/ACN ortamında 0,5 V ile 1,2 V aralığında potansiyelin adım adım artırılması ile spektroeletrokimya çalışması yapıldı. P(SNS-N₃)'in nötral durumda maksimum soğurma yaptığı dalga boyu 345 nm ve bant aralığı 2,50 eV olarak belirlendi. Uygulanan potansiyelin 0,5 V'dan 1,2 V'da arttırılmasıyla, π - π^* şiddetindeki azalmanın yanı sıra 0,7 V'dan itibaren artan potansiyel ile birlikte 600 nm civarında yük taşıyıcılarına ait yeni bir bant oluşumu gözlemlendi. Polimerin nötral halde koyu sarı ve yükseltgen halde mavi renk özelliği gösterdiği, ara potansiyelerde gösterdiği renkler dikkate alındığında malzemenin multikromik davranış sergilediği görülmektedir (Şekil 4.33). Spektroeletrokimya çalışması sonuçları Topçu'nun 2011 yılında gerçekleştirdiği çalışmanın sonuçları ile uyumludur (Topçu 2011). Çizelge 4.1'de P(SNS-N₃)'in -0,2 V ile 1,0 V potansiyel aralığında yapılan kolorimetri çalışmalarına ait L, a, b dataları verilmektedir. P(SNS-N₃) için yapılan kinetik çalışmasında indirgenme potansiyeli 0,0 V ve yükseltgenme potansiyeli 1,0 V olarak belirlendi. Belirlenen potansiyeller 10 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulandı ve 950 nm'deki yüzde transmittans değişimi kaydedildi (Şekil 4.34). Yapılan çalışma sonucunda polimerin optik kontrastı % 47,9 olarak belirlenirken, toplam optik kontrastın %90'ında tepki zamanı 1,9 s olarak belirlendi.



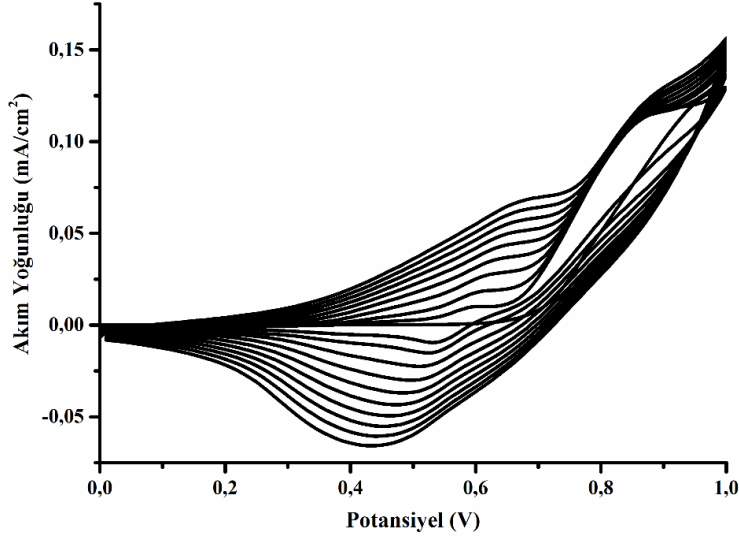
Şekil 4.33. P(SNS-N₃)'in TBAP/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları



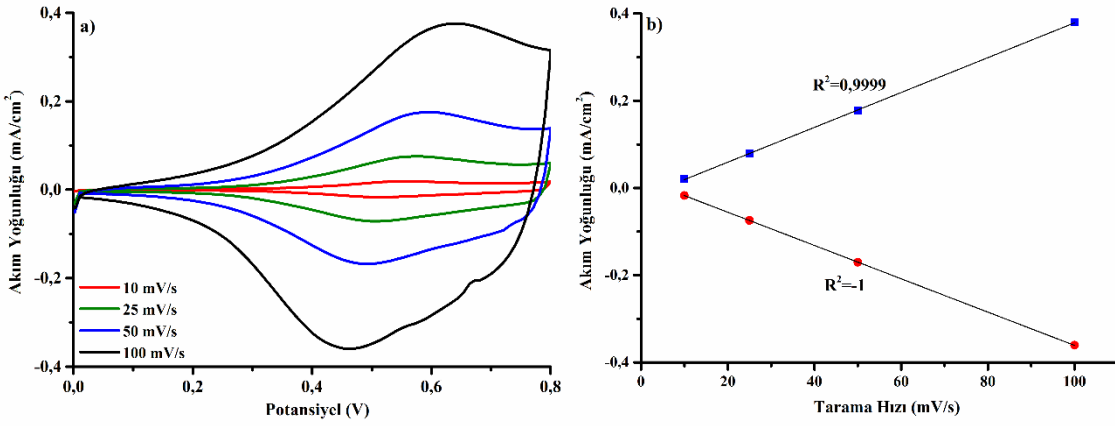
Şekil 4.34. P(SNS-N₃)'ün TBAP/ACN ortamında 950 nm'deki zamana karşı % Transmittans değişimi

4.3.3. P(SNS-N₃-EDOT) kopolimerlerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

P(SNS-N₃-EDOT)' un indirgenme ve yükseltgenme davranışlarını incelemek üzere, SNS-N₃ ve EDOT'un kopolimerizasyonu TBAP destek elektroliti varlığında ACN çözeltilisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.35). ITO elektrot yüzeyinde oluşan polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla, 0,59 V ve 0,52 V olarak tespit edildi (Şekil 4.36.a). Monomersiz ortamda yapılan tarama hızı çalışması sonucunda P(SNS-N₃-EDOT)'un anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile lineer olarak arttığı tespit edildi (Şekil 4.36.b).



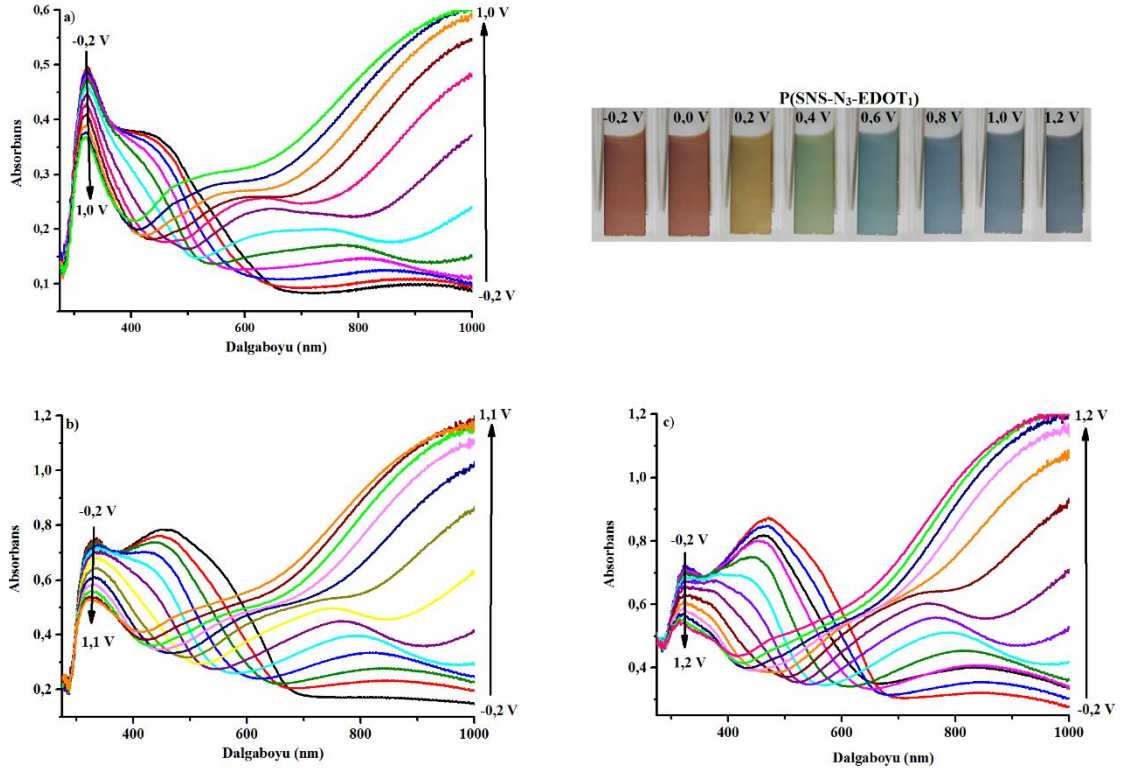
Şekil 4.35. SNS-N₃-EDOT'un TBAP/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.36. P(SNS-N₃-EDOT)'un TBAP/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri

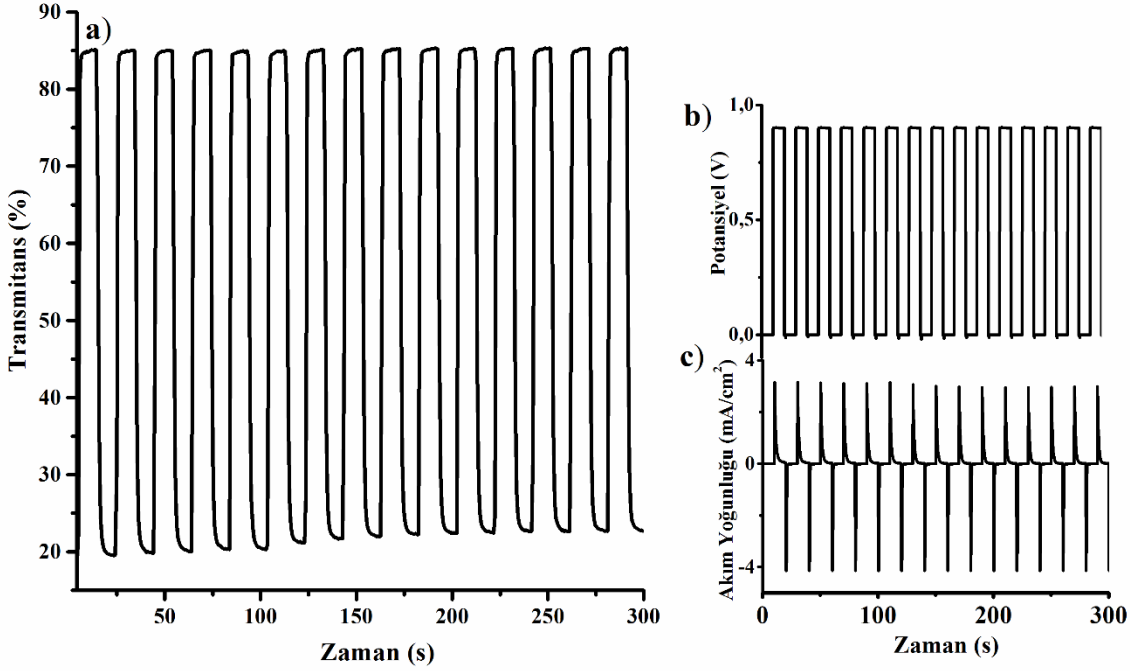
4.3.4. P(SNS-N₃-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

P(SNS-N₃-EDOT)'un elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerini belirlemek ve ayrıca kopolimerizasyon potansiyelinin kopolimerin özelliklerine etkisini incelemek üzere sabit derişimde monomer (SNS-N₃) ve komonomer (EDOT) içeren 0,1 M TBAP/ACN ortamında 1,1 V, 1,2 V ve 1,3 V'da potansiyostatik olarak sırasıyla P(SNS-N₃-EDOT₁), P(SNS-N₃-EDOT₂) ve P(SNS-N₃-EDOT₃) kopolimerleri sentezlendi. Bahsi geçen kopolimerlerin elektronik geçişlerini incelemek üzere TBAP/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığında spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi. Çalışmalar sonucunda elde edilen spektrumlar incelendiğinde P(SNS-N₃-EDOT₁), P(SNS-N₃-EDOT₂), P(SNS-N₃-EDOT₃)'ün soğurma yaptıkları maksimum dalga boyları sırasıyla 322-424 nm, 324-454 nm, 325-470 nm olarak belirlendi ve nötral haldeki bant aralıkları sırasıyla 3,4-2,0 eV, 3,3-1,8 eV ve 3,4-1,8 eV olarak hesaplandı (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. P(SNS-N₃-EDOT)'un TBAP/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki a) P(SNS-N₃-EDOT₁), b) P(SNS-N₃-EDOT₂) ve c) P(SNS-N₃-EDOT₃) spektroelektrokimya çalışmaları ve fotoğrafları

Elde edilen kopolimerlerin optik kontrastlarını ve tepki sürelerini belirlemek üzere TBAP/ACN ortamında kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Tüm kopolimerler için yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 1,0 V ve 0,0 V olarak seçildi ve potansiyeller 10 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanırken eş zamanlı olarak 950 nm'deki transmittans değişimleri kaydedildi (4.38.a). Yapılan kinetik çalışmaları sonucunda P(SNS-N₃-EDOT₁), P(SNS-N₃-EDOT₂) ve P(SNS-N₃-EDOT₃)'ün optik kontrastları sırasıyla % 68, % 62,5 ve % 60,5 olarak belirlenirken kopolimerlerin toplam optik kontrastın % 90'ındaki tepki zamanları sırasıyla 1,2 s, 1,2 s ve 1,4 s olarak hesaplandı.



Şekil 4.38. P(SNS-N₃-EDOT₁)'in TBAP/ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Potansiyel ve c) Akım Yoğunluğu değişimleri

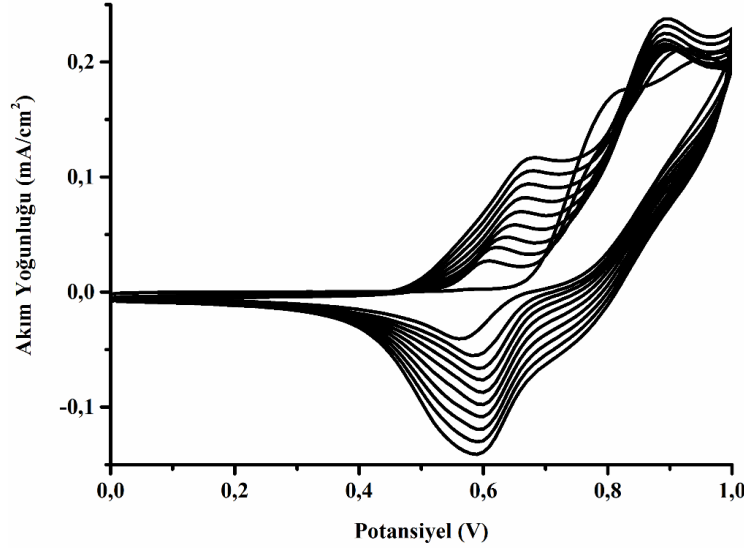
Çizelge 4.1. P(SNS-N₃) ve P(SNS-N₃-EDOT_{1,2,3})'un elektrokromik özellikleri

Materyal	P(SNS-N ₃)			P(SNS-N ₃ -EDOT ₁)			P(SNS-N ₃ -EDOT ₂)			P(SNS-N ₃ -EDOT ₃)		
λ_{\max} (nm)	345			322-424			324-454			325-470		
E _g (eV)	2,5			3,4-2,0			3,3-1,8			3,4-1,8		
Tepki zamanı (s)	1,9			1,2			1,2			1,4		
Optik Kontrast (%)	47,9			68			62,5			60,5		
Potansiyel (V)	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
-0,2 V	77	4	21	72	16	22	78	10	11	45	18	4
0,0 V	77	4	22	74	16	24	80	11	14	48	21	10
0,2 V	77	4	22	80	11	30	85	9	20	62	17	24
0,4 V	76	4	21	83	-3	22	88	-3	16	71	-3	21
0,6 V	71	2	14	78	-7	4	87	-7	2	71	-12	1
0,8 V	63	2	3	73	-3	-6	83	-4	-5	65	-8	11
1,0 V	59	5	4	70	-1	-6	81	-3	-5	64	-5	-12
1,2 V				65	-1	-5	79	-2	-4	61	-6	-10

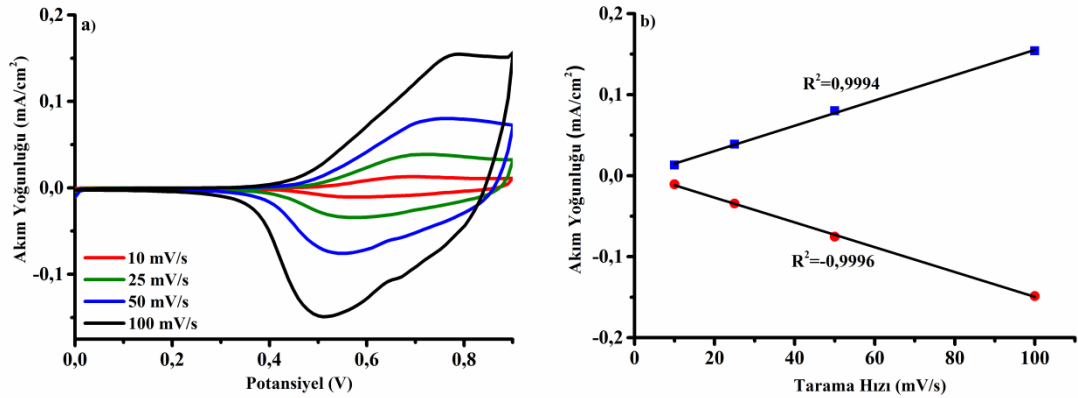
4.3.5. P(SNS-Karbazol) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

0,01 M SNS-Karbazol monomeri 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında elektrokimyasal olarak polimerleştirildi. Dönüşümlü voltametri tekniği ile monomerin yükseltgenme potansiyeli 0,93 V olarak belirlendi (Şekil 4.39). Monomersiz ortamda ITO elektrot üzerine kaplı polimerin redoks davranışları incelendiğinde P(SNS-Karbazol)'ün yükseltgenme potansiyeli 0,78 V ve

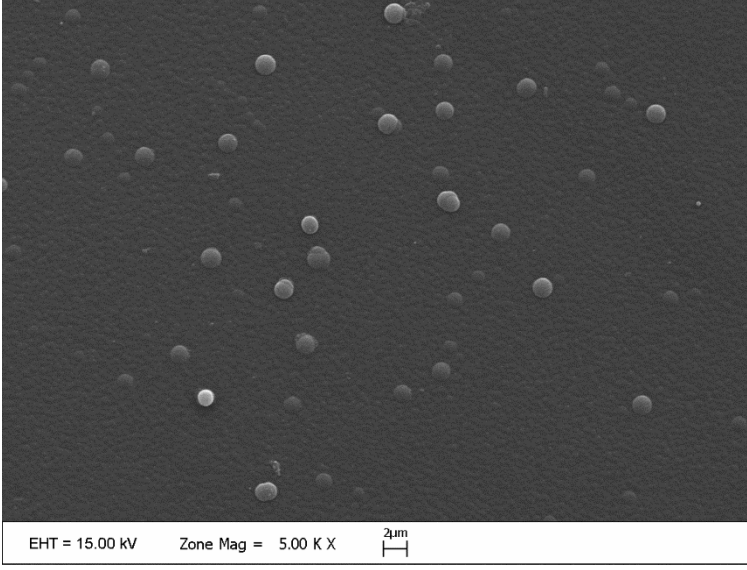
indirgenme potansiyeli 0,51 V olarak belirlendi (Şekil 4.40.a). Polymerin tarama hızı çalışmaları sonucunda P(SNS-Karbazol)'ün değişen tarama hızı ile polymerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin lineer olarak değiştiği belirlendi ($R^2_{\text{anodik}}=0,9994$, $R^2_{\text{katodik}}=-0,9996$) (Şekil 4.40.b). P(SNS-Karbazol) filmine ait SEM görüntüsü Şekil 4.41'de verilmektedir.



Şekil 4.39. SNS-Karbazol'ün $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



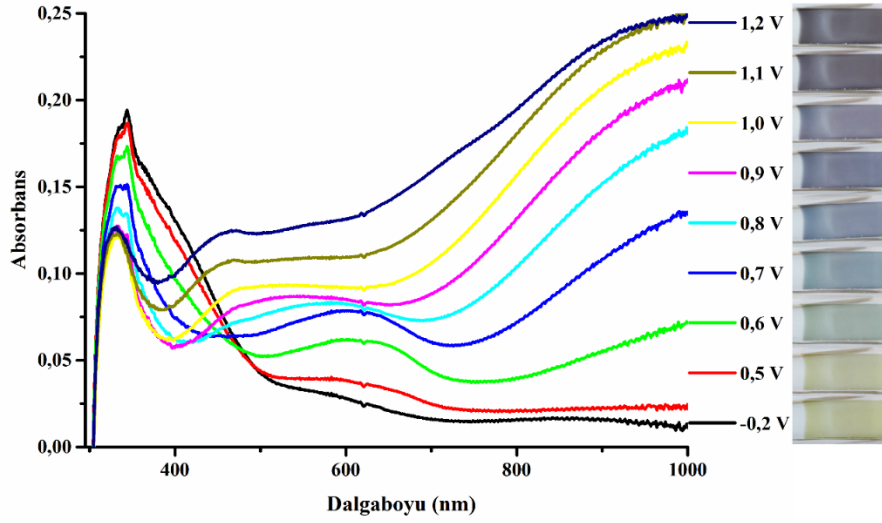
Şekil 4.40. P(SNS-Karbazol)'ün $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri



Şekil 4.41. P(SNS-Karbazol) filminin SEM görüntüsü

4.3.6. P(SNS-Karbazol)'ün elektrokromik özellikleri

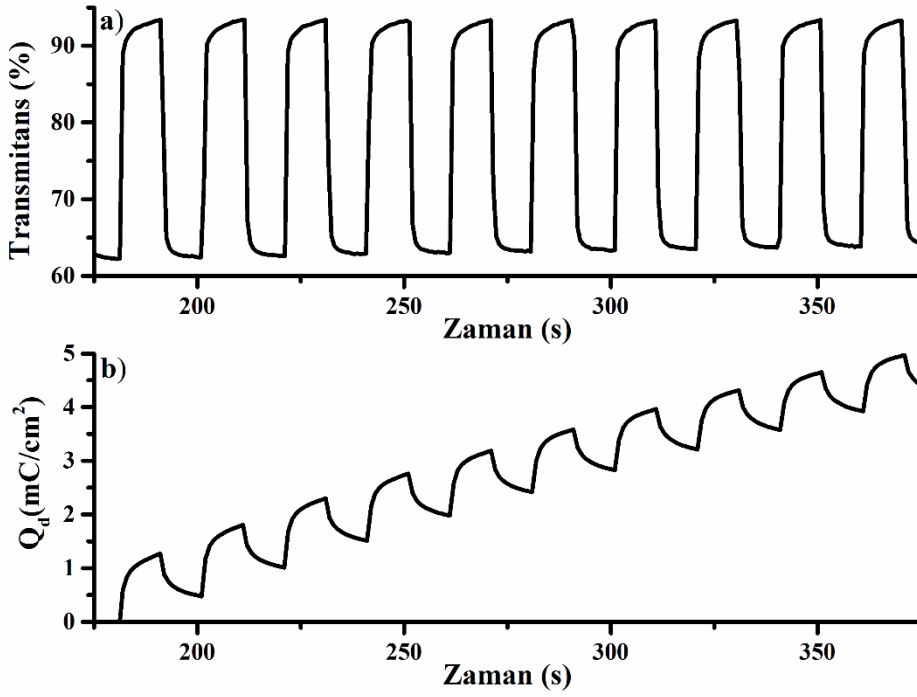
P(SNS-Karbazol)'ün yükseltgenme ve indirgenme ile elektronik geçişlerindeki değişimi incelemek üzere spektroeletrokimya çalışması yapıldı. Yapılan çalışma sonucunda P(SNS-Karbazol)'ün nötral durumdaki bant aralığı 2,50 eV olarak hesaplandı ve polimerin 330-370 nm aralığında soğurma yaptığı belirlendi. P(SNS-Karbazol)'ün UV-Vis spektrumu incelendiğinde polimerin SNS türevlerinden farklı olarak çoklu soğurma davranışı gösterdiği görüldü. 345 nm'de görülen soğurma bandının SNS-N₃ birimine ve 330,370 nm'lerde görülen soğurma bantlarının ise karbazol birimine ait olduğu düşünüldü. P(SNS-Karbazol)'ün UV-Vis spektrumu incelendiğinde uygulanan potansiyelin adım adım artırılmasıyla birlikte $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde azalma gözlenirken 615-900 nm arasında yeni bantların oluşumu gözlemlendi (Şekil 4.42). Şekil 4.42'de her bir spektruma karşılık gelen polimer filmlerinin fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflar incelendiğinde polimerin nötral halde sarı, yükseltgenmiş halde gri renk özelliği gösterdiği ve ara potansiyellerdeki renk değişimleri de incelendiğinde P(SNS-Karbazol)'ün multikromik davranışa sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.42. P(SNS-Karbazol)'ün LiClO₄/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları

P(SNS-Karbazol)'ün tepki zamanı ve optik kontrastını belirlemek üzere kinetik çalışması yapıldı. Deney 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında ITO elektroduna kaplı polimere sarı renk gösterdiği 0,0 V ile mavi renk gösterdiği 1,0 V gerilimin kare dalga formunda 10 s'lik aralıklarla uygulanması ile eş zamanlı olarak 900 nm' de geçirgenlik ölçümünün alınması ile gerçekleştirildi (Şekil 4.43.a). Çalışma sonucunda yapılan hesaplamalarda polimerin optik kontrastı % 27,78 ve tepki zamanı 1,71 s olarak belirlendi. Toplam optik kontrastın % 95'inde ise tepki zamanı 1,31 s olarak belirlendi. Yapılan kinetik çalışması aynı zamanda malzemenin renklenme verimliliğini (CE) hesaplamak için ihtiyacımız olan yük yoğunluğunda değişim datalarını da içermektedir (4.43.b). Elektrokromik malzemeye giren ve çıkan birim yük yoğunluğu başına optik yoğunluktaki değişim değeri malzemenin renklenme verimliliği değerini vermektedir, P(SNS-Karbazol) için bu değer 120 cm²/C olarak belirlenmiştir.

Polimerin farklı potansiyelerde gösterdiği renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere kolorimetrik analiz yapıldı. Kolorimetrik analiz sonucunda elde edilen Y, x, y datalarının L, a, b datalarına çevrilerek polimerin gösterdiği renkler arasındaki renk farklılığı (ΔE_{ab}^*) hesaplandı (Çizelge 4.2).



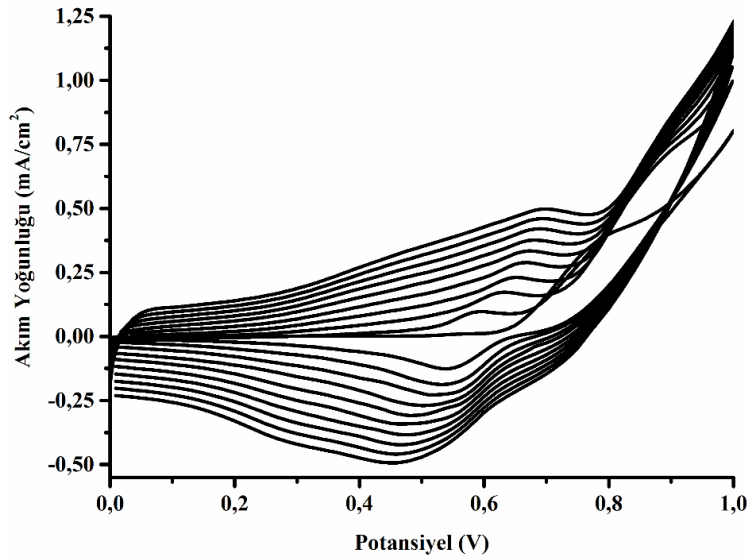
Şekil 4.43. P(SNS-Karbazol)'ün LiClO₄/ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu değişimi

Çizelge 4.2. P(SNS-Karbazol)'ün elektrokromik özellikleri

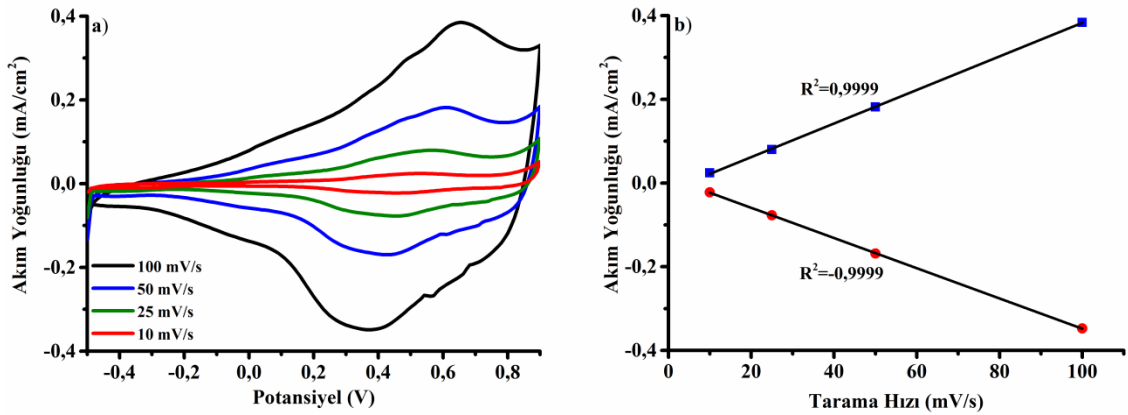
Materyal				P(SNS-Karbazol)					
λ_{max} (nm)				330, 345, 370					
Eg (eV)				2,50					
t ₉₅				1,31					
$\Delta T\%$				27,78					
CE (cm ² /C)				120					
Kolorimetri Datası	Y	x	y	Potansiyel (V)	Renk	L	a	b	ΔE_{ab}^*
-0,2 V	793	0,371	0,399	-0,2 V	Sarı	84	-3	13	15,30
0,0 V	841	0,375	0,402	0,6 V	Yeşil	76	-4	0	
0,1 V	826	0,376	0,403	0,7 V	Mavi	72	-1	-6	7,81
0,2 V	854	0,377	0,404	1,1 V	Gri	56	3	-3	16,76
0,3 V	868	0,378	0,405	-0,2 V	Sarı	84	-3	13	
0,4 V	835	0,376	0,403	1,1 V	Gri	56	3	-3	32,80
0,5 V	737	0,364	0,394	0,8 V					
0,6 V	606	0,348	0,378	0,9 V					
0,7 V	529	0,341	0,364	1,0 V					
0,8 V	478	0,345	0,360	1,1 V					
0,9 V	435	0,349	0,359	1,2 V					
1,0 V	370	0,352	0,361						
1,1 V	300	0,355	0,364						
1,2 V	254	0,360	0,366						

4.3.7. P(SNS-Karbazol-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

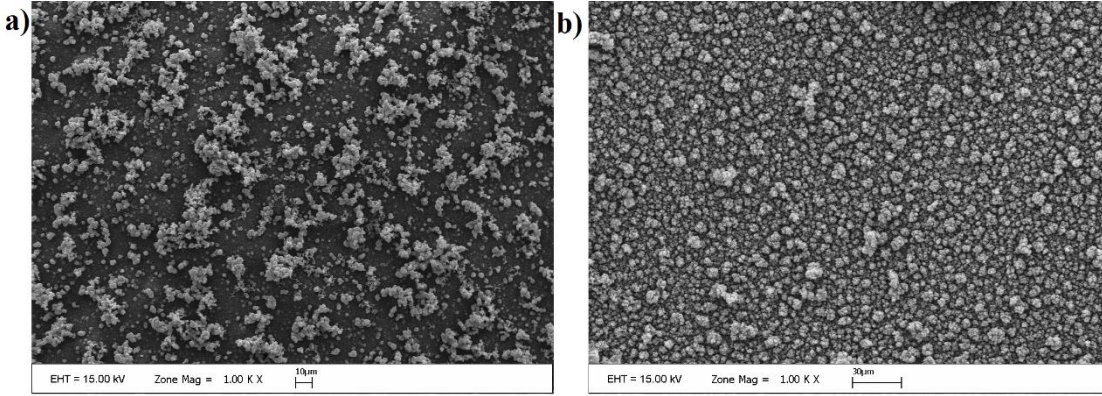
SNS-Karbazol ve EDOT'un kopolimerizasyonu 0,01 M monomer ve 0,005 M komonomer varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi (Şekil 4.44). P(SNS-Karbazol-EDOT)'un monomersiz ortamdaki redoks davranışı incelendiğinde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,65 V ve 0,37 V olarak belirlendi (Şekil 4.45.a). 10, 25, 50 ve 100 mV/s'lerdeki tarama hızlarına karşılık redoks davranışı incelendiğinde ise tarama hızındaki artışla birlikte polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinde doğrusal olarak arttığı görülmektedir ($R^2_{\text{anodik}}=0,9999$, $R^2_{\text{katodik}}=-0,9999$) (Şekil 4.45.b). Şekil 4.46.a'da P(SNS-Karbazol-EDOT) filmine ait SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.44. SNS-Karbazol-EDOT'un LiClO₄/ACN ortamında 100 mV/s tarama



Şekil 4.45. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un LiClO₄/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri

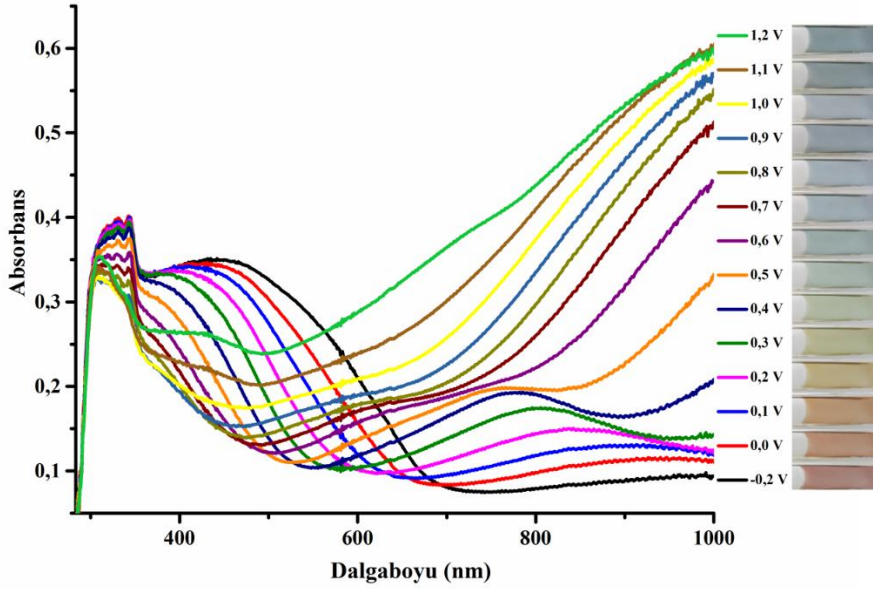


Şekil 4.46. a) P(SNS-Karbazol-EDOT) ve b) PEDOT filmlerinin SEM görüntüleri

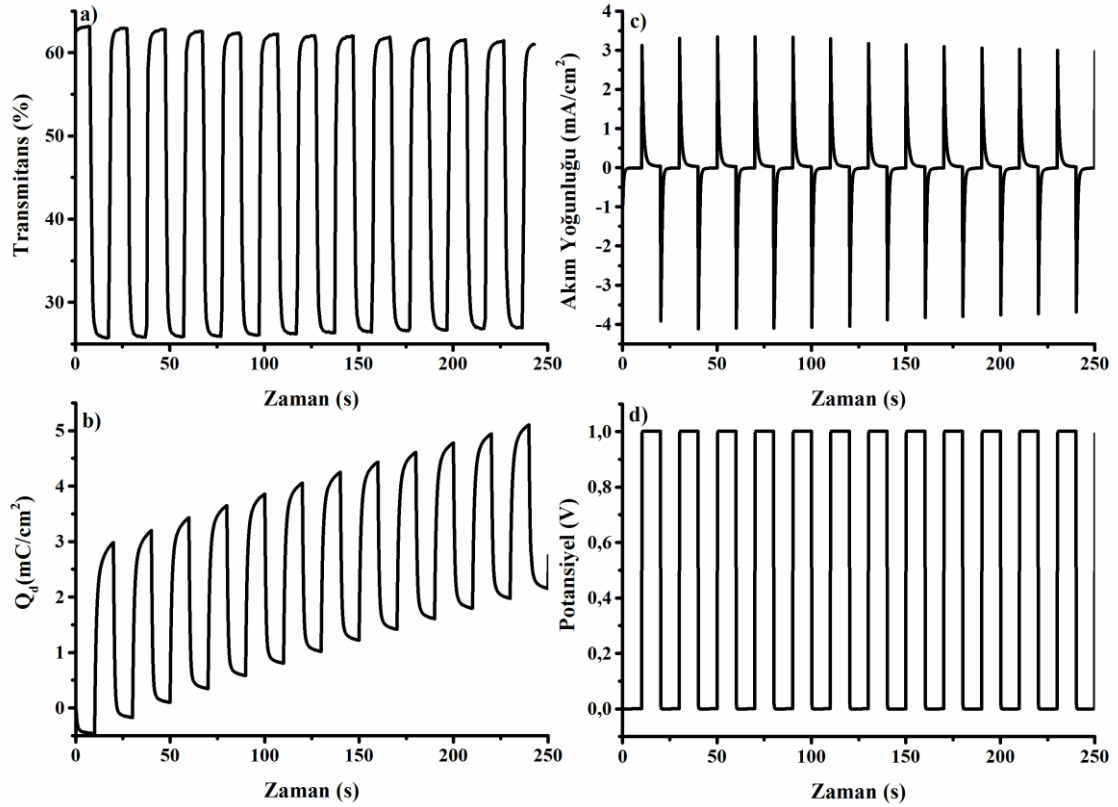
4.3.8. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

Kopolimerin elektrokromik özelliklerini belirlemek üzere spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları yapıldı. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V aralığındaki spektroeletrokimya çalışmasında, potansiyelin kademeli olarak artırılması ile eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumları kaydedildi (Şekil 4.47). Yapılan spektroeletrokimya çalışması sonucunda polimerin nötral haldeki bant aralığı SNS kısmı için 3,49 eV, EDOT kısmı için ise 1,80 eV olarak belirlenirken, kopolimerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 330, 343 ve 455 nm olarak belirlendi. Spektroeletrokimya çalışmasına ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde uygulanan potansiyelin artırılmasıyla birlikte π - π^* geçiş şiddetinde azalma görülürken, 0,5 V' dan itibaren 800 nm civarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları tespit edilmiştir. P(SNS-Karbazol-EDOT) nötral halde yakut, ara potansiyelerde turuncu (0,1 V), sarı (0,3 V), yeşil (0,4 V), mavi (0,7 V) ve yükseltgenmiş halde gri renkler göstererek multikromik davranış sergilemiştir (Şekil 4.47). Kopolimerin kolorimetri çalışmalarına ait Y, x, y dataları ve kopolimerin sergilemiş olduğu renkler arasındaki farklılığı ifade eden ΔE_{ab}^* değerleri Çizelge 4.3'de verilmektedir.

P(SNS-Karbazol-EDOT)'un optik kontrast, tepki zamanı ve renklenme verimliliğini gibi özelliklerini belirlemek üzere kinetik çalışması yapıldı. Kinetik çalışması için indirgenme potansiyeli olarak 0,0 V ve yükseltgenme potansiyeli olarak 1,0 V seçildi ve seçilen potansiyeller 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 10 s'lik aralıklarla kare dalga formunda uygulanırken eş zamanlı olarak 900 nm'deki transmittans değişimi kaydedildi (Şekil 4.48.a). Yapılan çalışma sonucunda P(SNS-Karbazol-EDOT)'un 900 nm'deki turuncu (0,0 V) ve mavi (1,0 V) renkleri arasındaki değişim için optik kontrastı % 34,75, tepki zamanı 1,95 s, toplam optik kontrastın %95'inde ise tepki zamanı 1,33 ve renklenme verimliliği 164 cm²/C olarak belirlendi (Çizelge 4.3).



Şekil 4.47. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroelektrokimya çalışması ve fotoğrafları



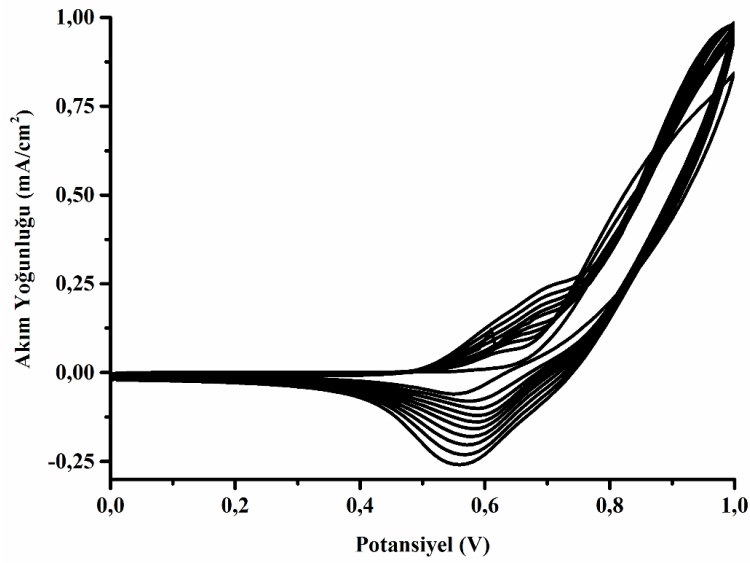
Şekil 4.48. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel değişimleri

Çizelge 4.3. P(SNS-Karbazol-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

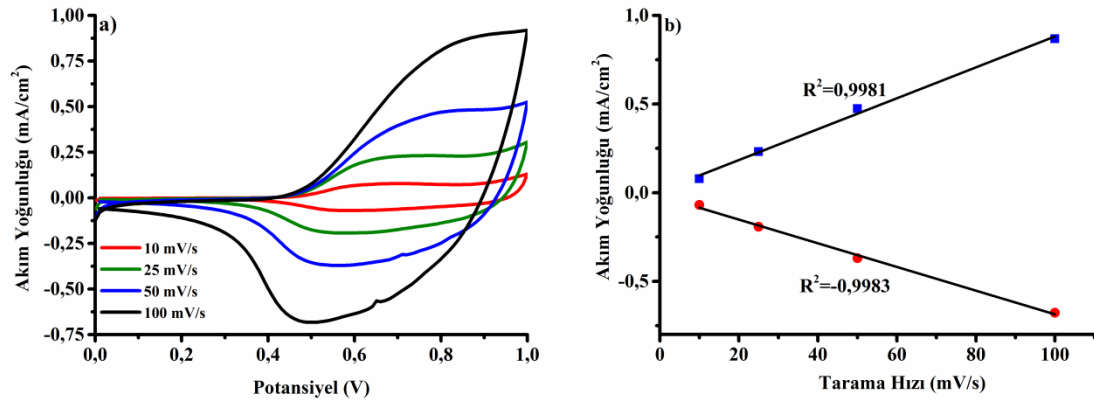
Materyal				P(SNS-Karbazol-EDOT)					
λ_{\max} (nm)				330, 343, 455					
Eg (eV)				3,49, 1,80					
t_{95}				1,33					
$\Delta T\%$				34,75					
CE (cm ² /C)				164					
Kolorimetri Datası	Y	x	y	Potansiyel (V)	Renk	L	a	b	ΔE_{ab}^*
-0,2 V	597	0,426	0,405	-0,2 V	Yakut	78	15	27	7,55
0,0 V	631	0,426	0,410	0,1 V	Turuncu	82	11	32	
0,1 V	683	0,423	0,416						0,3 V
0,2 V	727	0,413	0,422	0,4 V	Yeşil	84	-6	21	
0,3 V	785	0,398	0,423						0,7 V
0,4 V	714	0,378	0,417	1,2 V	Gri	59	0	-2	
0,5 V	688	0,360	0,400						-0,2 V
0,6 V	598	0,344	0,381	1,2 V	Gri	59	0	-2	
0,7 V	531	0,339	0,369						-0,2 V
0,8 V	508	0,342	0,365	1,2 V	Gri	59	0	-2	
0,9 V	482	0,343	0,364						-0,2 V
1,0 V	415	0,345	0,366	1,2 V	Gri	59	0	-2	
1,1 V	339	0,347	0,370						-0,2 V
1,2 V	298	0,350	0,371	1,2 V	Gri	59	0	-2	

4.3.9. P(SNS-Floren) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

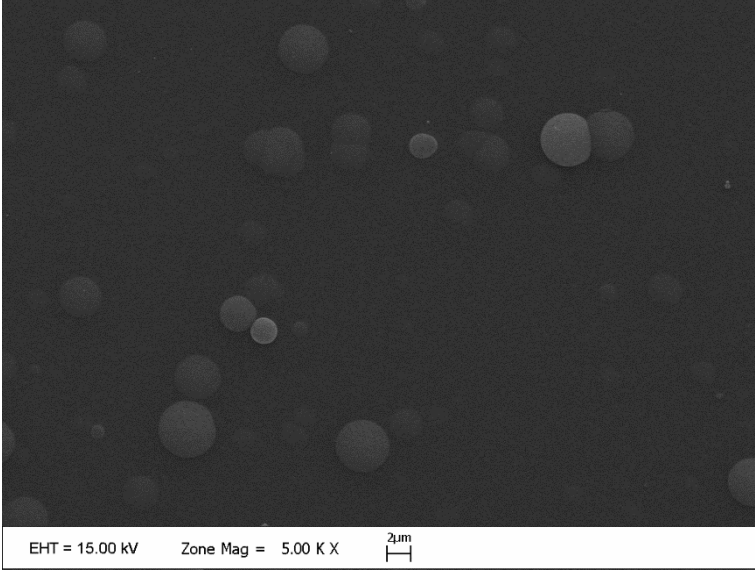
P(SNS-Floren) 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,0 V ve 1,0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile ITO elektrot üzerine sentezlendi (Şekil 4.49). İlgili voltamogramdan SNS-Floren'in yükseltgenme potansiyeli 0,91 V olarak belirlendi. ITO elektrot yüzeyinde büyütülen polimerin yükseltgenme potansiyeli 0,82 V ve polimerin indirgenme potansiyeli 0,49 V olarak belirlendi (Şekil 4.50.a). Farklı tarama hızları ile polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerindeki değişim değerlendirildiğinde, tarama hızındaki artış ile polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerindeki artışın lineer olarak değiştiği gözlemlendi (Şekil 4.50.b). P(SNS-Floren) filminin SEM görüntüsü Şekil 4.51'de verilmektedir.



Şekil 4.49. SNS-Floren'in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



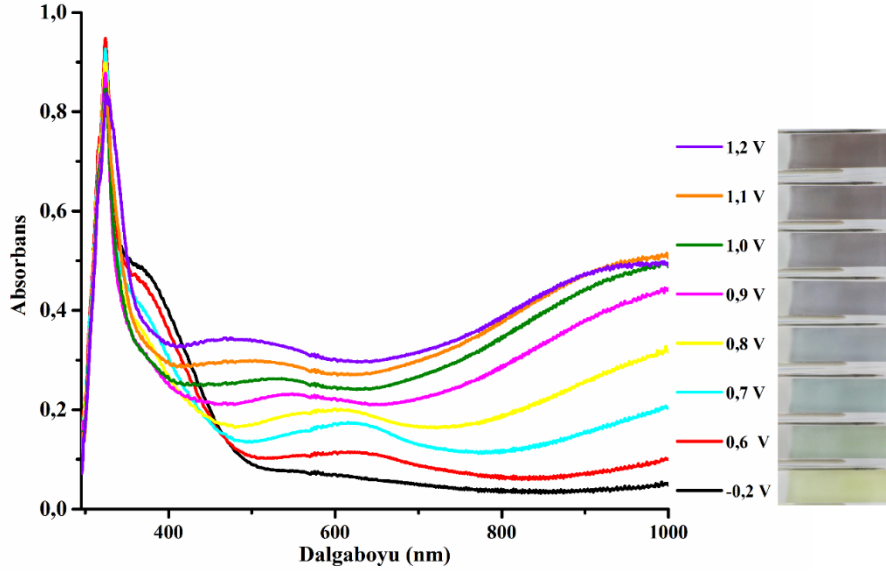
Şekil 4.50. P(SNS-Floren)'in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri



Şekil 4.51. P(SNS-Floren) filminin SEM görüntüsü

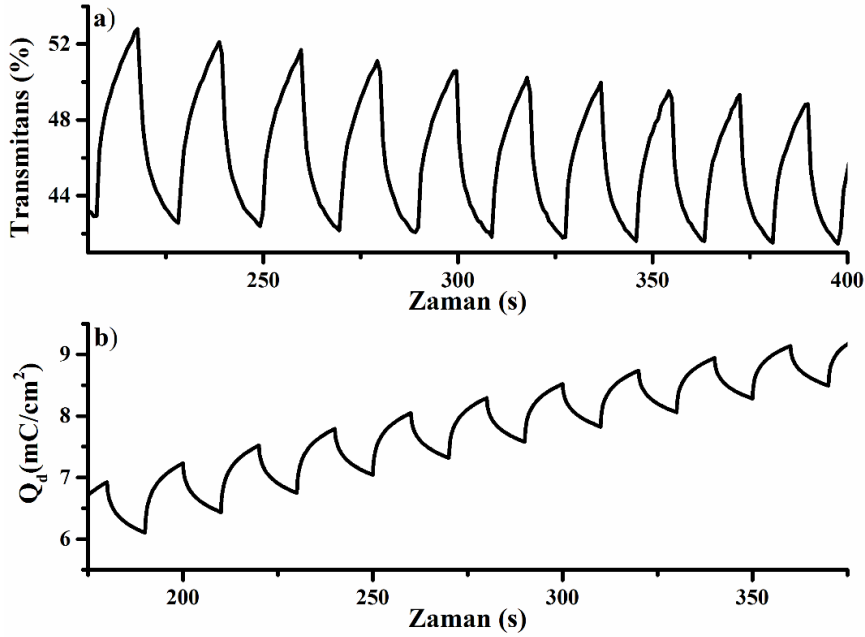
4.3.10. P(SNS-Floren)'in elektrokromik özellikleri

P(SNS-Floren)'in elektrokromik özelliklerini incelemek üzere spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları yapıldı. ITO elektrot üzerine kaplı P(SNS-Floren)'in 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V aralığındaki potansiyellerin uygulanmasıyla yapılan spektroeletrokimya çalışması incelendiğinde, polimerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyunun ($\pi-\pi^*$) 323 nm ve 375 nm olduğu belirlendi. İlgili spektrumdan polimerin nötral haldeki bant aralığı 2,59 eV olarak hesaplandı. Yapılan çalışmada uygulanan potansiyelin artırılmasıyla birlikte $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, uygulanan potansiyelin 0,6 V ve üzerindeki potansiyellere ulaşmasıyla birlikte 620 nm ve 940 nm civarlarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.52). P(SNS-Floren) nötral halde (-0,2 V) açık sarı, ara potansiyelerde yeşil (0,6 V), mavi (0,7 V) ve yükseltgen halde gri (1,1 V) renk göstererek multikromik davranış sergilemiştir. İlgili renklerin sayısal değerlerini ve aralarındaki farklılığın hesaplanabilmesi adına kolorimetri çalışması yapılmış olup ilgili datalar Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.52. P(SNS-Floren)'in LiClO₄/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları

P(SNS-Floren)'in tepki zamanı, yüzde transmittans (% T) ve renklenme verimliliği değerlerini belirlemek üzere 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında yükseltgenme (1,0 V) ve indirgenme (0,0 V) potansiyellerinin 10 s'lik aralıklarla uygulanması ve 900 nm'deki yüzde transmittans değişiminin kaydedilmesi ile kinetik çalışması gerçekleştirildi (Şekil 4.53). Yapılan kinetik çalışması sonucunda polimerin optik kontrastı % 5,53, tepki zamanı 2,92 s, toplam optik kontrastın %95'inde ise tepki zamanı 2,67 s ve renklenme verimliliği 78 cm²/C olarak belirlendi (Çizelge 4.4).



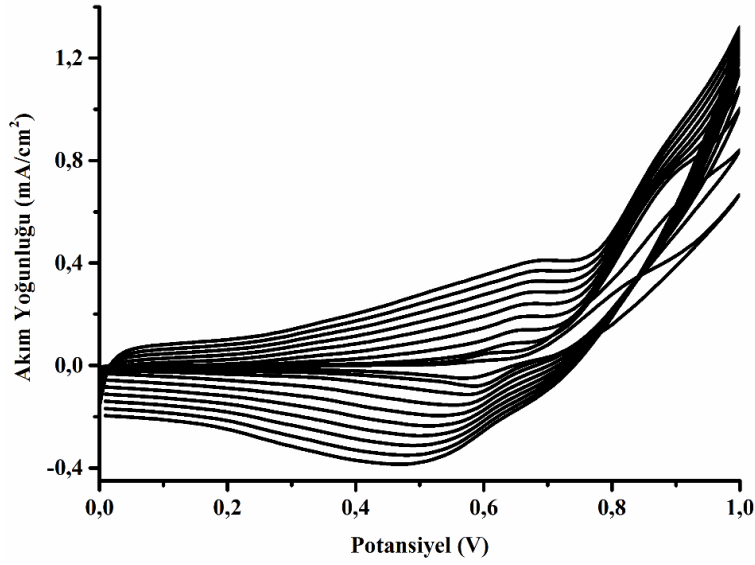
Şekil 4.53. P(SNS-Floren)'in LiClO₄/ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu değişimi

Çizelge 4.4. P(SNS-Floren)'in elektrokromik özellikleri

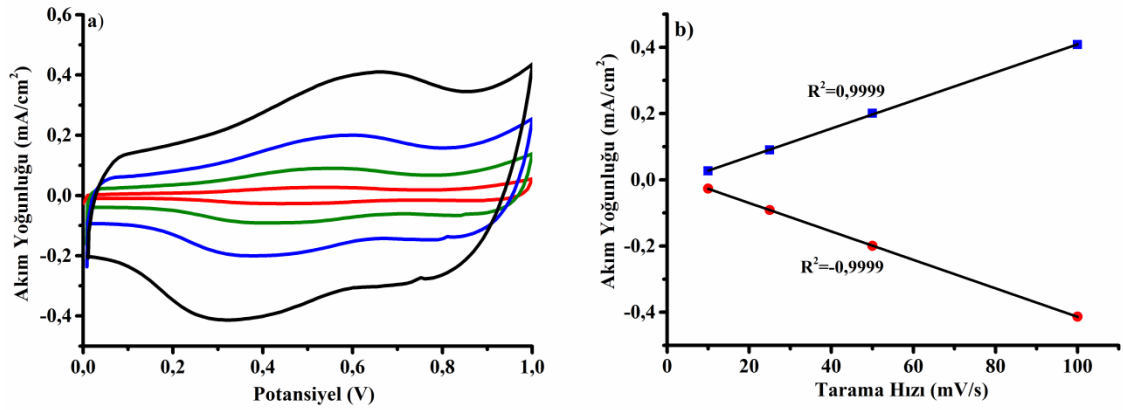
Materyal		P(SNS-Floren)							
λ_{\max} (nm)	323, 375								
Eg (eV)	2,59								
t ₉₅	2,67								
$\Delta T\%$	5,53								
CE (cm ² /C)	78								
Kolorimetri Datası	Y	x	y	Potansiyel (V)	Renk	L	a	b	ΔE_{ab}^*
-0,2 V	1010	0,373	0,401	-0,2 V	Açık Sarı	90	-2	12	7,00
0,0 V	999	0,374	0,402						
0,1 V	999	0,375	0,401	0,6 V	Yeşil	87	-4	6	8,60
0,2 V	1030	0,375	0,403						
0,3 V	1030	0,376	0,403	0,7 V	Mavi	82	-4	-1	16,16
0,4 V	1020	0,375	0,403						
0,5 V	1010	0,373	0,402	1,1 V	Gri	68	4	0	25,77
0,6 V	931	0,363	0,394						
0,7 V	819	0,351	0,382	-0,2 V	Açık Sarı	90	-2	12	25,77
0,8 V	703	0,350	0,373						
0,9 V	639	0,354	0,370	1,1 V	Gri	68	4	0	25,77
1,0 V	574	0,359	0,371						
1,1 V	510	0,365	0,375						25,77
1,2 V	457	0,374	0,378						

4.3.11. P(SNS-Floren-EDOT)'un elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

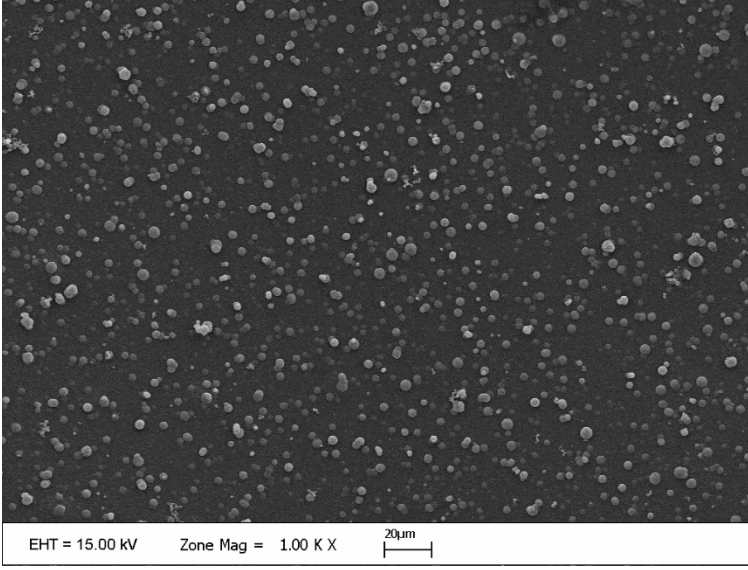
P(SNS-Floren-EDOT) kopolimeri 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 0,01 M SNS-Floren monomeri ve 0,005 M EDOT kopolimeri varlığında 0,0 V- 1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak ITO elektrot üzerine sentezlendi (Şekil 4.54). Monomersiz ortamda kopolimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla, 0,65 V ve 0,32 V olarak tespit edildi (Şekil 4.55.a). Kopolimerin tarama hızı çalışması sonucunda tarama hızındaki artış ile birlikte kopolimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin de doğrusal olarak arttığı belirlendi ($R^2_{\text{anodik}}=0,9999$, $R^2_{\text{katodik}}=-0,9999$)(Şekil 4.55.b). Kopolimer filmine ait SEM görüntüsü Şekil 4.56'da verilmektedir.



Şekil 4.54. SNS-Floren-EDOT'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.55. P(SNS-Floren-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri

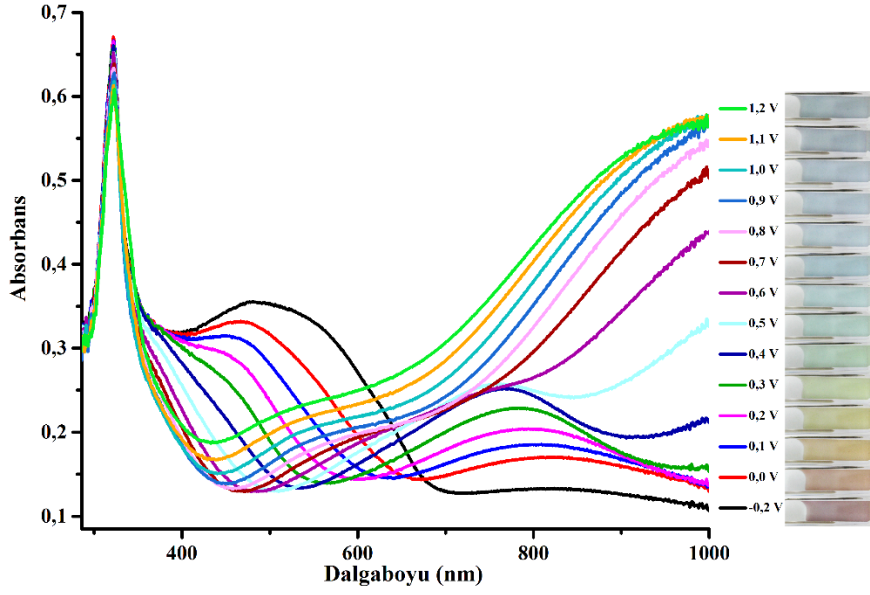


Şekil 4.56. P(SNS-Floren-EDOT) filminin SEM görüntüsü

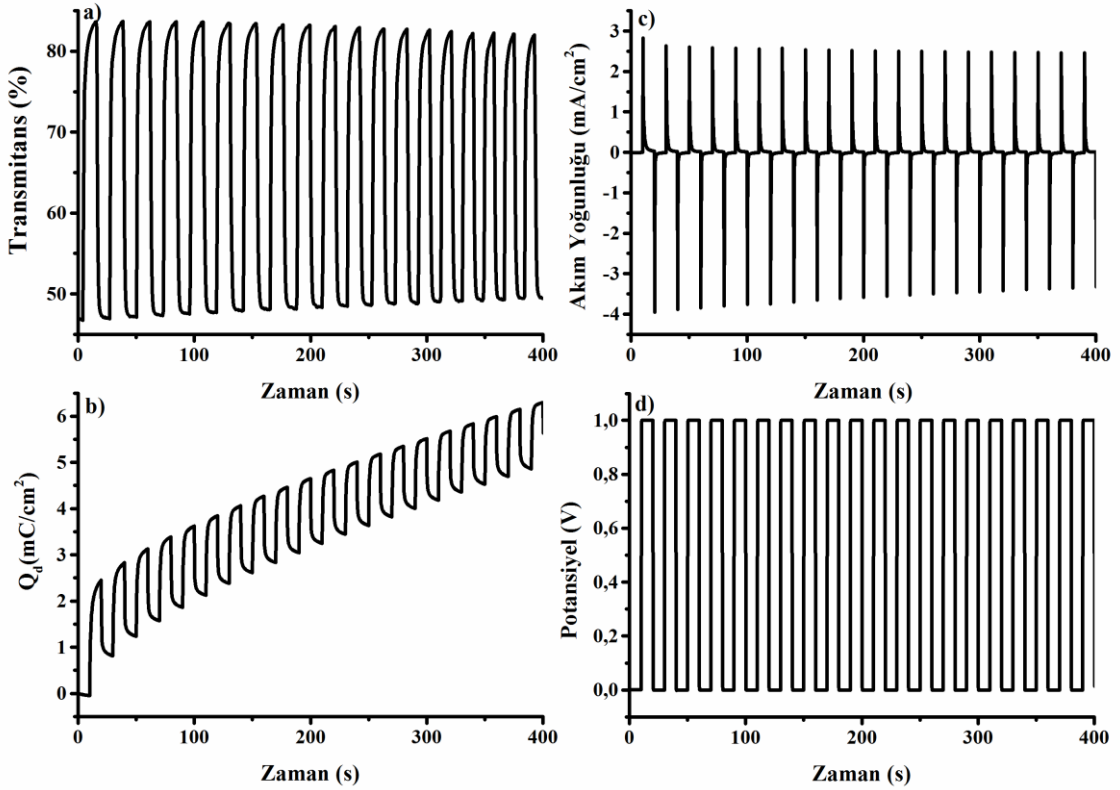
4.3.12. P(SNS-Floren-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

P(SNS-Floren-EDOT)'un bant aralığının belirlenmesi, yükseltgenme ile birlikte elektronik geçişlerini ve elektrokromik özelliklerini değerlendirmek üzere 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığında spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi. Çalışmaya ait spektrum incelendiğinde kopolimerin nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 323 nm ve 490 nm ve bant aralıkları sırasıyla 3,56 eV ve 1,81 eV olarak belirlendi. Uygulanan potansiyelin adım adım arttırılmasıyla spektrumdaki değişim değerlendirildiğinde 323 nm'deki ve 490 nm'deki absorbans şiddetlerinde azalma gözlenirken, uygulanan potansiyelin 0,5 V olması ile birlikte 800 nm civarında yeni bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.57). P(SNS-Floren-EDOT) nötral halde (-0,2 V) bögürtlen rengi ve yükseltgen halde (1,2 V) gri renk gösterirken, ara potansiyelerde turuncu (0,1 V), sarı (0,2 V), yeşil (0,3 V) ve mavi (0,7 V) renk göstererek multikromik davranış sergilemiştir. Kopolimerin sergilediği renklerin sayısal değerlerini belirlemek ve renkler arasındaki farklılığı tespit etmek üzere kolorimetri çalışması yapıldı ve elde edilen datalar Çizelge 4.5'te verildi.

Kopolimerin kinetik çalışmasında yükseltgenme potansiyeli olarak 1,0 V ve indirgenme potansiyeli olarak 0,0 V seçildi. Seçilen potansiyellerin 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 10 s'lik aralıklarla kare dalga formunda uygulanması ile 900 nm'deki yüzde transmitans değişiminin kaydedildi (Şekil 4.58). Çalışma sonucunda P(SNS-Floren-EDOT)'un optik kontrastı % 31,26 ve tepki zamanı 2,35 s ve toplam optik kontrastın %95'indeki tepki zamanı 1,87 s olarak belirlendi. Kopolimerin renklenme verimliliği 155 cm²/C olarak hesaplandı (Çizelge 4.5).



Şekil 4.57. P(SNS-Floren-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroelektrokimya çalışması ve fotoğrafları



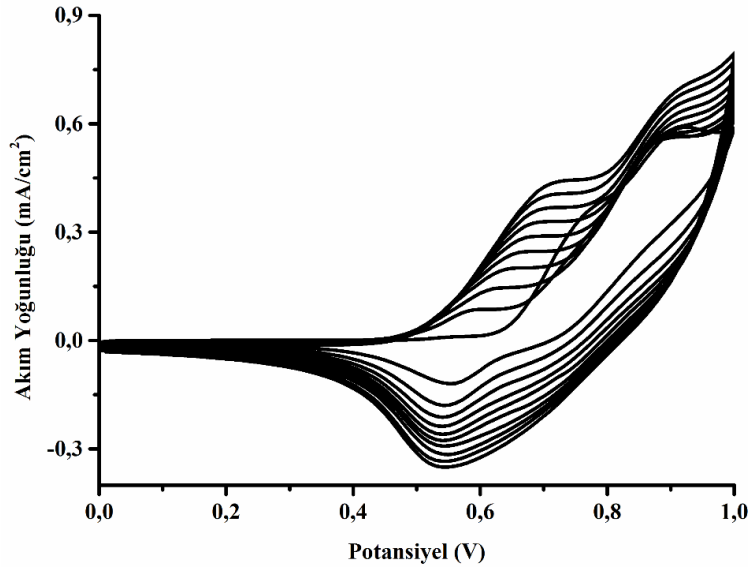
Şekil 4.58. P(SNS-Floren-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel değişimleri

Çizelge 4.5. P(SNS-Floren-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

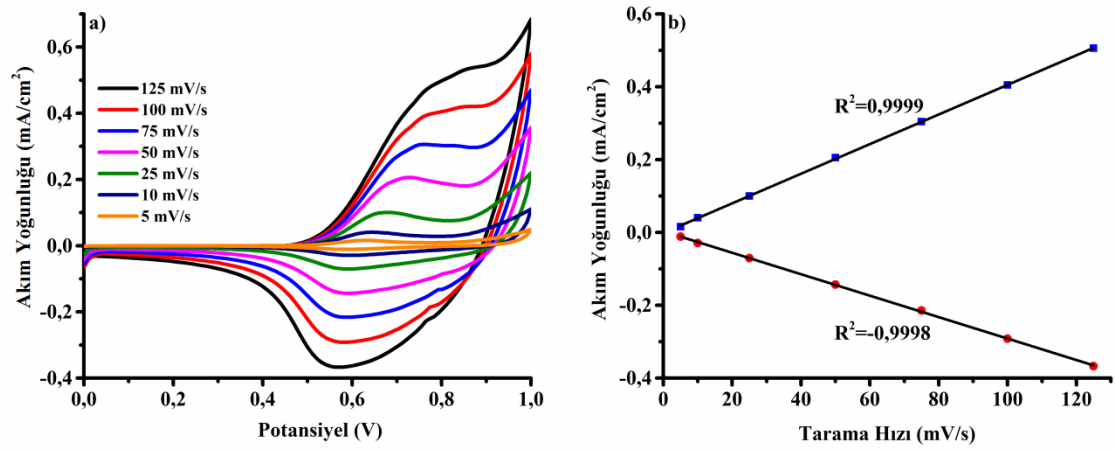
Materyal				P(SNS-Floren-EDOT)					
λ_{\max} (nm)				323, 490					
E_g (eV)				3,56, 1,81					
t_{95}				1,87					
$\Delta T\%$				31,26					
CE (cm ² /C)				155					
Kolorimetri Datası	Y	x	y	Potansiyel (V)	Renk	L	a	b	ΔE_{ab}^*
-0,2 V	813	0,386	0,387	-0,2 V	Böğürtlen	85	8	9	5,39
0,0 V	866	0,387	0,389						
0,1 V	896	0,387	0,395	0,1 V	Turuncu	88	6	13	4,47
0,2 V	930	0,381	0,399						
0,3 V	971	0,376	0,401	0,3 V	Sarı	90	2	13	3,16
0,4 V	994	0,369	0,400						
0,5 V	995	0,361	0,396	0,4 V	Yeşil	91	-1	13	16,25
0,6 V	937	0,350	0,382						
0,7 V	917	0,348	0,377	0,7 V	Mavi	89	-3	-3	5,92
0,8 V	891	0,350	0,375						
0,9 V	867	0,351	0,375	1,2 V	Gri	84	0	-2	13,64
1,0 V	848	0,352	0,376						
1,1 V	818	0,353	0,377	-0,2 V	Böğürtlen	85	8	9	13,64
1,2 V	785	0,354	0,377	1,2 V	Gri	84	0	-2	

4.3.13. P(SNS-Antrasen) homopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

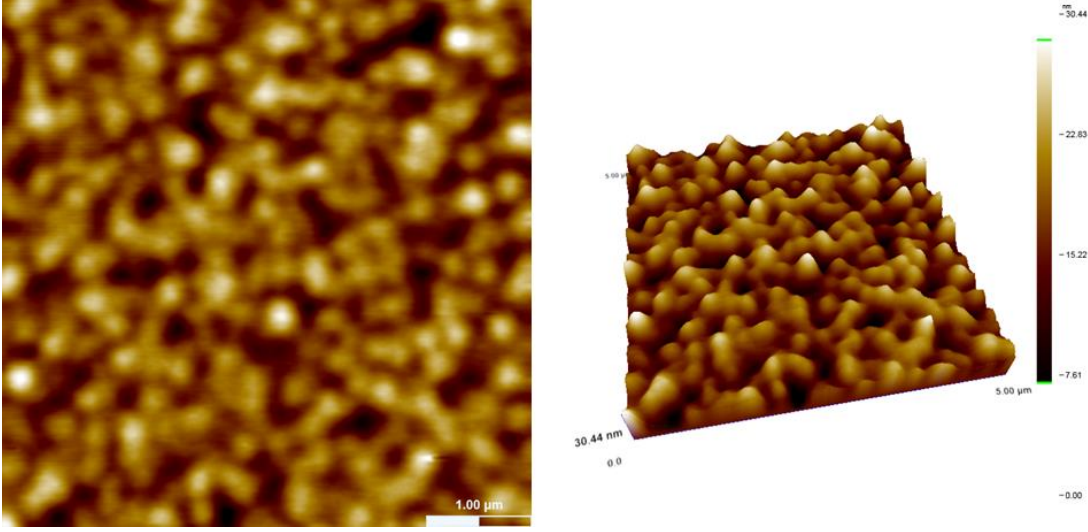
SNS-Antrasen monomerinin redoks aktivitesi 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızında 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Yapılan çalışma sonucunda SNS-Antrasen monomerinin yükseltgenme potansiyeli 0,91 V olarak belirlendi (Şekil 4.59). Polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini belirlemek üzere ITO elektrot yüzeyinde sentezlenmiş olan P(SNS-Antrasen)'in monomersiz 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında dönüşümlü voltamogramı alındı ve polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla, 0,78 V ve 0,58 V olarak belirlendi (Şekil 4.60.a). Polimerin 5, 10, 25, 50, 75, 100 ve 125 mV/s'lerdeki tarama hızı çalışmalarının sonucunda, polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal şekilde arttığı tespit edildi ($R^2_{\text{anodik}}=0,9999$, $R^2_{\text{katodik}}=-0,9998$) (Şekil 4.60.b). Homopolimer filminin yüzey morfolojisini belirlemek üzere yapılan AFM çalışmasına ait görüntü Şekil 4.61'de bulunmaktadır.



Şekil 4.59. SNS-Antrasen'in LiClO₄/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



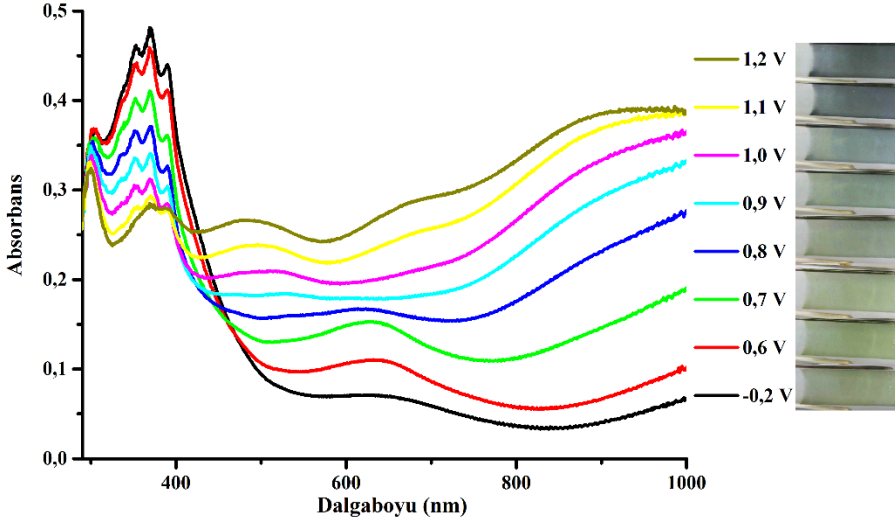
Şekil 4.60. P(SNS-Antrasen)'in LiClO₄/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri



Şekil 4.61. P(SNS-Antrasen)'in AFM görüntüsü

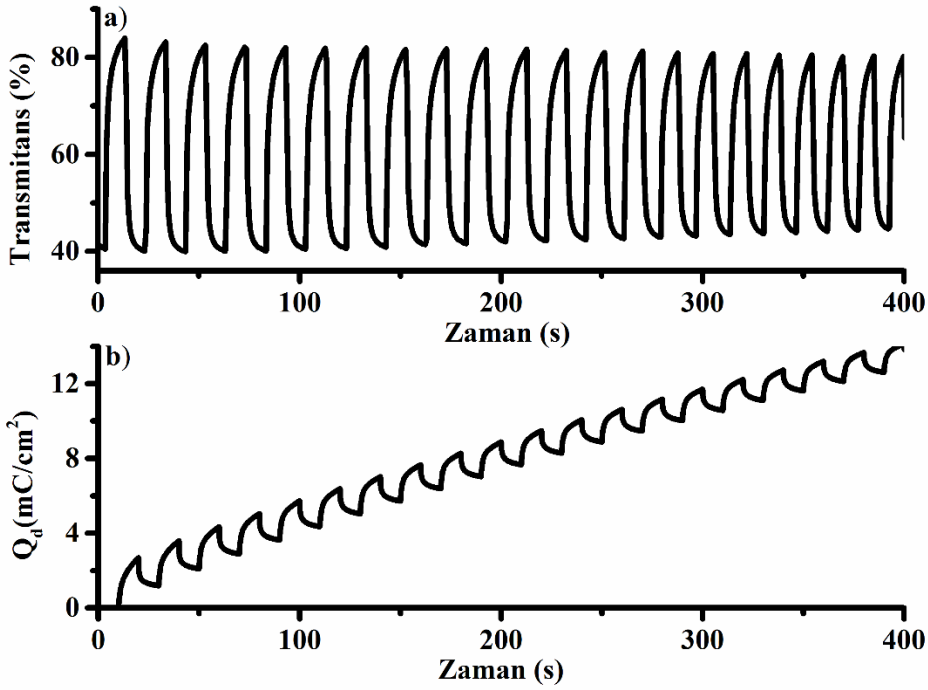
4.3.14. P(SNS-Antrasen)'in elektrokromik özellikleri

0,01 M SNS-Antrasen ve 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında potansiyodinamik olarak sentezlenen P(SNS-Antrasen)'in spektroeletrokimya çalışması monomersiz çözücü destek elektrolit ortamında -0,2 V ile 1,2 V aralığında potansiyellerin uygulamasıyla eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumlarının kaydedilmesi ile gerçekleştirildi. Yapılan çalışma sonucunda polimerin nötral haldeki bant aralığı 2,57 eV ve maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 352, 370 ve 391 nm olarak tespit edildi. İlgili spektrum incelendiğinde, uygulanan potansiyelin arttırılmasıyla birlikte π - π^* geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, uygulanan potansiyelin 0,6 V olmasıyla birlikte 630 nm civarında ve 0,9 V olmasıyla birlikte 890 nm civarında yeni bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.62). P(SNS-Antrasen) diğer polimerlerden farklı olarak nötral halde yeşil renk özelliği gösterirken, yükseltgen halde mavi renk özelliği sergiledi. Polimerin gösterdiği renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere kolorimetri çalışması yapıldı (Çizelge 4.6).



Şekil 4.62. P(SNS-Antrasen)'in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında -0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığındaki spektroeletrokimya çalışması ve fotoğrafları

P(SNS-Antrasen)'in sergilemiş olduğu yeşil ve mavi renkler arasındaki tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği gibi değerleri belirlemek üzere kinetik çalışması yapıldı. Yapılan kinetik çalışmasında ayrıca polimer filminin kalınlığının optik kontrast ve tepki süresine olan etkisini değerlendirildi, bu çalışma için sabit monomer derişimindeki çözeltiden potansiyodinamik olarak ve döngü sayıları (5,10,20) değiştirilerek üç farklı kalınlıkta P(SNS-Antrasen) filmi elde edildi. Her bir homopolimer filmi için kinetik çalışmasında yükseltgenme potansiyeli 1,0 V ve indirgenme potansiyeli 0,0 V seçildi ve seçilen potansiyeller 10 s'lik aralıklarla kare dalga formunda uygulanarak 370 ve 900 nm'lerdeki yüzde transmittans değişimleri kaydedildi (Şekil 4.63). Çalışma sonucunda 5 döngü ile sentezlenen polimer için 370 nm'deki optik kontrast % 8,5 ve tepki süresi 1,80 s, 900 nm'deki optik kontrast % 25,30 tepki süresi 1,82 s bulunurken, 10 döngü ile sentezlenen polimer için 370 nm'deki optik kontrast % 7,09, tepki süresi 1,40 s ve 900 nm'deki optik kontrast ve tepki süreleri sırasıyla % 29,28 ve 1,96 s, 20 döngü ile sentezlenen polimer için ise optik kontrast ve tepki süresi sırasıyla 370 nm için % 5,4, 2,7 s ve 900 nm için %21,75, 3,23 s olarak bulundu. 10 döngü ile sentezlenen P(SNS-Antrasen) için renklenme verimliliği değerleri 370 nm için $78 \text{ cm}^2/\text{C}$ ve 900 nm için $196 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplandı (Çizelge 4.6).



Şekil 4.63. P(SNS-Antrasen)'in LiClO₄/ACN ortamındaki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu değişimi

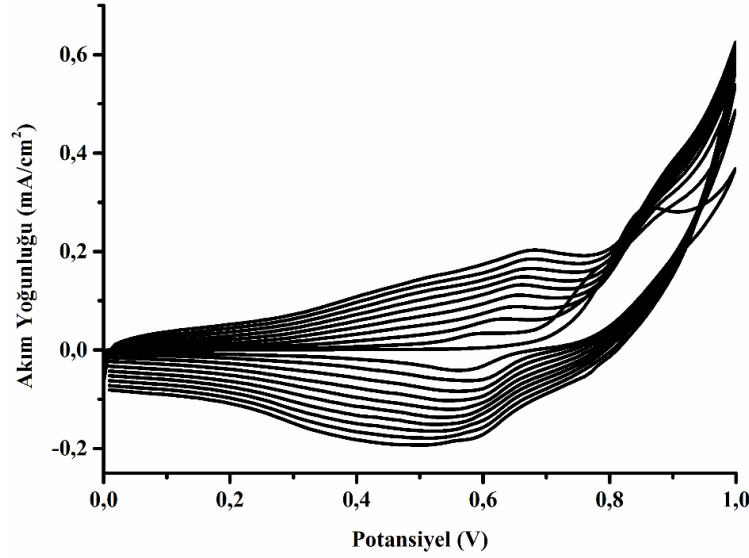
Çizelge 4.6. P(SNS-Antrasen)'in elektrokromik özellikleri

Materyal				P(SNS-Antrasen)			
λ_{max} (nm)				352, 370, 391			
Eg (eV)				2,57			
t ₉₅				1,40 (370 nm), 1,96 (900 nm)			
$\Delta T\%$				7,09 (370 nm), 29,28 (900 nm)			
CE (cm ² /C)				78 (370 nm), 196 (900 nm)			
Kolorimetri Data	Y	x	y	Kolorimetri Data	Y	x	y
-0,2 V	1290	0,370	0,394	0,6 V	1160	0,358	0,384
0,0 V	1270	0,370	0,394	0,7 V	1090	0,356	0,379
0,1 V	1280	0,370	0,394	0,8 V	1020	0,357	0,377
0,2 V	1280	0,370	0,394	0,9 V	1020	0,359	0,377
0,3 V	1260	0,371	0,396	1,0 V	945	0,360	0,378
0,4 V	1290	0,370	0,395	1,1 V	920	0,362	0,380
0,5 V	1250	0,365	0,391	1,2 V	893	0,369	0,383

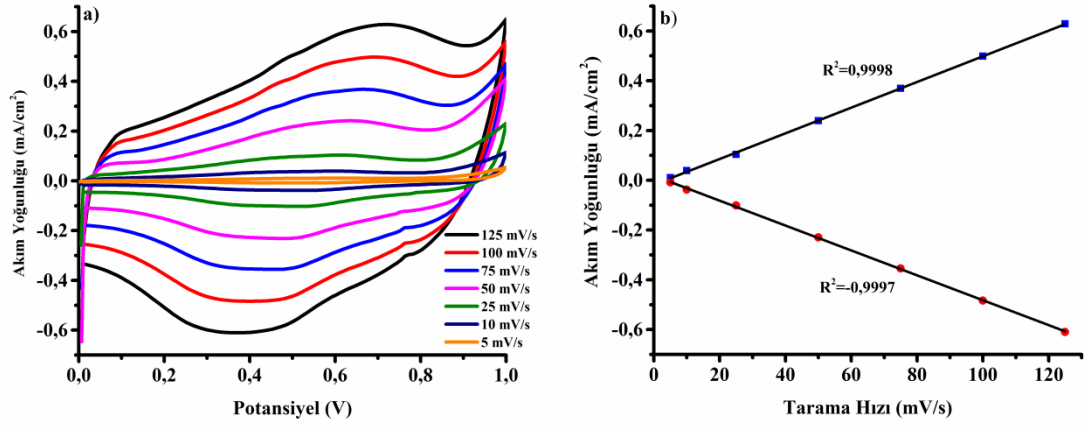
4.3.15. P(SNS-Antrasen-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

P(SNS-Antrasen-EDOT) kopolimeri 0,01 M SNS-Antrasen ve 0,005 M EDOT varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızında 0,0 V ile 1,0 V aralığında potansiyodinamik olarak sentezlendi (Şekil 4.64). Dönüşümlü voltametri

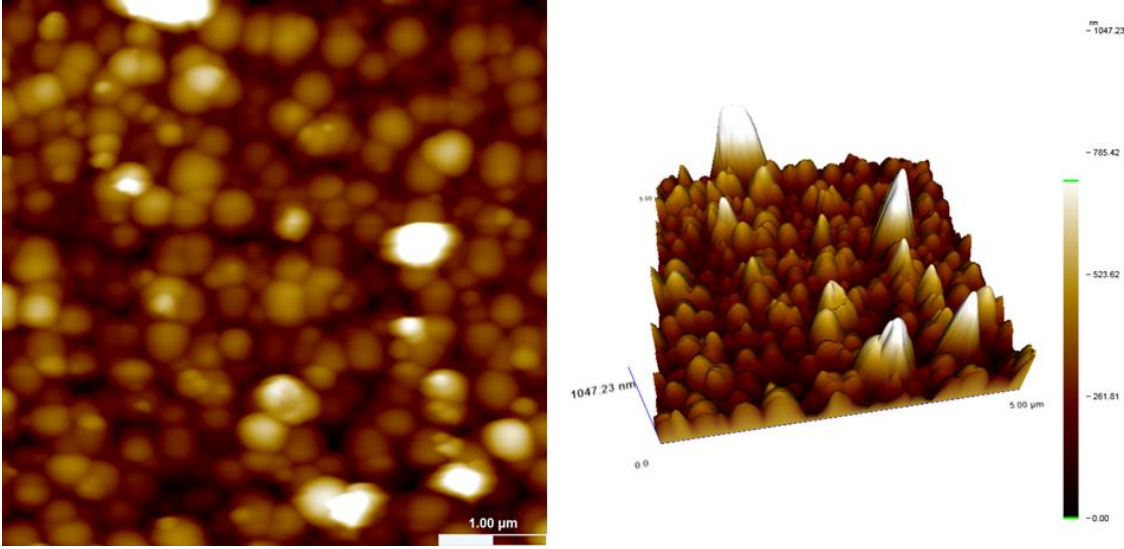
teknîği ile ITO elektrot yüzeyinde oluşan kopolimerin monomersiz ortamdaki yükseltgenme potansiyeli 0,68 V ve indirgenme potansiyeli 0,39 V olarak tespit edildi (Şekil 4.65.a). P(SNS-Antrasen-EDOT)'un 5, 10, 25, 50, 75, 100 ve 125 mV/s'lerdeki tarama hızlarına karşılık redoks davranışı incelendiğinde, tarama hızındaki artışla kopolimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinde doğrusal olarak artış gözlemlendi ($R^2_{\text{anodik}}=0,9998$, $R^2_{\text{katodik}}=-0,9997$) (Şekil 4.65.b). Şekil 4.66 kopolimer filminin yüzey morfolojisini belirlemek üzere yapılan AFM çalışmasına ait görüntüyü içermektedir.



Şekil 4.64. SNS-Antrasen-EDOT'un LiClO₄/ACN ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.65. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un LiClO₄/ACN ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafikleri

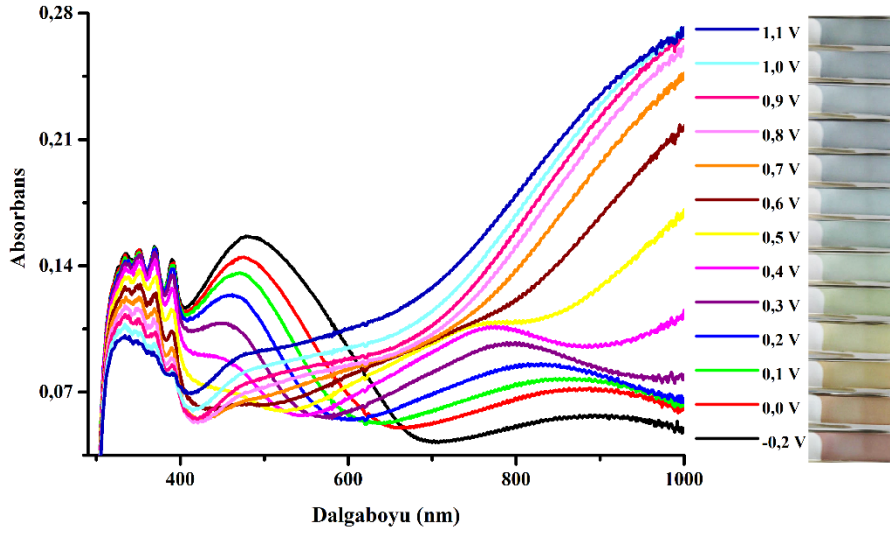


Şekil 4.66. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un AFM görüntüsü

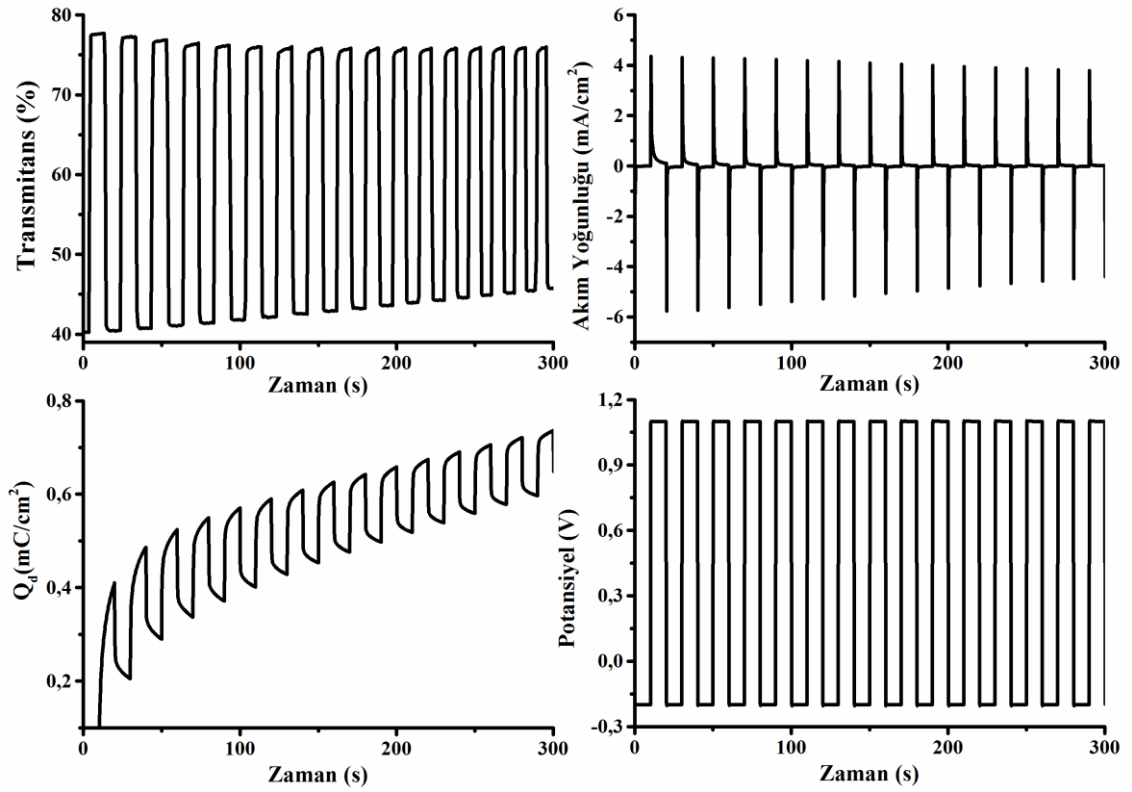
4.3.16. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

P(SNS-Antrasen-EDOT)'un yükseltgenme ile elektronik geçişlerinde oluşan değişimleri gözlemlemek adına 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında -0,2 V ile 1,1 V potansiyel aralığında spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 334, 351, 370, 390, 485 nm ve bant aralıkları 3,09 ve 1,82 eV olarak tespit edildi. İlgili spektrum incelendiğinde uygulanan potansiyelin artması ile kopolimerin maksimum soğurma yaptığı dalga boylarındaki pik şiddetlerinde azalma gözlenirken, 0,5 V'dan itibaren 890 nm civarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.67). Kopolimer çeşitli potansiyelerde, pembemsi-kırmızı (-0,2 V), turuncu (0,0 V), sarı (0,2 V), yeşil (0,3 V) ve mavi (0,7 V) gibi çeşitli renkler göstererek multikromik davranış sergiledi. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un göstermiş olduğu renklerin objektif olarak değerlendirilebilmesi ve renkler arasındaki farklılığın belirlenmesi üzere kolorimetri çalışması gerçekleştirildi. Çalışmaya ait datalar ve ilgili hesaplamalar Çizelge 4.7'de gösterilmektedir.

P(SNS-Antrasen-EDOT)'un kinetik çalışmasında diğer polimerlerden farklı olarak sadece tam indirgenme ve tam yükseltgenme potansiyelleri arasında değil, diğer potansiyel aralıklarında da çalışmalar yapıldı. Sabit derişimde monomer ve komonomer içeren çözeltilerden eşit döngü sayısı ile 4 adet kopolimer filmi hazırlandı ve hazırlanan filmler için pembemsi kırmızı (-0,2 V)–mavi (1,1 V), turuncu (0,0 V)–mavi (1,0 V), sarı (0,2 V)–mavi (1,1 V) ve yeşil (0,4 V)–mavi (1,1 V) renk aralıklarındaki potansiyeller ve spektroeletrokimya çalışmasına göre takip dalga boyları belirlenerek kinetik çalışması gerçekleştirildi. Tam indirgenme (-0,2 V) ve tam yükseltgenme (1,1 V) potansiyelleri seçilerek yapılan kinetik çalışması için 485 nm'deki optik kontrast, toplam optik kontrastın % 95'indeki tepki zamanı ve renklenme verimliliği sırasıyla, % 14,40, 0,65 s ve 86 cm²/C ve 900 nm (Şekil 4.68) için bu değerler %28,88, 0,67 s ve 193 cm²/C olarak hesaplandı (Çizelge 4.7). Diğer potansiyel aralıklarında yapılan çalışmalar için optik kontrast, toplam optik kontrastın % 95'indeki tepki zamanı ve renklenme verimliliği değerleri Çizelge 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.67. P(SNS-Antrasen-EDOT)'in $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında $-0,2 \text{ V}$ ile $1,1 \text{ V}$ potansiyel aralığındaki spektroelektrokimya çalışması ve fotoğrafları



Şekil 4.68. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında 900 nm 'deki zamana karşı a) % Transmittans, b) Yük Yoğunluğu, c) Akım Yoğunluğu ve d) Potansiyel değişimleri

Çizelge 4.7. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un elektrokromik özellikleri

Materyal				P(SNS-Antrasen-EDOT)					
λ_{\max} (nm)				334, 351, 370, 390, 485					
E_g (eV)				3,09, 1,82					
t_{95}				0,65 (485 nm), 0,67 (900 nm)					
$\Delta T\%$				14,40 (485 nm), 28,88 (900 nm)					
CE (cm ² /C)				86 (485 nm), 193 (900 nm)					
Kolorimetri Datası	Y	x	y	Potansiyel (V)	Renk	L	a	b	ΔE_{ab}^*
-0,2 V	916	0,384	0,383	-0,2 V	Pembemsi kırmızı	81	8	4	6,48
0,0 V	1040	0,389	0,391	0,0 V	Turuncu	85	7	9	8,12
0,1 V	1110	0,386	0,397	0,2 V	Sarı	89	0	10	4,36
0,2 V	1160	0,379	0,400	0,3 V	Yeşil	90	-3	7	10,20
0,3 V	1190	0,370	0,399	0,7 V	Mavi	88	-3	-3	
0,4 V	1180	0,361	0,393						
0,5 V	1170	0,356	0,387						
0,6 V	1150	0,355	0,383						
0,7 V	1140	0,355	0,381						
0,8 V	1110	0,356	0,380						
0,9 V	1100	0,356	0,380	-0,2 V	Pembemsi kırmızı	81	8	4	14,80
1,0 V	1070	0,356	0,380	0,7 V	Mavi	88	-3	-3	
1,1 V	1050	0,356	0,381						
1,2 V	1030	0,356	0,382						

Çizelge 4.8. P(SNS-Antrasen-EDOT)'un kinetik çalışmalarına ait bulgular

Uygulanan Potansiyeller (V)	Renkler	Dalgaboyu (nm)	Tepki Süresi (s) t_{95}	Optik Kontrast (%T)
-0,2 V-1,1 V	Pembemsi	485	0,65	14,40
	kırmızı-Mavi	900	0,67	28,88
0,0 V-1,0 V	Turuncu-Mavi	476	0,66	11,77
		900	0,67	24,78
0,2 V-1,1 V	Sarı-Mavi	458	0,64	7,42
		900	0,65	19,17
0,4 V-1,1 V	Yeşil-Mavi	443	0,66	6,61
		900	1,16	17,94

5. TARTIŞMA

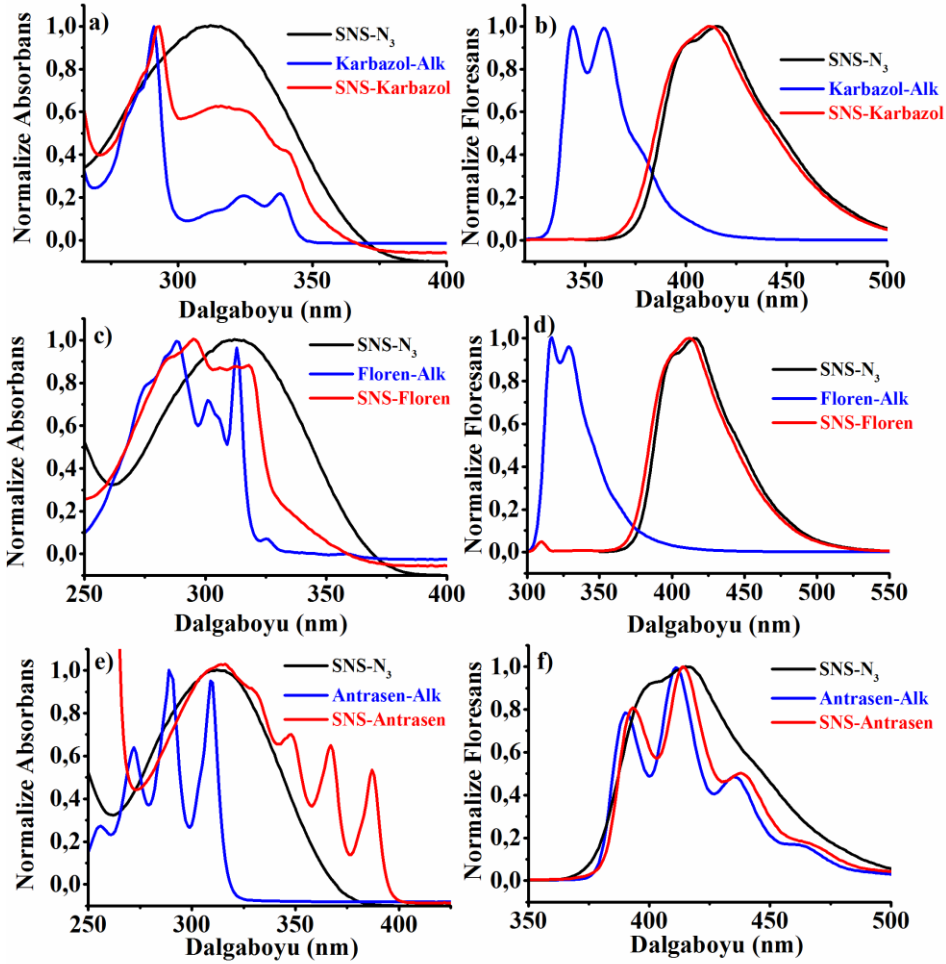
Organik konjuge polimerlerin özellikleri, polimer zincirinin konjugasyon derecesine güçlü bir şekilde bağlı olduğundan, polimerlerin üretiminde kullanılan başlangıç monomerlerin konfigürasyonları son derece önemlidir. Politiyofen ve polipirol türevlerinin ilgi çekici özelliklerinden dolayı hem tiyofen hem de pirol grupları içeren konjuge polimerlerin sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda, 2,2'-bitiyofen, 2-(2-tiyenil)pirol, N-metil-2-(2-tiyenil)pirol ve N-metil-2,5-di(2-tiyenil)pirol gibi yapıların bu tür çalışmalar için kabul edilebilir olduğu görülmüştür (Aleman vd 1998).

İlk kez 1987 yılında Ferraris ve grubu iletken organik polimerlerin gelişiminde önemli bir yere sahip olan üçlü heteroaromatik yapıyı (SNS) sentezlemişlerdir (Ferraris ve Skiles 1987). Düşük yükseltgenme potansiyeli, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolayca polimerleşebilir oluşu, kopolimerleşmeye yatkınlığı ve cazip elektrokromik özellikleri ile SNS türevleri araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. İletken polimerlerin optik özelliklerinin temel olarak polimerin bant aralığına bağlı olduğu bilinmektedir. Monomer yapısındaki sübstituentler ve temel zincir yapısındaki sübstituentler ile polimerin etkin konjugasyon uzunluğu dolayısıyla bant aralığının istenilen şekilde kontrol edilebilirliği, farklı fonksiyonel gruplar içeren yeni polimerlerin tasarlanmasına olanak sağlamakta ve gelecek uygulamalar için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu nedenle farklı fonksiyonel gruplar içeren yeni SNS türevlerinin sentezi üzerine çeşitli araştırmacılar tarafından yoğun çalışmalar yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Bahsi geçen sebeplerden ötürü, bu çalışmada daha önce literatürde yer almayan farklı fonksiyonel gruplar içeren SNS monomerleri ve polimerleri sentezlenip, elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerini incelendi.

Tez çalışması kapsamında, SNS heteroaromatik grubu floresan özellik gösteren çeşitli gruplar ile klik kimyası vasıtasıyla eşleştirilmiş ve SNS-Karbazol, SNS-Floren ve SNS-Antrasen monomerleri yüksek verimlerle sentezlenmiştir. SNS türevlerinin çeşitli fonksiyonel gruplarla sübstitüsyonu farklı gruplar tarafından aktif şekilde çalışmaya devam edilen bir konudur ve genel olarak Paal-Knorr halka kapama tepkimesinde kullanılan primer aminin değiştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmayla SNS türevlerinin geliştirilmesi için Paal-Knorr yönteminden farklı olarak, daha yüksek verim ve daha ılımlı reaksiyon koşullarıyla klik kimyasının kullanılabilirliği gösterilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen monomerler ve ara basamak ürünleri genel olarak ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, UV-Vis ve Floresans teknikleri ile, polimerlerden bazıları da AFM ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Monomerlere ait NMR spektrumları değerlendirildiğinde, SNS- N_3 birimine sübstitüe edilen florofor gruplara ait sinyaller genel olarak 8,47-7,26 ppm civarında, SNS birimine ait sinyaller ise 7,3-6,4 ppm civarında gözlenirken, yapının sentezlendiğini destekleyen triazol ünitesine ait sinyaller ise genel olarak 6,5-6,3 ppm civarında gözlemlenmiştir. Ayrıca bazı monomerler için alınan MS spektrumlarında monomerlere ait moleküler iyon pikleri yapıların sentezlendiğini kesin olarak kanıtlar niteliktedir. Monomerlere ait UV-Vis spektrumları incelendiğinde, spektrumun hem florofor gruplara hem de SNS- N_3 yapısına ait sinyalleri içerdiği gözlemlenirken, monomerlerin floresans spektrumları incelendiğinde ise SNS-Floren ve SNS-Karbazol'ün floresans

spektrumlarının SNS-N₃ spektrumuna çok benzer olduğu SNS-Antrasen'in floresans spektrumunun ise diğerlerinden farklı olarak alkin fonksiyonlu antrasenin spektrumuna benzediği gözlemlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Florofor grubun absorbans ve floresans özelliklerine etkisi

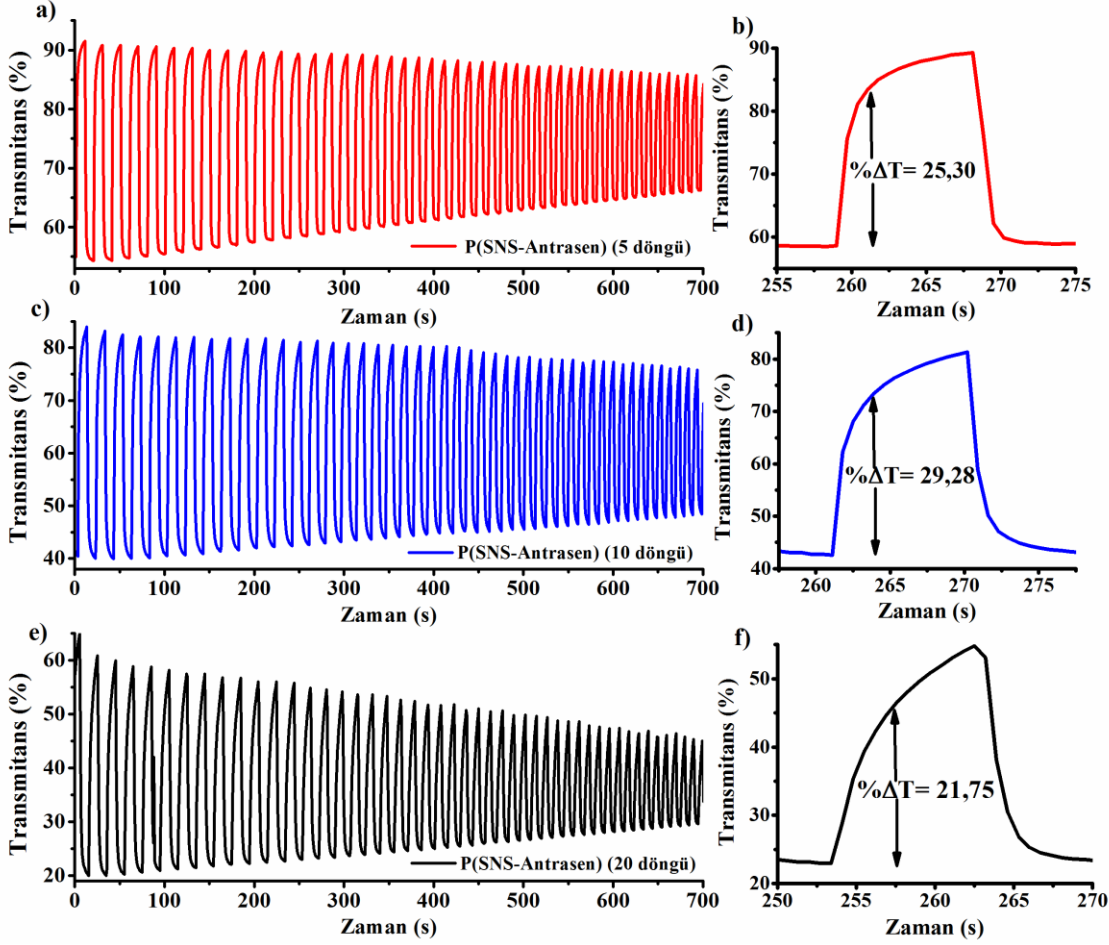
Çalışma kapsamında sentezlenen dört farklı monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Tüm monomerler 0,86-0,93 V gibi düşük potansiyelerde yükseltgenmişlerdir. Daha sonra monomerler potansiyodinamik olarak polimerleştirilmiş P(SNS-N₃), P(SNS-Karbazol), P(SNS-Floren) ve P(SNS-Antrasen) homopolimerleri elde edilmiştir. Elde edilen polimerlerin, yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiş ve elde edilen potansiyel değerlerinin literatürdeki SNS türevleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, polimerlerin redoks davranışlarının difüzyon kontrollü olup olmadığını belirlemek üzere tarama hızı çalışmaları gerçekleştirilmiş olup, tüm homopolimer ve kopolimerlerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile lineer olarak arttığı görülmüştür. Bu durum polimerlerin indirgenme ve yükseltgenme sürecinin difüzyon kontrollü olmadığını, oluşan polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi tutunduklarını göstermektedir.

Konjuge polimerlerde bant aralığı, hem polimerin nötral haldeki rengini belirlediği için hem de polimerin çeşitli alanlardaki (güneş pilleri, transistörler, ışık saçan diyotlar) uygulanabilirliği açısından önemlidir. Konjuge polimer ana yapısına takılan grubun elektron verme eğilimi polimerin bant aralığı ve yükseltgenme potansiyelini etkiler. Elektron verme eğilimi yüksek olan süstitüentler polimerin bant aralığı ve yükseltgenme potansiyelini düşürürken, elektron alma eğilimi yüksek olan süstitüentler bant aralığını ve yükseltgenme potansiyelini artırır. Bu nedenler göz önünde bulundurularak çalışma kapsamında sentezlenmiş olan polimerlerin nötral haldeki bant aralıkları, maksimum soğurma yaptıkları dalga boyları ve süstitüe edilen grupların etkilerini değerlendirmek üzere spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirilmiştir. P(SNS-N₃)'ün spektroeletrokimya çalışması sonucunda polimerin nötral halde maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 345 nm, bant aralığı 2,50 eV ve nötral haldeki rengi koyu sarı olarak belirlenmiştir. SNS yapısına karbazol, floren ve antrasen süstitüe edildiğinde ise polimerlerin bant aralıklarının çok değişmediği (2,50-2,59 eV), ancak absorpsiyon dalga boylarının P(SNS-N₃)'den farklı olarak tek ve şiddetli bir davranış yerine, süstitüe grupların spektrumlarına benzer şekilde çoklu absorpsiyon özelliği sergiledikleri görülmektedir. Bu durumun süstitüe edilen gruplar ile polimer omurgası arasındaki boşluk oluşturan alkil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimerlerin nötral halde gösterdikleri renkler, P(SNS-Karbazol) ve P(SNS-Floren) için sarı, P(SNS-Antrasen) için ise yeşildir. Spektroeletrokimya çalışmaları aynı zamanda katkılanma ile malzemenin elektronik geçişlerindeki değişimler hakkında da bilgi vermektedir. Polimerin katkılanması ile değerlik ve iletkenlik bantları arasında yeni enerji seviyeleri (polaron ve bipolaron) oluşur böylece polimer farklı dalga boylarında soğurma yapar. Çalışma kapsamında yapılan tüm spektroeletrokimya çalışmalarında yük taşıyıcılarına ait bant oluşumları gözlemlenmiş olup, veriler literatür ile uyumludur.

Elektrokromik malzemelerin, elektrokromik uygulamalarda kullanılabilmesi için indirgenme-yükseltgenme işlemlerinin ve bu esnada gerçekleşen renk değişimlerinin hızlı bir şekilde olması gerekmektedir. Polimerlerin tepki süresi ve optik kontrastlarını belirlemek üzere kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Yapılan kinetik çalışmaları sonucunda P(SNS-N₃) polimerinin toplam optik kontrastın % 95'indeki tepki süresi 1,9 s olarak belirlenmiştir, SNS-N₃ yapısına karbazol ve antrasenin süstitüe edilmesi ile sentezlenen polimerlerde ise bu tepki süresinin sırasıyla 1,31 s ve 1,40 s'ye kadar düştüğü görülürken, floren süstitüe edilmiş polimerde ise bu değer 2,67 s'ye arttığı görülmektedir.

Çalışma kapsamında ayrıca polimer film kalınlığının optik kontrast ve tepki süresine etkisini belirlemek üzere sabit çalışma koşullarında sadece döngü sayısı (5, 10 ve 20 döngü) değiştirilmesi ile potansiyodinamik olarak üç farklı kalınlıkta P(SNS-Antrasen) filmi sentezlendi ve aynı koşullar altında kinetik çalışmaları yapıldı. İndirgenme potansiyeli olarak 0,0 V ve yükseltgenme potansiyeli olarak 1,0 V'un seçildiği ve seçilen potansiyellerin 10 s'lik aralıklarla kare dalga formunda uygulandığı çalışmaların 900 nm'deki tranmitans değişimine ait veriler Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Veriler optik kontrastlar açısından değerlendirildiğinde 5 ve 10 döngü ile sentezlenen polimerler arasında çok büyük bir fark gözlenmezken, film kalınlığının daha da arttırıldığı sistemde (20 döngü) optik kontrastın kötüleştiği görülmektedir. Toplam optik kontrastın % 95'inde gösterdikleri tepki süreleri değerlendirildiğinde ise 5 ve 10 döngü ile sentezlenen filmler için yine çok büyük bir fark gözlenmezken, 20 döngü ile sentezlenen

film için tepki süresi diğer polimer filmlerine göre 1 s artmış olup 2,7 s değerine yükselmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında P(SNS-Antrasen) için optimum çalışma koşulunun en yüksek optik kontrast ve düşük tepki süresi ile 10 döngü ile sentezlenen filme ait olduğu görülmektedir. Ayrıca toplamda 700 s'lik kinetik çalışmalar sonucu elde edilen transmittans değişimi stabilite açısından değerlendirildiğinde, en yüksek kararlılığı (optik kontrasttaki azalmanın en az olduğu) 10 döngü ile sentezlenen film sergilemektedir (Şekil 5.2.b). Benzer irdelemeler polimerin maksimum soğurma yaptığı 370 nm için de yapılmış olup benzer sonuçlar gözlenmiştir.

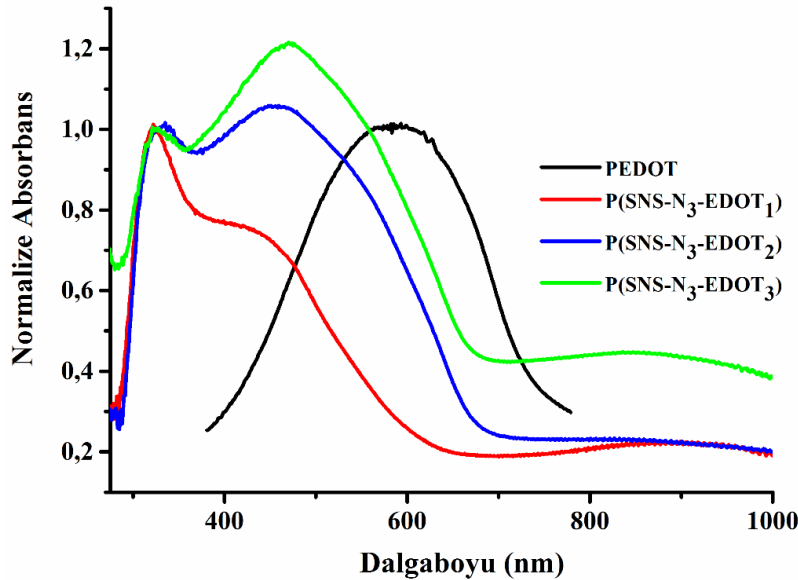


Şekil 5.2. Farklı film kalınlığında sentezlenmiş P(SNS-Antrasen)'in kinetik çalışmaları (900 nm)

Polimerlerin elektrokromik ve optik özellikleri yapıya bağlı olan sübstituentler ile geliştirilebildiği gibi kopolimerizasyon ile de geliştirilebilmektedir. Kopolimerizasyon sıklıkla kullanılan etkili bir optik özellik geliştirme metodudur. SNS türevlerinin kopolimerizasyonunda genel olarak, düşük yükseltgenme potansiyeli, düşük tepki süresi ve yüksek kararlılık gibi özellikleriyle EDOT tercih edilmektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen monomerlerin EDOT ile kopolimerlerinin sentezlenmesi ile, kopolimerizasyonun optik özelliklere etkisi değerlendirildi. Yapılan çalışmalarda kopolimerizasyon ile birlikte bant aralığı, tepki süresi, yüzde transmittans ve renklerin değişimleri incelendi. Her bir kopolimer kendi homopolimeri ile karşılaştırdığında,

kopolimerlerin tepki sürelerinin ve bant aralıklarının homopolimerlere göre daha düşük değerlere sahip oldukları, yüzde transmittans ve renklenme verimliliği değerlerinin ise homopolimerlerine göre daha yüksek değerlere sahip oldukları görülmektedir. Daha önce birçok kez literatürde de kanıtlandığı gibi kopolimerizasyon ile malzemelerin özelliklerinin iyileştirilebildiği bu çalışma kapsamında da görülmektedir. Kopolimerler kendi aralarında değerlendirdiğinde ise P(SNS-Antrasen-EDOT)'un oldukça düşük tepki süresi ile çalışma kapsamındaki en düşük tepki süresine sahip olan polimer olduğu görülmektedir.

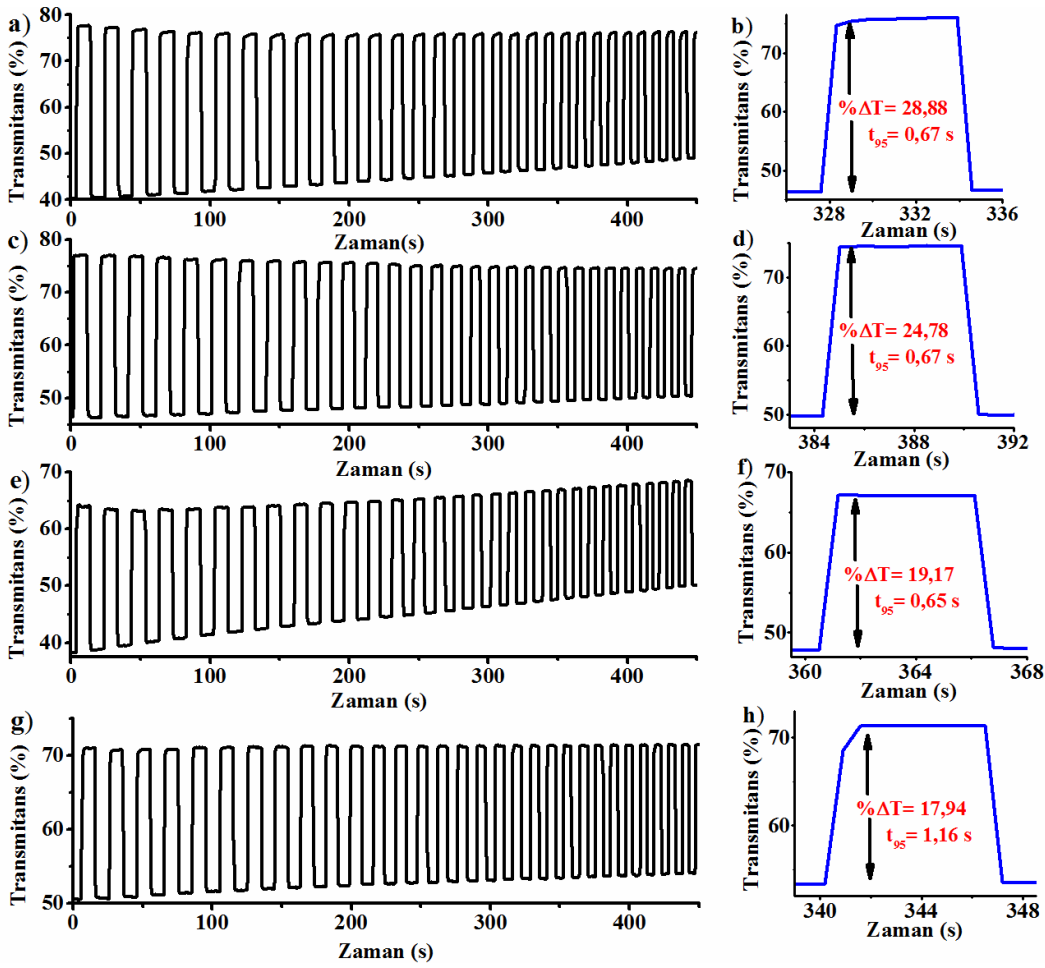
Kopolimerizasyon potansiyelinin, kopolimerlerin optik özelliklerine etkisini incelemek üzere sabit monomer ve komonomer derişiminde polimerizasyon potansiyelinin değiştirilmesi ile üç farklı P(SNS-N₃-EDOT) kopolimerleri elde edildi. Yapılan çalışma sonuçları değerlendirildiğinde, polimerizasyon potansiyelinin artırılması ile kopolimerdeki SNS ünitesine ait soğurma yaptığı maksimum dalga boyunun değişmediği buna karşın EDOT birimine ait maksimum soğurma dalga boyunun 1,1 V için 424 nm iken 1,3 V için 470 nm'ye kadar kaydığı gözlemlenmiştir. Kopolimerlerin UV-Vis spektrumlarındaki absorptans şiddetleri değerlendirildiğinde ise polimerizasyon potansiyelinin artırılması ile SNS birimine ait pik şiddetlerinin (322-325 nm) değişmediği ancak buna karşın EDOT birimine ait pikin bağıl şiddetinin (424-470 nm) arttığı görülmektedir (Şekil 5.3). Bu durumların kopolimer zinciri üzerindeki EDOT birimi sayısının artması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışma bant aralığı, optik kontrast ve tepki süreleri açısından değerlendirildiğinde, kopolimerizasyon potansiyelinin değiştirilmesi ile bu değerlerin çok değişmediği görülmektedir (Çizelge 4.1).



Şekil 5.3. P(SNS-N₃-EDOT) türevlerinin ve PEDOT'un normalize edilmiş UV-Vis spektrumu

Çalışma kapsamında ayrıca, optik kontrast ve tepki süresindeki değişimleri belirlemek üzere aynı koşullarda sentezlenmiş dört P(SNS-Antrasen-EDOT) filminin uygulanan potansiyel aralığının değiştirilmesi ile kinetik çalışmaları gerçekleştirildi.

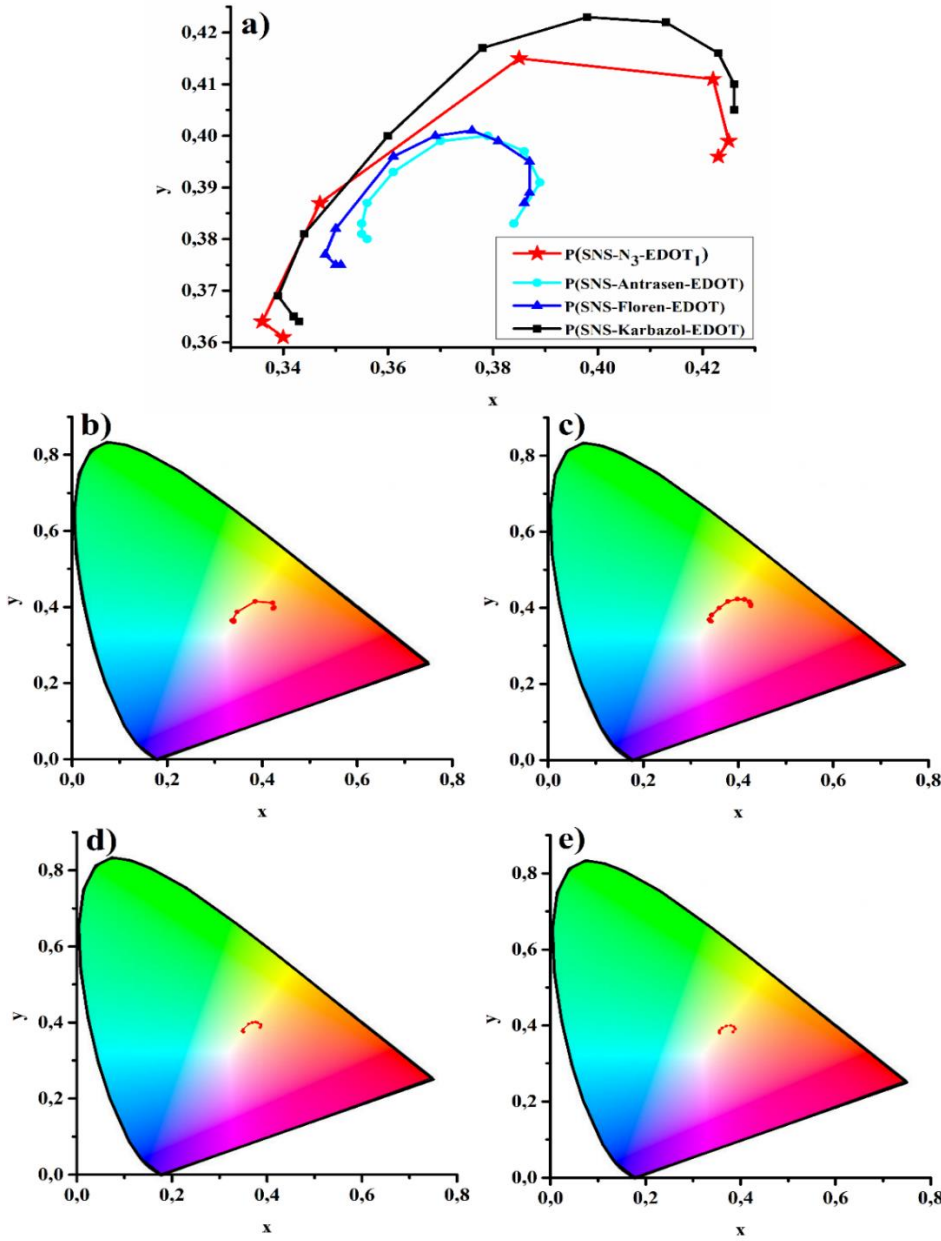
Pembemsi kırmızı–mavi, turuncu –mavi, sarı-mavi ve yeşil–mavi renk değişimleri ile tepki süresi ve optik kontrastın değerlendirildiği bu çalışmada transmittans değişiminin takip edileceği dalga boyları ve uygulanan potansiyeller spektroeletrokimya çalışmasına göre belirlenerek kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Yapılan kinetik çalışmaların sonuçlarına göre uygulanan potansiyellerin değiştirilmesiyle P(SNS-Antrasen-EDOT)’un tepki süreleri çok değişmezken, en uzun tepki süresini en dar potansiyel aralığında ve en iyi optik kontrast değerinin en geniş potansiyel aralığının uygulandığı pembemsi kırmızı-mavi renk değişiminde gösterdiği görülmektedir. Çalışmaya ait tüm sonuçlar Çizelge 4.8’de ve ilgili çalışmalara ait % Transmittans değişim spektrumları çoklu ve tekli döngü olmak üzere Şekil 5.4’te gösterilmektedir.



Şekil 5.4. P(SNS-Antrasen-EDOT)’un farklı potansiyel aralığında kinetik çalışmalarına ait % Transmittans değişim spektrumları a) -0,2 V-1,1 V, b) 0,0 V-1,0 V, c) 0,2 V-1,1 V ve d) 0,4 V-1,1 V (900 nm)

Bilindiği üzere SNS türevlerinin EDOT ile kopolimerizasyonu ile mükemmel özelliklere sahip kopolimerler sentezlenmiş ve sadece polimerizasyon koşullarının değiştirilmesi ile 48 farklı tonda renk elde edilebilmiştir (Yildiz vd 2008). Camurlu ve grubu tarafından yakın zamanda yapılmış olan başka bir çalışmada ise monomer/komonomer oranlarının ve polimerizasyon koşullarının değiştirilmesi ile 16

farklı kopolimer elde edilmiş ve her bir kopolimerin farklı tonlarda renk davranışları gösterdiği belirlenmiştir (Camurlu ve Karagoren 2013b). Benzer bir biçimde bu çalışma kapsamında sentezlenen kopolimerlerin homopolimerlerinden daha farklı renklerde multikromik davranış sergilediği görülmektedir. Kopolimerlerin kolorimetri çalışmalarından elde edilen, x-y datalarının grafiksel gösterimi ve at nalı diyagramı üzerindeki gösterimleri Şekil 5.5'de verilmektedir. Şekil 5.5.b ve Şekil 5.5.c'de görüldüğü üzere en geniş renk aralığına sahip olan polimerler P(SNS-N₃-EDOT) ve P(SNS-Karbazol-EDOT)'tur. P(SNS-Antrasen-EDOT) ve P(SNS-Floren-EDOT) ise diğerlerine nazaran daha dar renk aralığına sahiptirler. Kopolimerlerin sentezinde SNS ve EDOT monomer/komonomer oranları tüm kopolimerizasyonlar için sabit olduğundan renk aralıkları arasındaki bu farklılığın sebebi P(SNS-Floren) ve P(SNS-Antrasen) homopolimerlerinin P(SNS-Karbazol) ve P(SNS-N₃)'e göre daha az renk göstermeleriyle ilişkilendirilebilir. Aynı zamanda bu durum yine kolorimetri çalışması sonucunda elde edilen L, a, b değerleri ile yapılan toplam renk farklılığı değerleri karşılaştırıldığında da açıkça görülmektedir. P(SNS-Floren-EDOT)'un en düşük ve en yüksek potansiyellerde gösterdiği böğürtlen ve gri renkleri arasında hesaplanan toplam renk farkı değeri (ΔE) 13,64 iken P(SNS-Antrasen-EDOT)'un en geniş renk aralığı (pembemsi kırmızı-mavi) için bu değer 14,80 ve P(SNS-Karbazol-EDOT)'un en geniş renk aralığı (yakut-gri) için bu değer 37,78'dir.



Şekil 5.5. a) Kopolimerlerin x, y dataları, b) P(SNS-N₃-EDOT₁), c) P(SNS-Karbazol-EDOT), d) P(SNS-Floren-EDOT) ve e) P(SNS-Antrasen-EDOT)'un “at nalı” diyagramı üzerinde x, y datalarının gösterimi

Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal polimerizasyon ile potansiyodinamik ya da potansiyostatik olarak ITO elektrot üzerine sentezlenen polimerlerden bazılarının yüzey morfolojilerini belirlemek üzere AFM ve SEM analizleri gerçekleştirildi. Aynı koşullar altında sentezlenen ve eş büyütme oranlarıyla alınan SEM görüntüleri P(SNS-Karbazol), P(SNS-Karbazol-EDOT), P(SNS-Floren) ve P(SNS-Floren-EDOT) değerlendirildiğinde, homopolimer görüntülerinin küresel yapılar içeren gözeneksiz düz yapıda olduğu ve birbirlerine benzediği görüldü. Kopolimer görüntüleri değerlendirildiğinde ise P(SNS-Karbazol-EDOT)'un yüzey görüntüsünün pürüzlü-

gözenekli ve PEDOT'un yüzey görüntüsüne benzediği, P(SNS-Floren-EDOT)'un yüzey görüntüsünün ise daha az pürüzlü ve homopolimer yüzey görüntüsüne daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. P(SNS-Antrasen) ve P(SNS-Antasen-EDOT)'a ait AFM görüntüleri incelendiğinde, homopolimerin morfolojisinin daha yoğun ve daha düz olduğu gözlenirken, kopolimerin daha pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Literatürdeki sınırlı sayıda çalışma polimer morfolojisi ile polimer tepki zamanı arasındaki ilişkiye işaret etmektedir (Argun vd 2004). Genel olarak daha açık morfolojiye sahip polimerlerin daha kısa sürede renk değişimi gösterebileceği düşünülmüştür. Tez kapsamında yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde kopolimer yüzeylerinin homopolimerlere göre daha gözenekli olduğu ve buna bağlı olarak daha düşük tepki zamanına sahip oldukları düşünülmüştür.

6. SONUÇ

Bu çalışmada azid fonksiyonlu 2,5-ditiyenilpirol (SNS-N₃) grubuna floresan özellik gösteren alkin fonksiyonlu grupların süstitüsyonu klik kimyası vasıtasıyla gerçekleştirilerek, daha önce literatürde yer almayan SNS-Karbazol, SNS-Floren ve SNS-Antrasen monomerleri yüksek verimler (%77-80) ile elde edilmiştir. Monomerlerin ve ara basamak ürünlerin karakterizasyonları ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, UV-Vis ve Floresans spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır. Monomerlerin elektrokimyasal davranışları uygun çözücü ve destek elektrolit varlığında dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. SNS-Karbazol, SNS-Floren, SNS-Antrasen ve SNS-N₃ monomerlerinin 0,86-0,93 V gibi düşük yükseltgenme potansiyellerine sahip oldukları belirlenmiştir.

SNS-N₃, SNS-Karbazol, SNS-Floren ve SNS-Antrasen monomerleri tek başlarına ya da EDOT varlığında elektrokimyasal yöntem ile potansiyodinamik ya da potansiyostatik olarak polimerleştirilmiş ve P(SNS-N₃), P(SNS-Karbazol), P(SNS-Floren), P(SNS-Antrasen) homopolimerleri ve P(SNS-N₃-EDOT_{1,2,3}), P(SNS-Karbazol-EDOT), P(SNS-Floren-EDOT), P(SNS-Antrasen-EDOT) kopolimerleri elde edilmiştir. Polimerlerin redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniği, yüzey morfolojileri ise AFM ya da SEM analizleri ile değerlendirilmiştir. Polimerlerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları ile incelenmiştir.

Homopolimerler bant aralığı, tepki süresi ve optik kontrast açısından değerlendirildiğinde P(SNS-N₃) düşük bant aralığı ve yüksek optik kontrastı ile diğer homopolimerlere üstünlük sağlarken, P(SNS-Karbazol) düşük tepki süresi ve düşük bant aralığı ile diğer homopolimerlere üstünlük sağlamaktadır.

Polimerlerin redoks davranışları değerlendirildiğinde kopolimerlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin beklenildiği gibi homopolimerlerinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinden daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Polimerlerin spektroeletrokimya çalışmaları değerlendirildiğinde farklı grupların süstitüsyonu ile bant aralıklarının çok fazla değişmediği gözlemlenirken, kopolimerizasyon ile polimerlerin homopolimerlerine nazaran daha düşük bant aralığı değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Tepki süresi, optik kontrast ve yük yoğunluğunda da benzer bir durum görülmüş ve kopolimerizasyon ile tepki süreleri azalırken optik kontrast ve yük yoğunluğu değerleri artmıştır. Polimerlerin renk özellikleri değerlendirildiğinde ise farklı süstitüentlerin polimerin renk özelliklerini etkilediği ve kopolimerizasyon ile tüm polimerlerin homopolimerlerine göre daha fazla renk değişimi gösterdiği belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında, film kalınlığının tepki süresi ve optik kontrasta etkisi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar film kalınlığının polimerin tepki süresini ciddi derecede etkilediğini göstermiştir.

Tez kapsamında, kopolimerizasyon potansiyelinin polimerlerin elektrokromik özelliklerine etkisini değerlendirmek üzere sabit konsantrasyondaki çözücüden farklı potansiyeller uygulanarak polimerler sentezlenmiştir. Çalışma sonuçları polimerlerin tepki süreleri, optik kontrastları ve bant aralıkları açısından değerlendirildiğinde,

polimerizasyon potansiyelinin değişimi ile birlikte çok fazla değişiklik gözlemlenmemiştir.

Çalışmada ayrıca, uygulanan potansiyelin değişimi ile tepki süresi ve optik kontrasttaki değişimler incelenmiştir. Aynı koşullarda sentezlenmiş filmlere farklı potansiyeller uygulanarak optik kontrast ve tepki süreleri değerlendirildiğinde, potansiyel ile tepki sürelerinin pek değişmediği, en geniş potansiyel aralığında en yüksek optik kontrast değerine ulaşıldığı görölmüştür.

Bu sonuçlara bakılarak, klik kimyasının monomer yapısını fonksiyonlandırma işleminde kolaylıkla kullanılabilceği, süstitüent grubun polimerin yükseltgenme potansiyeli, tepki süresi, optik kontrast, bant aralığı ve renklerini önemli derecede etkilediği, kopolimerizasyon ile polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin iyileştirilebileceği anlaşılmaktadır.

Tez kapsamında gerçekteştirilen çalışmalar üç farklı makale olarak literatüre katılmıştır.

7. KAYNAKLAR

- ABASHEV, G.G., BUSHUEVA, A.Y. and SHKLYAEVA, E.V. 2011. N-Substitued 2,5-di(2-thienyl)pyrroles: Application, production, properties, and electrochemical polymerization. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 47 (2): 130-154.
- AK, M., GACAL, B., KISKAN, B., YAGCI, Y. and TOPPARE, L. 2008. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole of silsesquioxane nanocages. *Polymer*, 49: 2202-2210.
- ALEMAN, C., DOMINGO, V.M., FAJARI, L., JULIA, L. and KARPFEN, A. 1998. Molecular and Electronic Structure of Heteroaromatic Oligomers: Models Compounds of Polymers with Quantum-Well Structures. *Journal of Organic Chemistry*, 63: 1041-1048.
- ARGUN, A.A., AUBERT, P.H., THOMPSON, B.C., SCHWENDEMAN, I., GAUPP, C.L., HWANG, J., PINTO, N.J., TANNER, D.B., MACDIARMID, A.G. and REYNOLDS, J.R. 2004. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials*, 16: 4401-4412.
- ATES, M. 2013. A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering C*, 33: 1853-1859.
- BINDER, W.H. and SACHSENHOFER, R. 2007. 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromolecular Rapid Communications*, 28: 15-54.
- BINDER, W.H. and SACHSENHOFER, R. 2008. 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science: An Update. *Macromolecular Rapid Communications*, 29: 952-981.
- BİCİL, Z., CAMURLU, P., YUCEL, B. and BECER, B. 2013. Multichromic, ferrocene clicked poly(2,5-dithienylpyrrole)s. *Journal of Polymer Research*, 20:228.
- BREDAS, J.L. and STREET, G.B. 1985. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18: 309-315.
- BU, H.B., GÖTZ, G., REINOLD, E., VOGT, A., SCHMID, S., SEGURA, J.L., BLANCO, R., GOMEZ, R. And BAUERLE, P. 2011. Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) via 'click'-reaction. *Tetrahedron*, 67: 1114-1125.
- CAMURLU, P. 2014. Polypyrrole Derivatives for Electrochromic Applications. *RSC Advances*, 4 (99): 55832-55845.
- CAMURLU, P. and GÜLTEKİN, C. 2012. A comprehensive study on utilization of N-substituted poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives in electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107: 142-147.

- CAMURLU, P. and KARAGOREN, N. 2013a. Clickable, Versatile Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, 73: 847–853.
- CAMURLU, P. and KARAGOREN, N., 2013b. Both p and n-Dopable, Multichromic, Naphthaleneimide Clicked Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9): H560-H567.
- CHIANG, J.C. and MACDIARMID, A.G. 1986. ‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13: 193-205.
- ÇAMURLU, P. 2006. Syntheses of Conducting Polymers of 3-Ester Substituted Thiophenes and Characterization of Their Electrochromic Properties. Ph.D. Thesis, METU, 132 p.
- DHANABALAN, A., van DUREN, J.K.J., van HAL, P.A., van DONGEN, J.L.J. and JANSSEN, R.A.J. 2001. Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials*, 11 (4): 255-262.
- DURMUS, A., GUNBAS, G.E., CAMURLU, P. and TOPPARE, L. 2007. A neutral state green polymer with a superior transmissive light blue oxidized state. *Chemical Communications*, 31: 3246-3248.
- FERRARIS, J.P. and HANLON, T.R. 1989. Optical, electrical and electrochemical properties of heteroaromatic copolymers. *Polymer*, 30 (7): 1319-1327.
- FERRARIS, J.P. and SKILES, G.D. 1987. ‘Substitutional alloys’ of organic polymeric conductors. *Polymer*, 28 (2): 179-182.
- FERRARIS, J.P., ANDRUS, R.G. and HRNCIR, D.C. 1989. Steric effects on the optical and electrochemical properties of N-substituted pyrrole-thiophene monomers and polymers. *Journal of The Electrochemical Society, Chemical Communications*, 18: 1318-1320.
- GUVEN, N. and CAMURLU, P. 2015a. Electrosynthesis of anthracene clicked poly(thienylpyrrole)s and investigation of their electrochromic properties. *Polymer*, 73: 122-130.
- GUVEN, N. and CAMURLU, P. 2015b. Optoelektronic Properties of Poly(2,5-dithienylpyrrole)s with Fluorophore Groups. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (12): H867-H876.
- GUVEN, N., CAMURLU, P. and YUCEL, B. 2015. Multichromic polymers based on pyrene clicked thienylpyrrole. *Polymer International*, 64 (6): 758-765.
- GÜNES, S., NEUGEBAUER, H. and SARICIFTCI, N.S. 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 107 (4): 1324-1338.

- HARA, S., ZAMA, T., TAKASHIMA, W. and KANETO, K. 2004. Artificial Muscles Based on Polypyrrole Actuators with Large Strain and Stress Induced Electrically. *Polymer Journal*, 36 (2): 151-161.
- HEEGER, A.J. 2001. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (36): 8475-8491.
- HOROWITZ, G. 1998. Organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 10 (5): 365-377.
- HUISGEN, R. 1963. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future. *Angewandte Chemie International Edition*, 2 (10): 565-632.
- KAR, P. 2013. Doping in Conjugated Polymers. Wiley-Scrivener, New Jersey, 176 p.
- KOLB, H.C. and SHARPLESS, K.B. 2003. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today*, 8 (24): 1128-1137.
- KOLB, H.C., FINN, M.G. and SHARPLESS, K.B. 2001. Click chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40: 2004-2021.
- KUMAR, D. and SHARMA, R.C. 1998. Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060.
- KUWUBATA, S., ITO, S. and 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.
- LI, H.K., SUN, J.Z., QIN, A.J. and TANG, B.Z. 2012. Azide-Alkyne Click Polymerization: An Update. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30 (1): 1-15.
- LIU, B., YU, W.L., LAI, Y.H. and HUANG, W. 2002. Blue-Light-Emitting Cationic Water-Soluble Polyfluorene Derivatives with Tunable Quaternization Degree. *Macromolecules*, 35: 4975-4982.
- LÖVENİCH, W. 2014. PEDOT-Properties and Applications. *Polymer Science Series C*, 56 (1): 135-143.
- MOSES, J.E. and MOORHOUSE, A.D. 2007. The growing applications of click chemistry. *Chemical Society Reviews*, 36: 1249-1262.
- NA, S.I., OH, S.H., KIM, S.S. and KIM, D.Y. 2009. Efficient organic solar cells with polyfluorene derivatives as a cathode interfacial layer. *Organic Electronics*, 10: 496-500.

- NAITOH, S., SANUI, K. and OGATA, N. 1986. Electrochemical Synthesis of a Copolymer of Thiophene and Pyrrole: Poly(thienylpyrrole). *Journal of The Electrochemical Society, Chemical Communications*, 17: 1348-1350.
- NEO, W.T., YE, Q., CHUA, S.J. and XU, J. 2016. Conjugated polymer-based electrochromics: materials, device fabrication and application prospects. *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (31):7364-7376.
- PATIL, A.O., HEEGER, A.J. and WUDL, F. 1988. Optical Properties of Conducting Polymers. *Chemical Reviews*, 88: 183-200.
- PEREPICHKA, I.F., PEREPICHKA, D.F., MENG, H. and WUDL, F. 2005. Light-Emitting Polythiophenes. *Advanced Materials*, 17 (19): 2281-2305.
- QIN, A. LAM, J.W.Y. and TANG, B.Z. 2010. Click polymerization. *Chemical Society Reviews*, 39: 2522-2544.
- RONCALI, J. 1992. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chemicals Reviews*, 92 (4): 711-738.
- RONCALI, J. 1997. Synthetic principles for bandgap control in linear conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97: 173-205.
- RONCALI, J. 2007. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Molecular Rapid Communications*, 28: 1761-1775.
- ROSTOVTSEV, V.V., GREEN, L.G., FOKIN, V.V. and SHARPLESS, K.B. 2002. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective 'Ligation' of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (14): 2596-2599.
- SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K. and HEEGER, A.J. 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene (CH)_x. *Journal of the Chemical, Society Chemical Communication*, 16: 578-580.
- SINHA, J., SAHOO, R. and KUMAR, A. 2009. Processable, Regioregular, and "Click"able Monomer and Polymers Based on 3,4-Propylenedioxythiophene with Tunable Solubility. *Macromolecules*, 42: 2015-2022.
- SOMANI, P.R. and RADHAKRISHNAN, S. 2002. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77: 117-133.
- SOYLEMEZ, S., UDUM, Y.A., KESİK, M., HIZLİATEŞ, C.G., ERGUN, Y. and TOPPARE, L. 2015. Electrochemical and optical properties of a conducting polymer and its use in a novel biosensor for the detection of cholesterol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 212: 425-433.

- TOPÇU, Z. 2011. Redoks Aktif Grup İçeren İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, 113 s.
- TUNCAGIL, S., VARIS, S. and TOPPARE, L. 2010. Design of a biosensor based on 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H pyrrole. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 64: 195-199.
- WANG, Z.H., SCHERR, E.M., MAC DIARMID, A.G. and EPSTEIN, A.J. 1992. Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional “metallic” states. *Physical Review B.*, 45, 4190-4202.
- YILDIZ, E., CAMURLU, P., TANYELI, C., AKHMEDOV, I. and TOPPARE, L. 2008. A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612: 247-256.

ÖZGEÇMİŞ



Neşe GÜVEN 1989 yılında Edirne’de doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Babaeski’de tamamladı. 2007 yılında başladığı Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2011 yılında tamamladı. 2014 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU danışmanlığında Yüksek Lisans eğitimine başladı.