

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SEKONDER AMİN SÜBSTİTÜYE 2,5-Dİ(2-TİYENİL)PİROL  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İLETKEN  
POLİMERLERİNİN OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL  
OLARAK KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OGÜN GÜMÜŞAY**

**DENİZLİ, TEMMUZ 2018**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**SEKONDER AMİN SÜBSTİTÜYE 2,5-Dİ(2-TİYENİL)PİROL  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İLETKEN  
POLİMERLERİNİN OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL  
OLARAK KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OGÜN GÜMÜŞAY**

**DENİZLİ, TEMMUZ 2018**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Ogün GÜMÜŞAY tarafından hazırlanan "SEKONDER AMİN SÜBSTİTÜYE 2,5-Dİ(2-TİYENİL) PİROL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İLETKEN POLİMERLERİNİN OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.07.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ

Eş Danışman  
Prof. Dr. Metin AK

Üye  
Doç. Dr. Necip ATAR  
Pamukkale Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. Ayşen HÖL  
Pamukkale Üniversitesi

Üye  
Dr. Öğretim Üyesi Hakan Can SÖYLEYİCİ  
Adnan Menderes Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
1/08/2018... tarih ve 33/10.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
tarafından 2016 FEBE 040 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

OGÜN GÜMÜŞAY



## ÖZET

**SEKONDER AMİN SÜBSTİTÜYE 2,5-Dİ(2-TİYENİL)PİROL  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İLETKEN POLİMERLERİNİN OPTİK  
VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK KARAKTERİZASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
OGÜN GÜMÜŞAY  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HALİL CETİŞLİ)  
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. METİN AK)  
DENİZLİ, TEMMUZ 2018**

Yapısında pirol, tiyofen gibi yapıları bulunduran bileşikler, sahip oldukları aromatik konjuge yapılarından dolayı literatürde geniş yer bulmuştur. Fakat özellikle tiyofenin oksidasyon potansiyelinin yüksek olması (tiyofen paradoksu) ve polipirolün optik özelliklerinin pratik uygulamalar için yetersiz olması sebebiyle, iki tiyofen birimi arasında bir pirol halkasının dâhil edilerek ditiyenilpirol monomerleri sentezlenmiş ve bu dezavantajlar giderilmiştir. Literatürde çok sayıda ditiyenil pirol bazlı iletken polimerler çalışılmış olmasına rağmen sekonder amin sübstütiye 2,5-di(2-tiyenil) pirol türevleri ile ilgili çalışmalar henüz tasarlanmamıştır. Bu tez kapsamında yeni sekonder amin sübstütiye 2,5-di(2-tiyenil) pirol türevi elektroaktif monomerler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen monomerler elektropolimerizasyon yöntemiyle ITO cam üzerinde polimerleştirilerek elde edilen iletken polimerlerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. 2,5-di(2-tiyenil) pirol monomerlerinin oksidasyon potansiyeline en yakın monomerlerden biri olan EDOT ile kopolimer çalışması yapılarak multielektrokromik malzemeler elde edilmiştir. Son olarak sentezlenen malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini ölçmek amacıyla sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihazları oluşturularak elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER: iletken polimer, spektroeletrokimya, ditiyenilpirol, elektrokromik cihaz, kopolimerizasyon**

## **ABSTRACT**

**SYNTHESIS OF SECONDARY AMINE SUBSTITUTED 2,5-DI (2-THIENYL) PYRROLE DERIVATIVES AND OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ITS CONDUCTIVE POLYMERS**  
**MSC THESIS**  
**OGUN GUMUSAY**  
**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**  
**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. HALIL CETISLI)**  
**(CO-SUPERVISOR:PROF. DR. METIN AK)**  
**DENİZLİ, TEMMUZ 2018**

Compounds which contains pyrrole and thiophene have been widely studied in last decades because of having conjugated backbone in their structures. However, since the oxidative potential of thiophene is particularly high and optical properties of polypyrrole are inadequate for practical applications, these drawbacks have been overcome by the incorporation of a pyrrole ring between the two thiophene units. Although many dithienyl-pyrrole-based conductive polymers have been studied in the literature, studies on the secondary amine 2,5-di (2-thienyl) pyrrole derivatives have not been designed yet.

Within scope of this thesis, new secondary amine substituted 2,5-di (2-thienyl) pyrrole derived electroactive monomers were synthesized and characterized. Optical and electrochemical characterization of monomers and its conductive polymers were examined. A multi electrochromic material was obtained by copolymerization method with EDOT comonomer because of having closest oxidation potential to 2,5-di (2-thienyl) pyrrole monomers. Electrochromic devices of synthesized monomers which have sandwich configuration with P(EDOT) were prepared to evaluate potential of these types of polymers in technological application.

**KEYWORDS: conductive polymer, spektroelectrochemistry, dithienylpyrrole, electrochromic device, copolymerization**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. İLETKEN POLİMERLER .....</b>	<b>3</b>
2.1 İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması .....	3
2.1.1 Bant Teorisi.....	4
2.1.2 Doplama İşlemi (Dopping).....	6
2.1.3 Solitonlar, Polaronlar ve Bipolaronlar .....	7
2.1.4 Hopping (Atlama) Olayı .....	8
2.2 İletken Polimerlerin Sentezlenmesi.....	8
2.2.1 Kimyasal Polimerizasyon .....	8
2.2.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon .....	9
2.2.2.1 Elektrokimyasal Kopolimerizasyon.....	10
2.3 İletken Polimerlerin Karakterizasyonu.....	10
2.3.1 Dönüşümlü Voltametri .....	11
2.3.2 Spektroelektrokimya .....	13
2.3.3 Tepkime Zamanı (Switching Time) ve Optik Kontrast .....	13
2.4 Kromizm.....	14
2.4.1 Elektrokromizm .....	14
2.5 İletken Polimerlerin Uygulamaları .....	14
2.5.1 İletken Polimerlerin Elektrokromik Cihazlarda Kullanımları .....	15
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>16</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar .....	16
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	16
3.1.2 Kullanılan Cihazlar .....	17
3.1.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	17
3.1.2.2 Potansiyostat ve Elektrokimyasal Hücre.....	17
3.1.2.3 UV-VIS Spektrofotometre .....	17
3.2 N-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il-1H-pirol-1-amin) (OG)'nin Deneysel Çalışmaları.....	18
3.2.1 OG Sentezi.....	18
3.2.2 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT)un Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Redoks Davranışlarının İncelenmesi .....	19
3.2.3 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) Polimer Filmlerinin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları .....	20
3.3 4-amino-5-((2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (OGP) Deneysel Çalışmaları.....	20
3.3.1 OGP Sentezi.....	20
3.3.2 P(OGP)'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Redoks Davranışlarının İncelenmesi .....	21



3.3.3	P(OGP)'nin Polimer Filminin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları.....	22
3.3.4	P(OGP)'nin P(EDOT) ile Elektrokromik Cihazının Hazırlanması.....	22
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>23</b>
4.1	N-fenil-2,5di(tiyofen-2-il-1H-pirol-1-amin) (OG) Monomerinin Karakterizasyonu.....	23
4.1.1	OG 'ye ait <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	23
4.1.2	P(OG) ve P(OG-ko-EDOT)'un Elektrokimyasal Özellikleri .....	24
4.1.3	Optimum Kopolimer Besleme Oranının Belirlenmesi Kapsamında Yapılan Çalışmalar .....	25
4.1.3.1	P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler.....	25
4.1.3.2	P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler .....	27
4.1.4	P(OG) ve P(2)' nin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri .....	31
4.2	4-amino-5-((2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (OGP) Monomerinin Karakterizasyonu .....	35
4.2.1	OGP 'ye ait 1H NMR Spektrumu.....	35
4.2.2	OGP ve P(OGP)'nin Elektrokimyasal Özellikleri .....	36
4.2.3	P(OGP)'nin Elektrokromik Özellikleri.....	38
4.2.4	P(OGP) ve P(EDOT) ile Hazırlanan Elektrokromik Cihazın Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Özellikleri .....	41
<b>5.</b>	<b>SONUÇ .....</b>	<b>45</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>49</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Pirol' ün polimerleşme mekanizması .....	1
Şekil 2.1: İletken polimerlerde enerji bantlarının gösterimi .....	5
Şekil 3.1: OG , P(OG) ve P(OG-co-EDOT)'un sentez şeması.....	12
Şekil 3.2: OGP'nin sentez şeması.....	21
Şekil 4.2: OG:EDOT'un 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisi içerisinde, 250mV/s tarama hızında ve farklı besleme oranlarındaki a)5:0, b)4:1, c)3:2, d)2:3, e)1:4, f)0:5 ITO elektrot yüzeyine elektropolimerizasyonunun CV grafikleri.....	25
Şekil 4.3: Farklı besleme oranlarında hazırlanan kopolimer filmlerinin a) 5:0, b) 4:1, c) 3:2, d) 2:3, e) 1:4, f) 0:5, dönüşümlü voltametri grafikleri .....	26
Şekil 4.5: CIE Lab kübik renk skalası.....	29
Şekil 4.6: a) Kopolimer kompozisyonuna (F1) karşı monomer besleme oranı (f1) grafiği ve b) OG ve EDOT kopolimerizasyonun Finemann-Ross grafiği .....	30
Şekil 4.7: ITO üzerine kaplı olan a) P(OG) ve b) P(2)'nin monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında çekilmiş dönüşümlü voltametri grafikleri ve maksimum pik akım yoğunluğu ile tarama hızları arasındaki lineer ilişki (I <sub>pa</sub> : oksidasyon pik akım yoğunluğu, I <sub>pc</sub> : redüksiyon pik akım yoğunluğu).....	32
Şekil 4.8: a) P(OG) ve c) P(2)'nin insitu polimerizasyonu ve b) P(OG) ve d) P(2)'nin zamanın kareköküne göre absorbands değişimi grafikleri .....	33
Şekil 4.9: Monomer içermeyen çalışma hücresi içerisinde a) P(OG)'nin 995nm de ve b) P(2)'nin 1000nm de elektrokromik tepkime zamanı grafiği.....	34
Şekil 4.10: OGP monomerine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	35
Şekil 4.11: OGP'nin ITO yüzeyine polimerizasyonunun dönüşümlü voltametri grafiği.....	36
Şekil 4.12: P(OGP)'nin tarama hızıyla pik akım değerleri arasındaki lineer ilişki.....	37
Şekil 4.13: P(OGP)'nin uygulanan 500 döngü dönüşümlü voltametri tekniği sonrasındaki elektrokimyasal kararlılığının grafiği.....	38
Şekil 4.14: P(OGP)'nin a) 2 boyutlu ve b) 3 boyutlu spektrum grafiği .....	39
Şekil 4.15: P(OGP)'nin 435nm ve 900nm dalgaboyunda a) Zamana karşı Absorbans, b) Zamana karşı Transmittans grafiği .....	39
Şekil 4.16: P(OGP) polimerinin farklı potansiyeller altında göstermiş olduğu multikromik renk skalası ve L, a*, b* değerleri.....	40
Şekil 4.17: OGP'nin a) Insitü polimerizasyon grafiği, b) Insitü polimerizasyon sırasında, 435nm ve 925nm de absorbansın zamanın kareköküne oranla değişimi.....	41
Şekil 4.18: ECD'nin a)Yük yoğunluğu, b)400 döngü CV tekniği uygulandıktan sonraki elektrokimyasal kararlılığı.....	41

Şekil 4.19: ECD'nin uygulanan -0.5 V ve +1.7V aralığında a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu spektroeletrokimyasal spektrumu .....	42
Şekil 4.20: ECD'nin 600 nm'de zamana karşı transmittans grafiği .....	43
Şekil 4.21: ECD'nin uygulanan -0.5V ve +1.7V potansiyellerdeki optik hafızasının grafiği.....	44



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 4.1: P(OG) ve P(2)' nin çeşitli oksidize hallerinin renkleri ve renklilik koordinatları .....	29
Tablo 4.2: Kopolimer filmlerinin $\lambda_{max}$ , $E_g$ , $f_1$ ve $F_1$ değerleri ve Farklı besleme oranlarında gerçekleştirilmiş kopolimerizasyon işleminin Finemann–Ross değerleri .....	31
Tablo 4.3: P(OG) ve P(2)'nin optik ve elektrokimyasal parametreleri .....	34



## SEMBOL LİSTESİ

<b>n</b>	:	Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı
<b>A</b>	:	Çalışma elektrodunun alanı (cm <sup>2</sup> )
<b>D</b>	:	Difüzyon katsayısı (cm <sup>2</sup> /s)
<b>C</b>	:	Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm <sup>3</sup> )
<b>V</b>	:	Gerilim tarama hızı (volt/s)
<b>k</b>	:	Randles-Sevcik sabiti (2,69x10 <sup>5</sup> )
<b>i<sub>p</sub></b>	:	Pik akımı (amper)
<b>λ</b>	:	Dalgaboyu (nm)
<b>π</b>	:	Pi bağı
<b>%ΔT</b>	:	Optik kontrast
<b>EP<sub>a</sub></b>	:	Yükseltgenme potansiyeli
<b>EP<sub>c</sub></b>	:	İndirgenme potansiyeli
<b>Ip<sub>a</sub></b>	:	Anodik pik akım değeri
<b>Ip<sub>c</sub></b>	:	Katodik pik akım değeri
<b>k</b>	:	Boltzman sabiti (1,38x10 <sup>-23</sup> J/K)
<b>T</b>	:	Mutlak Sıcaklık (K)
<b>I</b>	:	Akım şiddeti
<b>E<sub>a</sub></b>	:	Aktifleşme enerjisi
<b>E</b>	:	Enerji (J)
<b>h</b>	:	Planck sabiti (6.626x10 <sup>-34</sup> Js)
<b>c</b>	:	Işık hızı (3x10 <sup>8</sup> ms <sup>-1</sup> )
<b>F</b>	:	Faraday sabiti, eşitlik başına 96 487 C
<b>C<sub>o</sub></b>	:	Faraday sabiti, eşitlik başına 96 487 C
<b>Γ</b>	:	Yüzeğe bağı elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu (mol / cm <sup>2</sup> )

## ÖNSÖZ

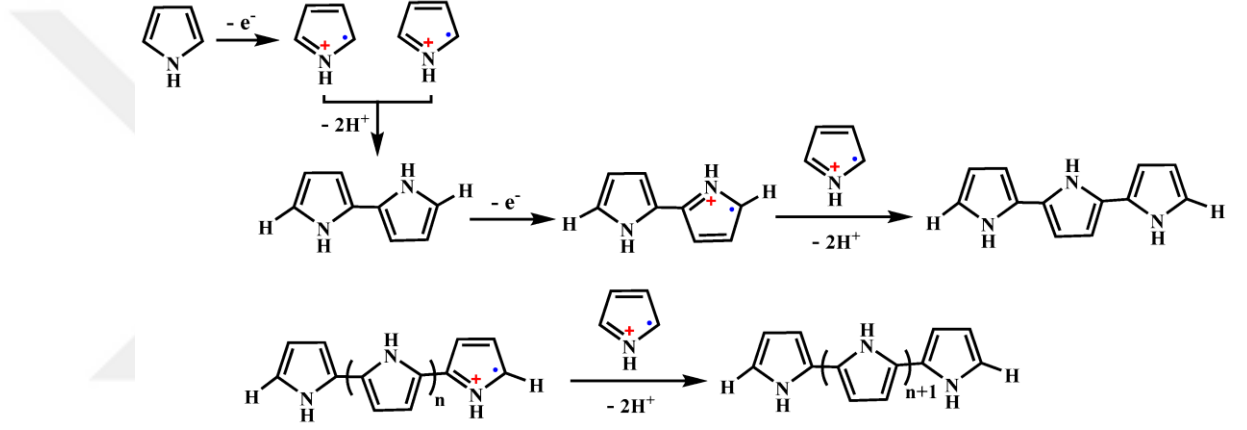
Tez çalışmalarım boyunca bana tavsiyelerde bulunan akademik ortama adım atan bu genç insana ellerinden gelen desteği vermekten kaçınmayan her fırsatta hem akademik hayat ile hem de sosyal hayat ile ilgili bilgi birikimlerini aktarmaktan bir gün bile vazgeçmeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Halil CETİŞLİ ve eş danışmanım Prof. Dr. Metin AK'a göstermiş olduğu anlayış ve sabır için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana rehberlik eden her türlü bilgiyi ve yardımı bıkmadan usanmadan aktaran, tecrübelerini benimle paylaşan hocamız, arkadaşımız, dostumuz Dr. Tuğba Soğancı'ya, tez çalışmalarını boyunca sentezlenecek maddelerin seçimi konusunda yardımcı olarak tez çalışmalarına yön veren Dr. Öğretim Üyesi Hakan Can Söyleyici hocamıza, kardeşlerim Yasin Abdüloğlu, Buğra Dayı ve tüm İPAL ekibi üyelerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

2016 FEBE 040 no'lu Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesine ve Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tez çalışmam boyunca katkılarını gördüğüm tüm hocalarıma, teşekkür ederim.

Son olarak bu uzun, yorucu ve aynı zamanda tatlı telaş içerisindeki yolda maddi, manevi desteklerini, sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen güçlerini her an arkamda hissettiğim ve hayatta bugün bu noktada olabilmemin en büyük sebebi olan babam Levent GÜMÜŞAY ve annem Şengül GÜMÜŞAY'a, sevgisini bir an bile eksik etmeyen her an yanımda, kalbimde olan hayat arkadaşım Simge DURUR'a teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

Polimerler çok sayıda monomerik yapının kovalent bağ ile birleşmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı makromolekül yapılarıdır. Monomer adı verilen küçük yapılar uygun ortam ve şartlar altında uygulanan polimerizasyon işlemi sonucu kimyasal bağlarla birleşerek polimerik yapıları oluştururlar (Tan ve Ghandi 2013). Literatürdeki çalışmaların birçoğunda konu edilmiş olan, polipirolün polimerizasyonu basitçe,



Şekil 1.1: Pirol' ün polimerleşme mekanizması

şeklinde gösterilir (Şekil 1.1).

Bugün polimerleri kimyasal yapılarına, fiziksel özelliklerine, bileşik kaynağına, zincir şekline, mekanik özelliklerine ve monomer şekline göre sınıflandırmak mümkün olmasıyla beraber, polimerlerin endüstriye yönelik kullanımları çok eski tarihlere dayanmaktadır. Doğal kauçuk, nişasta ve selüloz bunların ilk örnekleridir. Zaman içerisinde ise, fiziksel özelliklerini geliştirmek için doğal yollarla elde edilen polimerler yerini, içerisinde katkı maddesi katılmasıyla açığa çıkan yarı sentetik polimerlere bırakmıştır. Buna en güzel örnek 1770 yılında, yazıları silmesinden dolayı rubber adı verilen doğal kauçuğun 1839 yılında Charles Goodyear tarafından doğal kauçuk kükürt ile vulkanize edilmiş ve bunun sonucunda modifiye edilmiş, su geçirmez kauçuk ve lastik gibi ürünler açığa çıkmıştır. 1907 yılında ise Amerikalı bir bilim adamı olan Leo Hendrick Baekeland tamamen sentetik polimer

olan fenol-formaldehiti (bakalit) ilk defa sentezlemiş ve telefon ahizeleri gibi plastik eşyalar hayatımıza girmiştir. Süregelen bu zaman içerisinde polimerlere yeni özellikler kazandırılmaya çalışılmasının bir sonucu olarak, 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşları konjuge bağ yapısına sahip bir polimerin doplanarak iletkenlik özelliği kazandırılabilceğini kanıtlamış ve polimerler tarihinde yeni bir sayfa açmıştır (Shirakawa, Louis, ve Macdiarmid 1977). Polimerlerin bu yeni özelliğe sahip olmasının kanıtlanması, iletken polimerlere olan ilgiyi arttırarak, politiyofen, polianilin, polipirol ve benzeri polimerlerin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenerek iletkenlikleriyle ilgili çalışmalar yapılmasına ışık tutmuştur.





## 2. İLETKEN POLİMERLER

Metallerin veya yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini sergileyen, polimerlerin mekanik özelliklerini barındıran materyallere iletken polimerler denir (Heeger 2001). Tüm karbon bazlı polimerler yaklaşık 40 sene önce yalıtkan kabul edilmesine rağmen, doplanma sonucu elektriksel olarak iletken konjuge polimerlerin keşfedilmesi bu kabulü değiştirmiştir. 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşları, poliasetilenin brom, klor veya iyot gibi halojen buharlara maruz kalmasının iletkenliğini bir milyar kat arttırdığını keşfetmiştir.

Yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen poliasetilenin esnek ve oksijene karşı kararlı olmayışı, poliasetilenin ticarileştirilmesini engelleyeceğinden dolayı, bilim insanları kararlı, çözünebilir ve işlenebilir iletken polimerler sentezlemeye yönelmişlerdir. Bunun sonucunda da, polipirol, politiyofen, poli(3,4- etilendioksitiyofen) gibi iletken polimerler sentezlenmiş ve poliasetilenden daha iyi özelliklere sahip polimerler elde edilmiştir.

### 2.1 İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletken polimerlerin iletken olmasının başlıca sebebi, polimerlerin omurgasındaki konjugasyondan ileri gelen elektronik özellikleridir. Yük taşıyıcılarının bu yapı üzerinde serbestçe dolaşabilmesi yapıya yüksek bir iletkenlik sağlamaktadır. Yük taşıyıcılarının elektrik alan içerisindeki hareketine elektronik iletim adı verilmektedir. Elektronik iletim ve bundan dolayı da iletkenlik, yük taşıyıcıların artması ile doğru orantılı olarak artmaktadır. İletken polimerin iletkenliği şu şekilde hesaplanabilir;

$$\sigma = nq\mu$$

Bu denklemde n toplam yük taşıyıcısı, q yük taşıyıcılarındaki yük miktarı ve  $\mu$  yük taşıyıcılarının hareket yeteneğini belirtmektedir (Jung ve diğ. , 2017).

Olayın mantığını anlamak için poliasetilenin basit kimyasal yapısını ele alabiliriz. Poliasetilen zinciri,  $(CH)_x$ 'in tek ve çift bağlar ile birbiriyle bağlanmasıyla

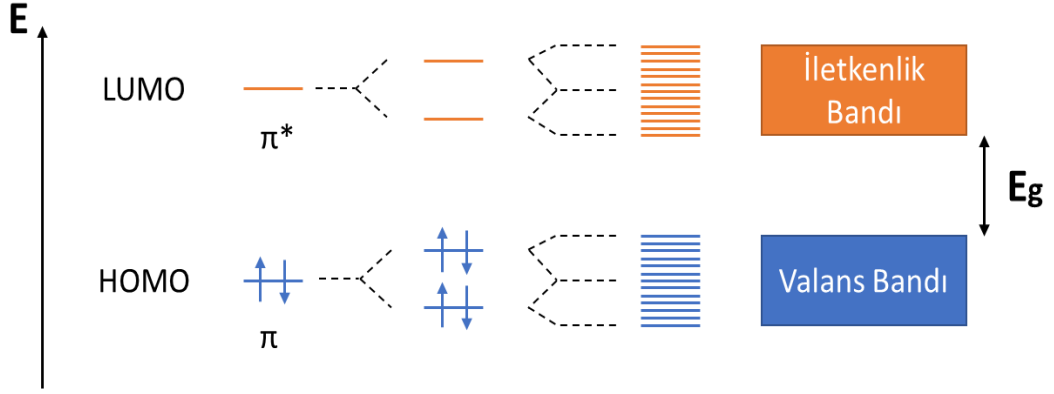
oluşan  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarının bağlanması şeklindedir. Neredeyse bütün iletken polimerler gibi bu polimerinde nötr hali çok az sayıda yük taşıyıcısı içerir. Yük taşıyıcısı sayısını ( $n$ ) arttırmak ve dolayısıyla iletkenliği arttırmak için doplama işlemi uygulanması gerekmektedir. Denklemde görüldüğü üzere, polimerin iletkenliğini etkileyen bir diğer önemli unsur ise yük taşıyıcısının hareket yeteneğidir ( $\mu$ ). Yükün hareket yeteneği, yükün zincir üzerinde ne kadar kolay hareket ettiği ile ilgilidir. Bu hareket, yükün polimer zincirindeki hareketi (zincir içi hareket), bir polimer zincirden diğer polimer zincirine olan hareket (zincirler arası hopping) ve ayrıca parçacıktan parçacığa (parçacıklar arası hareketlilik) olan hareket olabilmektedir. Zincir içi hareket, zincir içindeki konjugasyona, zincirler arası hopping ise polimerin istiflenmesine bağlıdır.

İletken polimerlerin iletkenliği ile ilgili daha detaylı bilgi sahibi olabilmek için band teorisi, doplama işlemi, soliton, polaron, bipolaron ve hopping kavramların açıklanması gerekmektedir.

### 2.1.1 Bant Teorisi

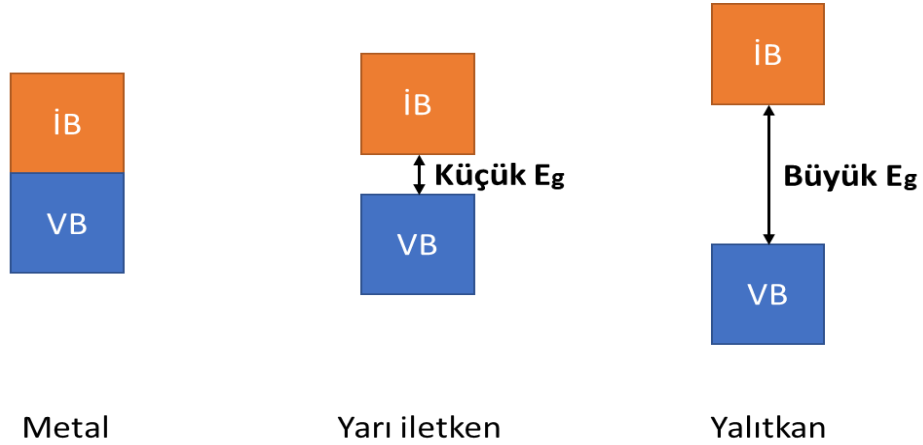
Doplama işlemi ya da polimer konjugasyonuna katılan veya çıkan elektronları anlayabilmek için önce bant teorisini kavramak çok önemlidir. Bant teorisi metallerin, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin iletkenliğini açıklamada kullanılan yaygın bir teoridir. İletken polimerlerin iletkenliği yarı iletkenlere benzediğinden bu teori ile iletkenlikleri açıklanabilir.

İki p orbitali  $\pi$  bağı oluşturmak için birbirine bağlandığında iki adet moleküler arası  $\pi$  bağı oluşur. Bu bağların birine bağlanma (bonding), diğerine anti-bağ (anti-bonding) denir. Bu iki bağ orbitali arasında belirli bir enerji düzeyi farkı vardır. Konjugasyonun artmasıyla birlikte bu bağ orbitallerinin sayısı da artar ve birbirinden farklı iki enerji bandı oluşur; ki bunlar HOMO (valans bandı) ve LUMO (iletkenlik bandı) olarak bilinmektedir. Bu iki farklı enerji bandı arasındaki boşluğa da bant boşluğu ( $E_g$ ) denir ve nötr halde bulunan polimerin  $\pi-\pi^*$  geçişi için gerekli enerji miktarına eşittir (**Şekil 2.1**).



Şekil 2.1: İletken polimerlerde enerji bantlarının gösterimi

Bant boşluğunun genişliği maddenin metal, yarı iletken ya da yalıtkan olduğunu belirlemektedir. Bant boşluğu arttıkça elektronun geçişi zorlaşacağından, metallerde bant boşluğu yoktur. Bant boşluğunun olmaması elektronların geçişini engellemeyeceğinden onları iletken yapmaktadır. Yalıtkanlarda ise bant boşluğu çok geniş olduğundan HOMO ile LUMO arasında elektron geçişi sağlanamaz ve dolayısıyla burada bir iletkenlikten bahsedilememektedir. Yarı iletkenlerde ise durum biraz daha farklıdır. Yarı iletkenlerde, iletkenliğin doplama işlemi ile artırılması sonucu, bant boşluğu genişliğinin yalıtkanlara göre daha az olduğu bilinmektedir (1-4 eV) (Şekil 2.2).

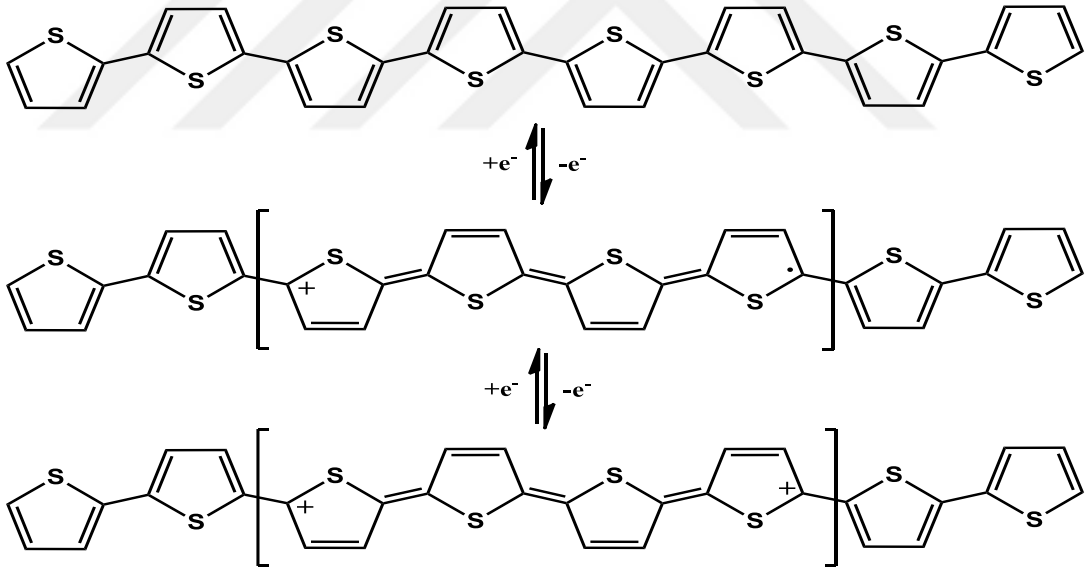


Şekil 2.2: Metal, yarıiletken ve yalıtkan materyallerdeki band yapıları

Bununla beraber bu bant boşlukları için gerekli olan enerji 1-4 eV olduğundan görünür spektrum ile ilişkilidir ve yoğun renk gösterir.

### 2.1.2 Doplama İşlemi (Dopping)

Konjuge polimerlerin çoğu doplanmamış (nötr) durumdayken yarı iletken ya da yalıtkan durumdadır. Doplama işlemi, bu yarı iletken ya da yalıtkan polimerlerin iletkenliği arttırmada kullanılan bir prosestir. Bu proseste, ortama eklenen bir karşıt iyon sayesinde polimer zincirinde pozitif ya da negatif yüklü bölgeler oluşturularak elektronun polimer zinciri üzerinde hareketinin ve dolayısıyla iletkenliğin arttırılması esas alınır. Eğer polimer zincirinden elektron koparılır ve iletkenlik pozitif yüklü bölgeler ile yükseltgenme sonucu sağlanır ise buna p-doping, zincire elektron verilerek zincirde negatif yüklü bölgeler oluşturulur ve iletkenliğin artması indirgenme ile sağlanırsa n-doping işlemi adını alır. Doplama işlemi kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak yapılabilir ve bunların hepsi tersinir şekilde, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleştirilir (Şekil 2.3).



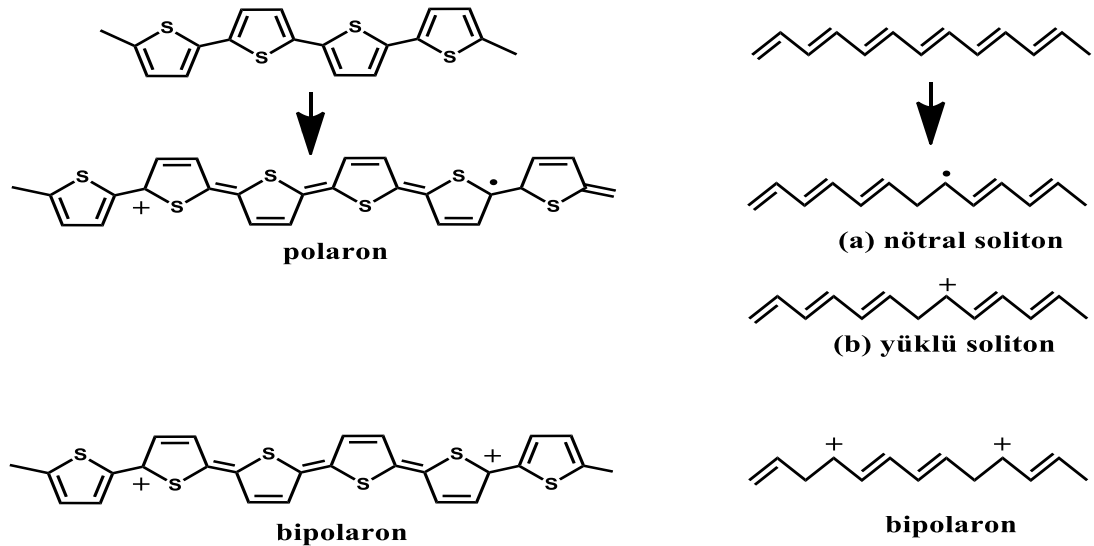
Şekil 2.3: Politiyofenin tersinir doping-dedoping prosesi

Elektrokimyasal doping işlemi, uygun ortamda polimere uygun potansiyelin uygulanarak yapıldığı, doplama seviyesinin kontrolünün sağlanabildiği en kullanışlı ve en kolay yöntemdir. p-doping işlemi sırasında, elektronlar polimer zincirinden çıkarılarak zincirin pozitif yüklenmesi sağlanır. Diğer yandan n-doping işleminde ise zincire elektron sağlanır bundan dolayı zincir negatif yükler ile yüklenir. Zincirdeki yüklerin dengelenmesi için karşıt iyonlar polimer omurgasına yayılır. Doplama

işleminin sonucu olarak polimer zincirinde soliton, polaron ve bipolaron adı verilen bölgeler oluşur ve bu bölgeler yeni enerji seviyeleri oluşturarak elektron hareketini kolaylaştırırlar.

### 2.1.3 Solitonlar, Polaronlar ve Bipolaronlar

Doplama işlemi, polimer zinciri üzerinde konjügasyonal bir bozukluk olan soliton, polaron ve bipolaronların oluşmasına sebep olur. Polimerin konjüge yapısına doplama yapmak için verilen elektriksel yük, polimerin elektronik yapısında değişime neden olur ve üç farklı yük boşluğundan birisi meydana gelir. Oluşan dejeneratif boşluklar değerlik numarasına göre bir değerlikli ise polaron, iki değerlikli ise bipolaron veya soliton olarak adlandırılır (Shirakawa ve diğ. 1977). İletkenlik bandına değerlik bandından elektron geçişi sağlandığında ki buna aynı zamanda p-doplama da denir; iletkenlik bandı kısmi olarak yüklenir ve adına polaron dediğimiz radikal katyon oluşur. Bu işlem iletkenlik bandından değerlik bandına doğru gerçekleştiğinde yani n-doplama işleminde ise radikal anyon oluşur. Polaronlar  $(1/2)$  ve  $(\pm 1) e^-$  taşır. n-doplama işleminde, negatif polarona sahip polimer zincirinin üzerine ikinci elektronun eklenmesi ile toplam enerjiyi de negatif yönde etkileyen, spine sahip olmayan bipolaron oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Polaron, soliton ve bipolaronların oluşumu

#### **2.1.4 Hopping (Atlama) Olayı**

Hopping olayıda, doping olayı gibi konjuge polimerlerde iletkenlik mekanizmasının anlaşılması hususundaki bir diğer önemli mekanizmadır. Elektron hareketi zincir içiyle kısıtlı olmadığı gibi, zincirler arasında da olabilmektedir. Hopping iletimi bir zincirden en yakın diğer zincire ya da daha uzaktaki bir zincire olabilir. Komşu zincire elektronun atlayabilmesi, zincir boyunca olan konjugasyona bağlıyken; daha uzakta olan bir polimer zincirine atlaması, polimer zincirlerinin düzenine bağlıdır.

### **2.2 İletken Polimerlerin Sentezlenmesi**

İletken polimerler, fotokimyasal, plazma polimerizasyonu, katı faz polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, graft polimerizasyonu, kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon gibi birçok farklı yöntemle sentezlenebilmektedir. Fakat bu kadar çok polimerizasyon çeşidi olmasına rağmen, en çok kullanılan yöntemler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

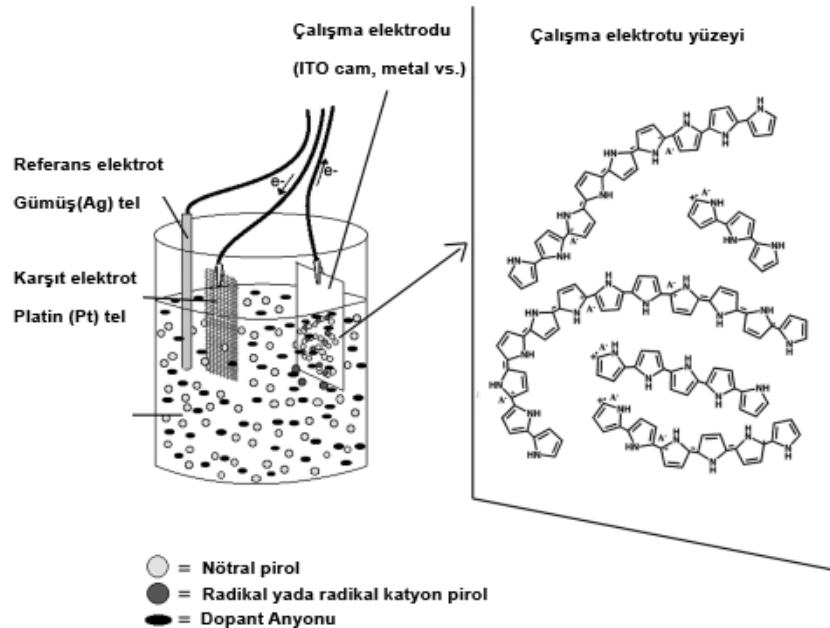
#### **2.2.1 Kimyasal Polimerizasyon**

Kimyasal polimerizasyon işlemi, büyük miktarda nötral polimer elde etmeye en elverişli yöntemdir. Bu yöntemle polimerizasyon yapılırken, metal katalizörlü coupling reaksiyonları ya da  $FeCl_3$  lü ortamda oksidatif polimerizasyon yöntemleri uygulanabilmektedir. Suzuki (Suzuki 1999), Stille (Espinete ve Echavarren 2004) (Babudri ve diğ. 1996) ve Yamamoto (Yamamoto ve diğ. 1992) coupling reaksiyonları metal katalizörlü coupling reaksiyonlarından en yaygın kullanılanlardandır.  $FeCl_3$  ortamında gerçekleştiren oksidatif reaksiyon türüne örnek verecek olursak, Sugimoto metodu molekül ağırlığı yüksek polimer elde etmede etkili bir metottur. Fakat kimyasal polimerizasyonda, polimerizasyon işlemi yavaş ve saflaştırma işleminin zor olduğu bir işlem olmasıyla beraber, reaksiyon sonucu oluşan polimer nötr haldedir ve iletkenliğin sağlanabilmesi için doplama işlemi gerekmektedir.

## 2.2.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, polimerizasyon sonucunda oluşan konjuge polimerin karakterizasyonunun hemen sağlanabildiği basit, hızlı, tekrarlanabilir ve polimer kalınlığının kontrolünün sağlanabildiği bir polimerizasyon yöntemidir (Soganci ve diğ. 2018 ; Said ve diğ. 2017).

Bu yöntemde elektrotlar (referans, çalışma ve karşıt elektrotlar) monomer, çözücü ve dopant iyonu içeren çözeltiye konularak, uygun potansiyelin çalışma elektrotu üzerinde uygulanması sonucu polimerizasyonun çalışma elektrotu üzerinde gerçekleşmesi sağlanır (Şekil 2.5). Uygulanan potansiyel sonucu yükseltgenen monomerin, radikal katyonları oluşarak, iki basamakta polimerizasyon gerçekleşir. Bu basamaklardan ilki radikal katyonu oluşan monomerin, bir nötral monomer ile birleşip ikinci yükseltgenme sonrası iki proton kaybederek nötral dimer oluşturmasıdır. İkinci basamak ise, nötral dimer oluşuktan sonra nötral dimerin oluşmasını sağlayan iki protonu kaybeden iki katyon radikalinin birbirine bağlanmasıdır. Bu iki basamak gerçekleştikten sonra potansiyel uygulanmaya devam edilmesi sonucu nötral dimer yükseltgenerek çalışma elektrotu üzerinde birikme sağlanır. Bu yöntemle sentezlenen polimerler yükseltgenmiş durumdadır. Polimerizasyonun gerçekleştirilebilmesi monomerin konjuge yapısından elektron koparılabilmesiyle doğrudan ilgilidir.



Şekil 2.5: Bir elektrokimyasal hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal polimerizasyon işleminin basit gösterimi

### 2.2.2.1 Elektrokimyasal Kopolimerizasyon

İletken polimerler, iletkenlikleri, doğal koşullardaki stabiliteleri ve kolay hazırlanabilmeleri gibi özellikleriyle günümüzün gözde materyallerinden olsalar da genel olarak çözücülerde çözünmemeleri, işlenebilirliğinin az olması gibi sebeplerden dolayı mekanik özellikleri düşüktür. Bundan dolayıda, polimerin yapısına alkil zincirleri, çözülebilir gruplar eklenmesi gibi yöntemler ile kopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilip polimerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi sağlanabilir. Yine kopolimerizasyon işlemi polimerin iletkenlik, band boşluğu, elektrokimyasal kararlılık, elektrokromik özellikler gibi elektrokimyasal özelliklerini de pozitif yönde etkilemekte kullanılabilir (Gumusay ve diğ. 2017 ; Soganci ve diğ. 2015 ; Soganci ve diğ. 2016).

Elektrokopolimerizasyon yöntemi basitçe monomerin ve komonomerlerin, dopant iyonu içeren bir çözücü içerisinde üç elektrotlu bir sistem ile çalışma elektrotuna belirli bir potansiyel uygulanarak yükseltgenmesi işlemiyle gerçekleştirilir.

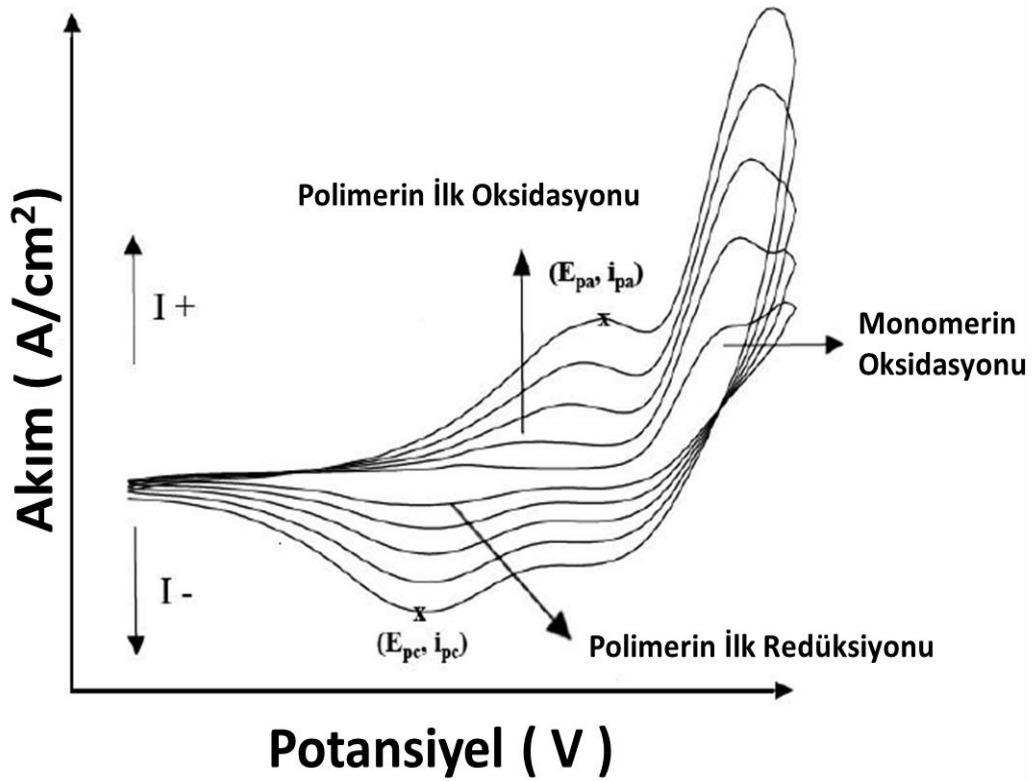
## 2.3 İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

İletken polimerler, bir potansiyostat ve UV-görünür bölge spektrofotometresi yardımıyla, dönüşümlü voltametri tekniği ve spektroeletrokimyasal teknikler gibi birçok yöntem ile karakterize edilebilir. Bu çalışmalar sonucu, monomer ve polimerin yapısı aydınlatılabilir, dönüşümlü voltametri yöntemi ile iletken polimerin indirgenme-yükseltgenme davranışları hakkında bilgi edinirken, opto-elektronik ve spektroeletrokimyasal çalışmalar ile band boşluğu,  $\pi-\pi^*$  geçişleri gibi daha birçok özelliği inceleyebilir.



### 2.3.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), monomerin elektroaktivitesinin incelenmesinde kullanılan çok yaygın ve kullanışlı bir yöntem türüdür. Bu yöntemle monomerin polimere dönüştürülmesi sağlanabilirken aynı zamanda hem monomer hem de polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri belirlenebilmektedir.



Şekil 2.6: Basit bir CV grafiğinin gösterimi

Dönüşümlü voltametrideki karakteristik pikler elektrot yüzeyinin yakınındaki difüzyon katmanından dolayı oluşturulur ve CV pik akımı ( $i_p$ ), pik akım yoğunluğu ( $j_p$ ) ve pik potansiyeli ( $E_p$ ) değerleri belirlenerek ölçülebilir (Şekil 2.6). Randles-Sevcik denklemi kullanılarak tersinir bir çift için pik akım değerleri hesaplanabilir (Tsierkezos 2007);

$$\dot{i}_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Bu denklemde “n” elektron sayısı, “A” elektrot yüzeyi (cm<sup>2</sup>), “D” analitin difüzyon katsayısı, “C” konsantrasyon ve “v” tarama hızını (V/s) belirtmektedir. Bu denklem yorumlandığında akımın konsantrasyonla ve tarama hızının kare köküyle doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bu denklemde reaksiyona giren maddelerin ve ürünlerin çözelti içinde çözündüğü varsayıp, yüzeyde gerçekleşen (reaktif ve ürünlerin yüzey adsorpsiyonu) olaylar ihmal edilmiştir.

Elektroaktif polimer elektrokimyasında ise durum biraz farklıdır. Elektroaktif monomerin polimerizasyonu, monomerin geri döndürülemez şekilde okside olduğu ve sonucunda bir elektroaktif polimer oluşturduğu tersinmez bir işlemdir. Bu durumda polimerizasyonun gerçekleştiği sistemde biri monomer ve diğeri elektrot üzerinde biriktirilen polimer olmak üzere iki farklı tür vardır. Basit bir anlayışla bir CV çalışması genellikle anodik redoks reaksiyonunun gerçekleşmediği düşük bir potansiyelden başlar. Anodik akım, monomerin radikal katyonuna okside olduğu potansiyele yakınlaştıkça artmaya başlar ve elektrot yüzeyindeki monomerin konsantrasyonu sifıra yaklaşıncaya kadar hızla yükselir ve bir tepe görüntüsü oluşturur. Akım yoğunluğu elektrot yüzeyindeki monomer konsantrasyonu neredeyse sıfır olduğundan azalmaya başlar. Bu andan itibaren monomer oksidasyonu sonucu ilk olarak dimer ve oligomerlerin oluşmasını sağlayan kimyasal bağlanma gerçekleşir. Bununla birlikte pirol gibi bazı monomerlerde monomer oksidasyonu, yüksek elektroaktiviteye sahip dimer ve oligomerlerin hızlı bir şekilde oluşmasından dolayı pik şeklinde gözlenmemektedir. Elektrot yüzeyinde yüksek miktarda elektroaktif madde konsantrasyonunun olması bu pikin gözlenebilmesini engellemektedir. Bu engelleme sonucu sadece katodik akımdaki artış gözlemlenebilir. Bu oligomerler belli bir zincir uzunluğuna ulaştığında, zincirlerin büyümeye devam edebileceği elektrot yüzeyine yerleşirler. Katodik çalışmanın devamında elektrot yüzeyine biriken polimerin indirgenmesi gözlenir. Yeni bir oksidasyon pikinin ardışık dönüşümünün oluşması sonrası tekrar monomer oksidasyon piki görünür. Döngü sayısının artmasıyla beraber akımın yoğunluğunda bir artış meydana gelir. Bununda sebebi elektrot yüzeyinin iletken polimer filmi ile kaplanması sonucu elektrot alanının artmasıdır.

Elektropolimerizasyondan sonra oluşturulan iletken polimer filmi monomer içermeyen elektrolit çözeltisine alınarak yine üç elektrotlu sistemde iletken polimerlerin optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenir. Polimer redoks prosesi yarı

tersinir ve polimer elektrot yüzeyinde immobilize halde bulunduğundan difüzyon kontrollü değildir. Dolayısıyla bu şartlar altında Randles-Sevcik denklemi geçerli değildir. Randles-Sevcik denklemi yerine immobilize redoks merkezleri teorisine göre pik akımı;

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT$$

denklemi yardımı ile hesaplanabilir. Bu denklemde “ $\Gamma$ ” elektrot yüzeyinde bulunan toplam reaktant miktarıdır. Denklemden de anlaşılacağı üzere pik akımı tarama hızıyla doğrusal olarak değişmektedir. Bu nedenle tarama hızına göre oluşan pik akım yoğunluğunun araştırılması sonucu elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal proses ile ilgili difüzyon kontrollü olup olmadığı ya da polimerin elektrot yüzeyine iyi bir şekilde tutunup tutunmadığını hakkında bilgi edinilebilir.

### 2.3.2 Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya, elektrokimyasal ve spektroskopik metotların kombine olarak çalışıldığı, konjuge polimerin redoks değişimleri sonucu oluşan elektronik geçişlerin sebep olduğu absorbans değişimlerinin gözlenebildiği çok kullanışlı bir analiz yöntemidir. Bu absorbans değişimleri konjuge polimerlerin elektrokromik uygulamalarda kullanılmasına olanak tanır. Spektroelektrokimya çalışmaları sonucu konjuge polimerlerin bant boşluğu ( $E_g$ ),  $\lambda_{max}$ , doplama sonucu ortaya çıkan intergap, polaron ve bipolaron bantlarının evrimi hakkında önemli bilgileri edinebilmek mümkündür.

### 2.3.3 Tepkime Zamanı (Switching Time) ve Optik Kontrast

Tepkime zamanı, elektrokromik materyalin renklendiği ve rengini kaybettiği zaman arasındaki geçen zaman ile ifade edilir. Bu zaman, elektrolitin iyonik iletkenliğine, uygulanan potansiyelin büyüklüğüne, film kalınlığına ve filmin morfolojik yapısına bağlıdır. Optik kontrast ise çalışılan elektrokromik materyali değerlendirebilmek açısından önemli bir parametredir ve genellikle yüzde geçirgenlik değişimi ( $\% \Delta T$ ) olarak ifade edilir.  $\% \Delta T$ , iki redoks durumunun arasındaki en yüksek

absorbans farkının gözlemlendiği belirli bir dalgaboyundaki transmittans (geçirgenlik) değişiminin yüzdelik olarak verilmesidir.

## 2.4 Kromizm

Bir materyalde kromizm, dış bir etkenin uyarmasıyla malzemenin renginde, absorbans ya da yansımada oluşan tersinir bir renk değişiminin varlığını belirtir. Bu uyarıcı etken sıcaklık değişimi (termokromizm), ışık (fotokromizm), pH değişimi (halokromizm), mekanik (piezokromizm) veya elektrokimyasal (elektrokromizm) olabilir. Materyalin bu dış etkenlerden biri tarafından uyarılması sonucu  $\pi-\pi^*$  geçişlerinde enerji ve konformasyonel bir yapı değişimi olur ve bu da onu kromik özellik göstermesine neden olur.

Bütün bu kromizm çeşitleri arasında elektrokromizm, dikiz aynaları, ekranlar, akıllı pencereler gibi uygulama alanları ve uygulama kolaylığı açısından en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

### 2.4.1 Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmeye uğrayabilen bir materyalin optik özelliklerinde meydana gelen görünür ve tersinir bir değişimdir. Yükseltgenmiş ve indirgenmiş durumlar arasında yapılan geçişler, görünür bölgede farklı elektronik bantların oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda da materyalin renginde, renkli ve saydam durum arasında veya renkli ve iki renkli durum arasında değişim meydana gelir. Hatta bazı durumlarda materyal, adına multikromizm de denilen birkaç farklı renk ihtiva etme özelliği gösterebilir.

## 2.5 İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin iletkenlik, yüksek kararlılık, düşük maliyet, renk ve benzeri birçok özelliğe sahip olmaları sebebiyle ticari ve akademik alanda kullanılmaları yaygındır. Amaca uygun yeni elektroaktif monomerlerin sentezlenerek

bunların istenen özelliklere sahip iletken polimerlerinin sentezlenmesi onları birçok teknolojik uygulamaya elverişli hale getirmiştir. Bu uygulamalar arasında en popülerleri güneş pillerinde (Günes ve diğ. , 2007), LED-OLED uygulamalarında (Minaev ve diğ. , 2014), elektrokromik cihazlarda (Soganci ve diğ. , 2016), süperkapasitörlerde (Wang ve diğ. , 2012), biyosensörlerde (Göktuğ ve diğ. , 2017), yakıt pillerinde (Simon ve Gogotsi , 2008), ilaç salınımında (Pernaut ve Reynolds , 2000) kullanımlarıdır. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte tarih sayfasında göreceli olarak kendine yeni yeni yer edinen bu materyaller, gelecek çalışmalar ve uygulama alanları açısından son derece gelecek vaat eden bir konuma sahiptir.

### 2.5.1 İletken Polimerlerin Elektrokromik Cihazlarda Kullanımları

Genel olarak bir elektrokromik cihaz, sandviç konfigürasyonuna sahip ve iki farklı yüzeyinde de elektrokromik materyalin bulunduğu , arasında elektrokromik malzemelerin indirgenip yükseltgenmesi için gerekli iletkenliği sağlayacak olan jel elektrolitten oluşur (Şekil 2.7). Dolayısıyla bir elektrokromik materyale çalışma elektrotu üzerinden uygulanan potansiyel o yüzeyi yükseltirken jel elektrolit sayesinde diğer yüzey indirgenir ve iki yüzeyde de uygulanan potansiyel ve materyalin renk skalalarına göre farklı renkler elde edilir.



Şekil 2.7: Elektrokromik cihaz kurulumunun basit gösterimi

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar**

##### **3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler**

Monomerlerin sentezlenmesinde, alüminyum klorür (Merck), Purpald (Aldrich), fenilhidrazin (Merck), toluen (Sigma-Aldrich), p-toluen sülfonik asit monohidrat (Sigma), tiyofen (Merck), süksinil klorür (Acros), hidroklorik asit (Sigma-Aldrich), sodyum bikarbonat (Sigma Aldrich), sodyum sülfat (Alfa Aesar), etil asetat (Tek-Path), magnezyum sülfat (Sigma-Aldrich), dietileter (Merk), n-heptan (VWR), etanol (Sigma-Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Elektrokimyasal polimerizasyon ve karakterizasyon deneyleri sırasında diklorometan (DCM) (Merck), asetonitril (ACN) (Sigma Aldrich), destek elektrolit olarak tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) (Aldrich) ve lityum perklorat (LiOCl<sub>4</sub>) kullanılmıştır.

Kopolimerizasyon çalışmalarında ve elektrokromik cihaz uygulamasında co-monomer olarak 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) (Sigma) kullanılmıştır.

Elektrokromik cihaz çalışmalarında polimetilmetakrilat (PMMA) (Sigma-Aldrich), propilen karbonat (PC) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

### **3.1.2 Kullanılan Cihazlar**

#### **3.1.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)**

Monomerin sentez karakterizasyonunda yapısının aydınlatılması Bruker Ultra Shield Plus NMR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu için d-dimetil sülfoksit (d-DMSO) çözücü olarak kullanılmış ve tetrametilsilan referansına göre kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri verilmiştir.

#### **3.1.2.2 Potansiyostat ve Elektrokimyasal Hücre**

İletken polimerlerin sentezlenmesi, elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesinde, potansiyostat-galvanostat (Iviumstat Holland) cihazına bağlı üç elektrot sistemi ve bir hücreden oluşan elektropolimerizasyon düzeneği kullanılmıştır. Deneylerde çalışmaların gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre içinde çalışma elektrodu olarak indiyum ile doplanmış kalay oksit kaplı cam (ITO cam), karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrodu olarak gümüş tel kullanılmıştır.

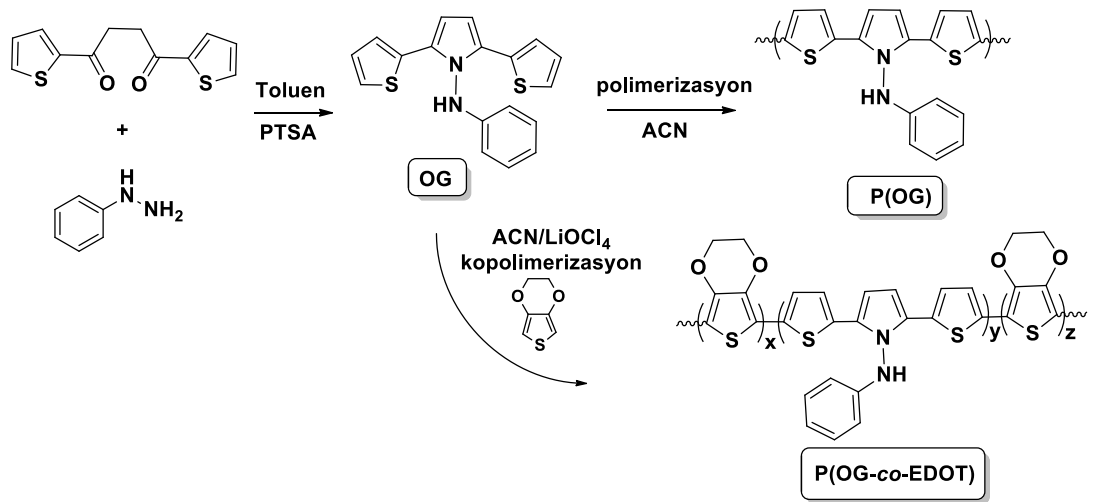
#### **3.1.2.3 UV-VIS Spektrofotometre**

Materyallerin spektroeletrokimyasal çalışmalarında Agilent 8453-UV görünür bölge spektrofotometri, potansiyostat-galvanostat (Iviumstat Holland) cihazı ile birlikte kullanılmıştır.

## 3.2 N-fenil-2,5di(tiyofen-2-il-1H-pirol-1-amin) (OG)'nin Deneysel Çalışmaları

### 3.2.1 OG Sentezi

N-fenil-2,5di(tiyofen-2-yl-1H-pirol-1-amin) monomerinin sentezi, 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütadion ve fenilhidrazinin p-toluen sülfonik asit (PTSA) ve toluen içerisinde Paal-Knorr sentez mekanizmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bunun için içerisinde manyetik balık bulunan bir balon içerisine 0.5g (2 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütadion, 200 µl (2 mmol) fenilhidrazin ve 35mg (0.2 mmol) PTSA 50 mL toluen içerisinde çözüldü. Oluşan karışım 96 saat boyunca reflaks sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda balon oda sıcaklığına soğuması için bırakıldı. Çözelti bir filtre kağıdı yardımıyla süzüldü ve katı kısım (koyu yeşil renk madde) ayrıştırıldı. Katı kısım üzerinden metanol ile yeniden kristallendirme işlemi gerçekleştirilerek hava ile kurutuldu 0.23g, %35 verim ile erime sıcaklığı 164 °C olan n-fenil-2,5di(tiyofen-2-yl-1H-pirol-1-amin) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Monomerin sentezlenmiş olduğu <sup>1</sup>H NMR spektrumu analizi ile doğrulandı (Şekil 4.1).



Şekil 3.1: OG , P(OG) ve P(OG-co-EDOT)'un Sentez Şeması



### 3.2.2 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT)un Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Redoks Davranışlarının İncelenmesi

OG monomerinin elektropolimerizasyon işlemi  $10^{-2}$  M OGP içeren ACN/LiOCl<sub>4</sub> çözücü/destek elektrolit varlığında ITO kaplı cam çalışma elektroduna, -0.1 V ile 1.7 V potansiyel aralığında ve 250 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi 6 döngü boyunca uygulanarak gerçekleştirilmiştir (**Şekil 3.1**). Uygulanan proses, potansiyostat vasıtasıyla ITO elektrotun çalışma elektrodu, platin telin karşıt elektrot ve Ag (gümüş) tel elektrodun referans elektrot olarak kullanıldığı dönüşümlü voltametri hücresinde yapılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi sonrasında ITO üzerine kaplanan polimer filmi, ACN çözücüsüyle yıkanıp yüzeyde kalmış olan polimerize olmamış monomer kalıntılarının giderilmesi sağlanmıştır.

Elektrokimyasal kopolimerizasyon işleminde EDOT, OG ile birlikte komonomer olarak kullanılmıştır. OG ve EDOT'un ACN/LiOCl<sub>4</sub> çözücü/destek elektrolit çifti içerisindeki kopolimerizasyon işlemi, çalışma elektroduna -1.5 V ile +1.5 V potansiyel aralığında ve 250 mV/s tarama hızında, OG/EDOT besleme oranları (4/1), (3/2), (1/1), (2/3) ve (1/4) olacak şekilde dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak kopolimer filmleri elde edilmiştir. Kopolimer içeriğini oluşturan monomerlerin farklı besleme oranlarında çalışıp uygun oranın belirlenmesi önem taşımaktadır. Çünkü kopolimerin optik özellikleri onun besleme oranı ile doğrudan ilişkilidir. Zincir yapısında yer alan monomerlerin oranının artıp azalma durumuna göre, kopolimere ait  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin değişmesi sonucu, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi edinilmesi mümkündür. Bu çalışma sayesinde farklı monomer oranlarında komonomer çözeltileri hazırlanarak, kopolimer bileşimi  $\pi-\pi^*$  geçişleri ve  $\lambda_{\max}$  değerleri birbiriyle kıyaslanmış ve en uygun monomer oranına ait elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen homopolimer ve kopolimer için yürütülen elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında, üç elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir. Polimer ve filmlerinin elektrokimyasal davranışları ve redoks pik potansiyellerinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği uygulanmıştır. P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) için gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları oda sıcaklığı altında, monomer içermeyen ortamda, ACN/LiClO<sub>4</sub> çözücü/destek elektrolit çifti içerisinde

sırasıyla -0.1V/+1.7V ve -1.5V/+1.5V potansiyel aralığında CV tekniği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.3 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) Polimer Filmlerinin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları**

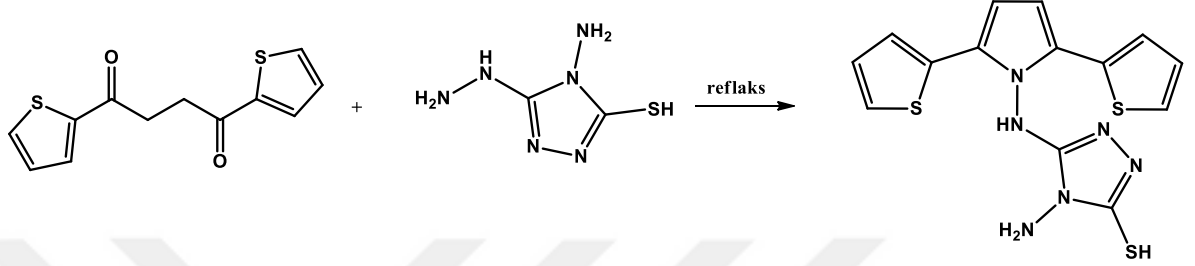
Spektroelektrokimya iletken polimerlerin elektronik yapıları ve elektro-optik karakterizasyon çalışmalarında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen polimer filmlerinin spektroelektrokimyasal çalışmaları kapsamında Iviumstat potansiyostat-galvanostat ve Agilent 8453 UV görünür bölge spektrofotometresi yardımı ile uygulanan farklı potansiyel değerleri sonucu oluşan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında kullanılan spektroelektrokimyasal hücre içerisinde ITO çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve gümüş tel referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümler 0.1M LiClO<sub>4</sub> içeren ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş ve boş ITO elektrodu spektroelektrokimyasal ölçümlere başlamadan önce kör ölçüm alınmasında kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda filmlerin belirli dalgaboyundaki ( $\lambda_{max}$ ) optik yoğunluk ( $\Delta OD$ ) değerleri belirlenmiştir.

### **3.3 4-amino-5-((2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (OGP) Deneysel Çalışmaları**

#### **3.3.1 OGP Sentezi**

100 mL lik iki boyunlu bir balonda 50 mL etanol içerisine 0.35 g (1.8 mmol) Purpald ve 6.25 mL HCl eklenerek ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Sıcaklık hafif artmaya başladığında 15 mL su balondaki karışıma eklendi ve homojen bir çözelti olması sağlandı. Çözelti reflaks olmaya başladığında 0.67 g (2.7 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütadion içerisine eklendi ve reflaks sıcaklığında reaksiyon bir gün devam ettirildi. Bir gün sonrasında ısıtıcı karıştırıcı kapatıldı ve balon buzluğa bırakılıp oluşan maddenin etanol içerisinde çökmesi sağlandı. Çöken madde 30 mL etilasetatta çözüldü ve üç kere, 20 mL su ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonrası çözeltiye MgSO<sub>4</sub> eklenerek karıştırıldı ve süzüldü. Süzme işlemi sonrasında elimizde

kalan çözeltinin çözücüsü vakum altında uzaklaştırılması sonrası balonda turkuaz renkli katı elde edildi. Elde edilen katının üzerine dietiler eklendi ve çözünmeyen kısım süzüldü. Kalan çözeltiliye 30 mL heptan ekleyip bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve ertesi gün oluşan sarı katı made süzüldü ve 4-amino-5-((2,5-di(tiyofen-2-yil)-1H-pirol-1-yil)amino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (OGP) ün sentezlenmesi sağlandı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: OGP'nin sentez şeması

### 3.3.2 P(OGP)'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Redoks Davranışlarının İncelenmesi

OGP monomerinin elektropolimerizasyon işlemi  $10^{-2}$  M OGP ve DCM/TBAPF<sub>6</sub> çözücü/destek elektrolit varlığında ITO kaplı cam çalışma elektroduna, -0.2 V ile 1.4 V potansiyel aralığında ve 250 mV/s tarama hızında 6 döngü boyunca dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan proses, potansiyostat vasıtasıyla ITO elektrotun çalışma elektrodu, platin telin karşıt elektrot ve Ag (gümüş) tel elektrodun referans elektrot olarak kullanıldığı dönüşümlü voltametri hücresinde yapılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi sonrasında ITO üzerine kaplanan polimer filmi, DCM çözücüsüyle yıkanıp yüzeyde kalmış olan polimerize olmamış monomer kalıntılarının giderilmesi sağlanmıştır.

Elde edilen polimer için yürütülen elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında, üç elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir. Polimer ve filmlerinin elektrokimyasal davranışları ve redoks pik potansiyellerinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri tekniği uygulanmıştır. P(OGP) için gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları oda sıcaklığında, monomer içermeyen ortamda, DCM/TBAPF<sub>6</sub>

çözücü/destek elektrolit çifti içerisinde -0.2V ve +1.4V potansiyel aralığında CV tekniği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.3 P(OGP)'nin Polimer Filminin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları**

Sentezlenen polimer P(OGP) filminin spektroelektrokimyasal çalışmaları kapsamında Iviumstat potansiyostat-galvanostat ve Agilent 8453 UV görünür bölge spektrofotometresi yardımı ile uygulanan farklı potansiyel değerleri sonucu oluşan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında kullanılan spektroelektrokimyasal hücre içerisinde ITO çalışma elektrotu, platin tel karşıt elektrot ve gümüş tel referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümler 0.1M TBAPF<sub>6</sub> içeren DCM çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş ve boş ITO elektrotu spektroelektrokimyasal ölçümlere başlamadan önce kör ölçüm alınmasında kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda filmlerin belirli dalgaboyundaki ( $\lambda_{max}$ ) optik yoğunluk ( $\Delta OD$ ) değerleri belirlenmiştir.

### **3.3.4 P(OGP)'nin P(EDOT) ile Elektrokromik Cihazının Hazırlanması**

Sentezlenen P(OGP) filmi ve P(EDOT) ile arasında 3:70:7:20 oranlarında TBAPF<sub>6</sub>:DCM:PMMA:PC jel elektroliti içeren sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz (ECD) hazırlanmıştır. Elde edilen elektrokromik cihazın elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar bir potansiyostat ve buna bağlı olan bir UV-görünür bölge spektrofotometresi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

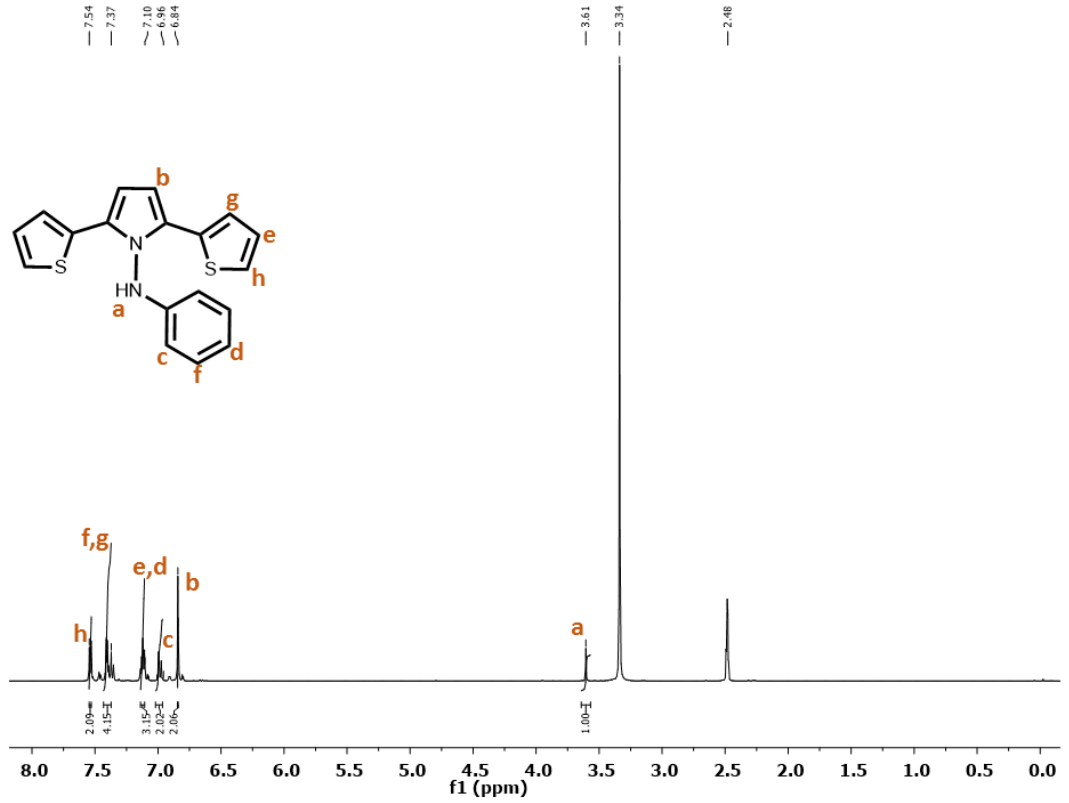
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 N-fenil-2,5di(tiyofen-2-il-1H-pirol-1-amin) (OG) Monomerinin Karakterizasyonu

#### 4.1.1 OG 'ye ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu

N-fenil-2,5di(tiyofen-2-il-1H-pirol-1-amin) monomerinin yapısı  $^1\text{H}$ -NMR ile doğrulanmıştır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1'de OG'ye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu gösterilmiştir.

$^1\text{H}$  NMR (400MHz, 25°C, in DMSO- $d_6$ ), 7.54 $\sigma$  (d; 2H<sup>h</sup>), 7.37 $\sigma$  (t; 4H<sup>f,g</sup>), 7.10 $\sigma$  (t; 2H<sup>e</sup>), 7.10 $\sigma$  (t; 1H<sup>d</sup>), 6.96  $\sigma$  (d; 2H<sup>c</sup>), 6.84  $\sigma$  (d; 2H<sup>b</sup>), 3.61  $\sigma$  (s; 1H<sup>a</sup>, -NH-)

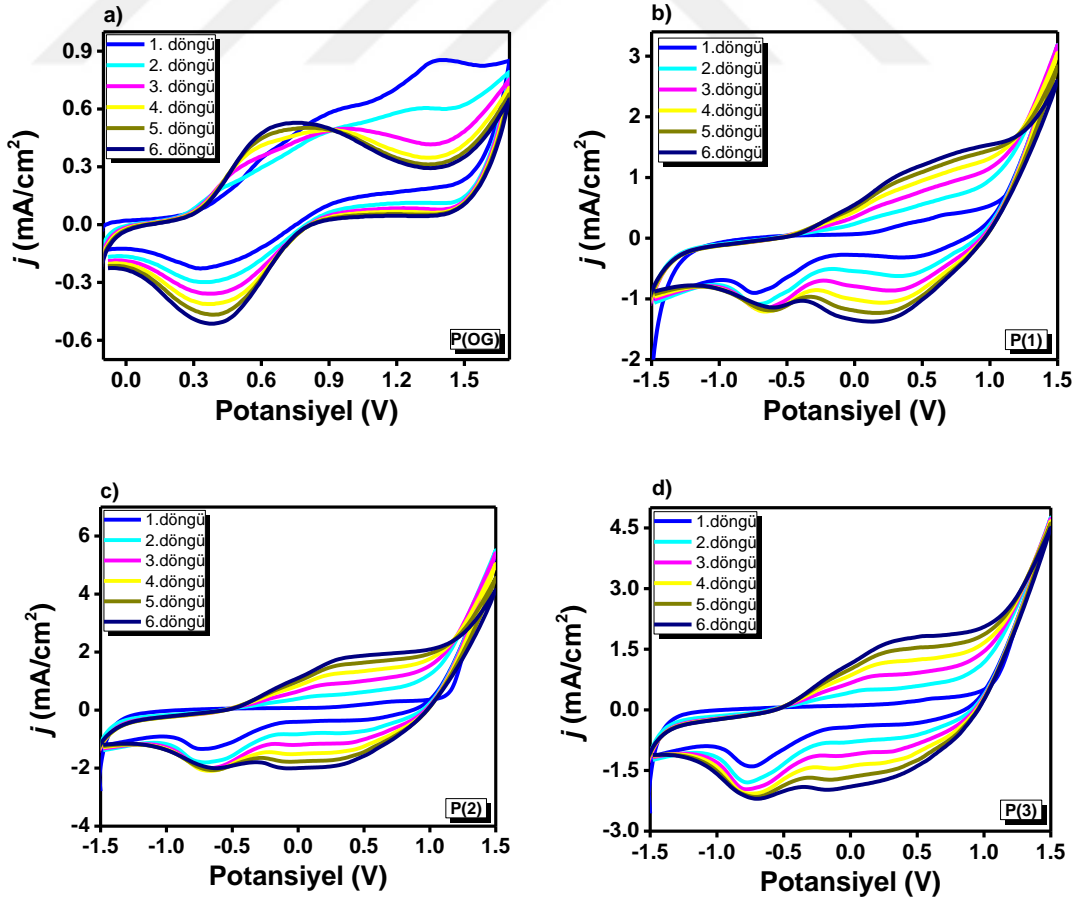


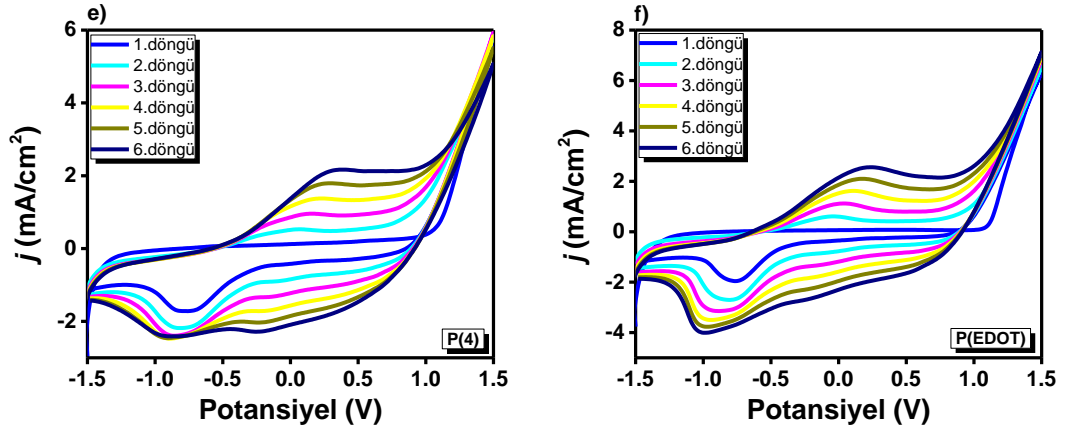
Şekil 4.1: OG Monomerine Ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

#### 4.1.2 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT)'un Elektrokimyasal Özellikleri

P(OG) homopolimeri ve farklı besleme oranlarında hazırlanmış olan P(OG-co-EDOT) filmlerinin yük yoğunluğunu araştırmak üzere ITO cam üzerine kaplanmış olan polimer filmlerine CV tekniği uygulanmıştır. **Şekil 4.2a**'da görüldüğü üzere OG monomerinin yükseltgenme başlangıç potansiyeli +0.19V olarak saptanmıştır. EDOT elektrokimyasal kopolimerizasyon uygulamalarında mevcut polimerin optik ve elektriksel özelliklerini geliştirdiği için yaygın kullanılan bir komonomerdir. **Şekil 4.2**, farklı besleme oranlarında hazırlanan polimer filmlerinin CV grafiklerini göstermektedir. Aşağıdaki şekillerde görüldüğü üzere farklı besleme oranlarında hazırlanan kopolimerlerin başlangıç potansiyelleri birbirlerinden farklılık göstermiştir. Monomer besleme oranları ve başlangıç potansiyelleri tabloda verilmiştir (**Tablo 4.2**).

Başlangıç potansiyel değerlerindeki, redoks potansiyellerindeki ve CV grafik şekillerindeki farklılık kopolimerizasyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.





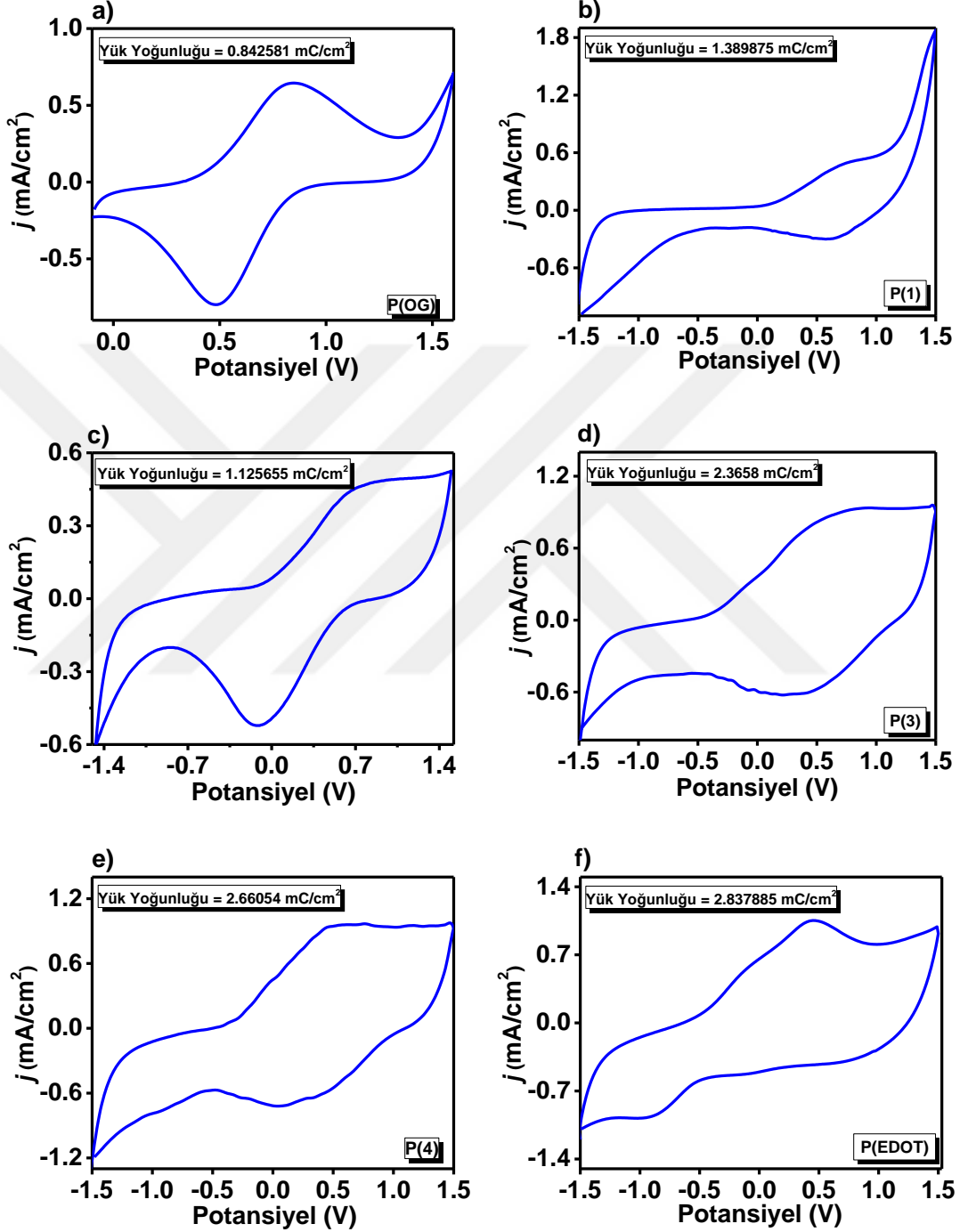
Şekil 4.2 : OG:EDOT'un 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisi içerisinde, 250mV/s tarama hızında ve farklı besleme oranlarındaki a)5:0, b)4:1, c)3:2, d)2:3, e)1:4, f)0:5 ITO elektrot yüzeyine elektropolimerizasyonunun CV grafikleri

### 4.1.3 Optimum Kopolimer Besleme Oranının Belirlenmesi Kapsamında Yapılan Çalışmalar

#### 4.1.3.1 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler

P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) filmlerinin toplam yük yoğunluğunun ( $Q_d$ ) incelenmesi çalışmasında farklı besleme oranlarında hazırlanmış polimer filmleri ITO cam üzerine, CV tekniği kullanılarak P(OG) için -0.1V/+1.7V, kopolimer ve P(EDOT) için -1.5V/+1.5V potansiyel aralıkları kullanılarak polimer filmleri kaplanmıştır. Daha sonra ITO cam üzerine kaplanmış olan polimer filmlerine monomersiz ortamda, 0.1M LiOCl<sub>4</sub> ve ACN içeren elektrolit içerisinde, aynı potansiyel aralıklarında CV tekniği uygulanmıştır.  $Q_d$  yükseltgenme ve indirgenme süresince polimer filminin sahip olduğu toplam yükü temsil etmektedir ve homopolimer ile kopolimer oranları için CV grafiğinin integrali alınarak hesaplanmıştır. 250 mV/s tarama hızında alınan farklı monomer oranlarına ait CV grafiklerinde ve **Tablo 4.2**'de kolayca görüldüğü üzere zincirdeki EDOT oranı arttıkça daha fazla aktif bölge oluşmuş ve yük yoğunluğunda büyük bir artış gözlemlenmiştir. Yük yoğunlukları homopolimerde, P(OG) 0.625 mC/cm<sup>2</sup> ve P(EDOT) için 10.177 mC/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanırken, kopolimer oranları

için bu değerler 4.693 ve 7.604 mC/cm<sup>2</sup> değerleri arasında hesaplanmıştır (Şekil 4.3). Bu sonuçlara dayanarak kopolimer filmi P(OG) filmine göre daha kapasitif özellik göstermiştir.



Şekil 4.3 : Farklı besleme oranlarında hazırlanan kopolimer filmlerinin a) 5:0, b) 4:1, c) 3:2, d) 2:3, e) 1:4, f) 0:5, dönüşümlü voltametri grafikleri



#### 4.1.3.2 P(OG) ve P(OG-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler

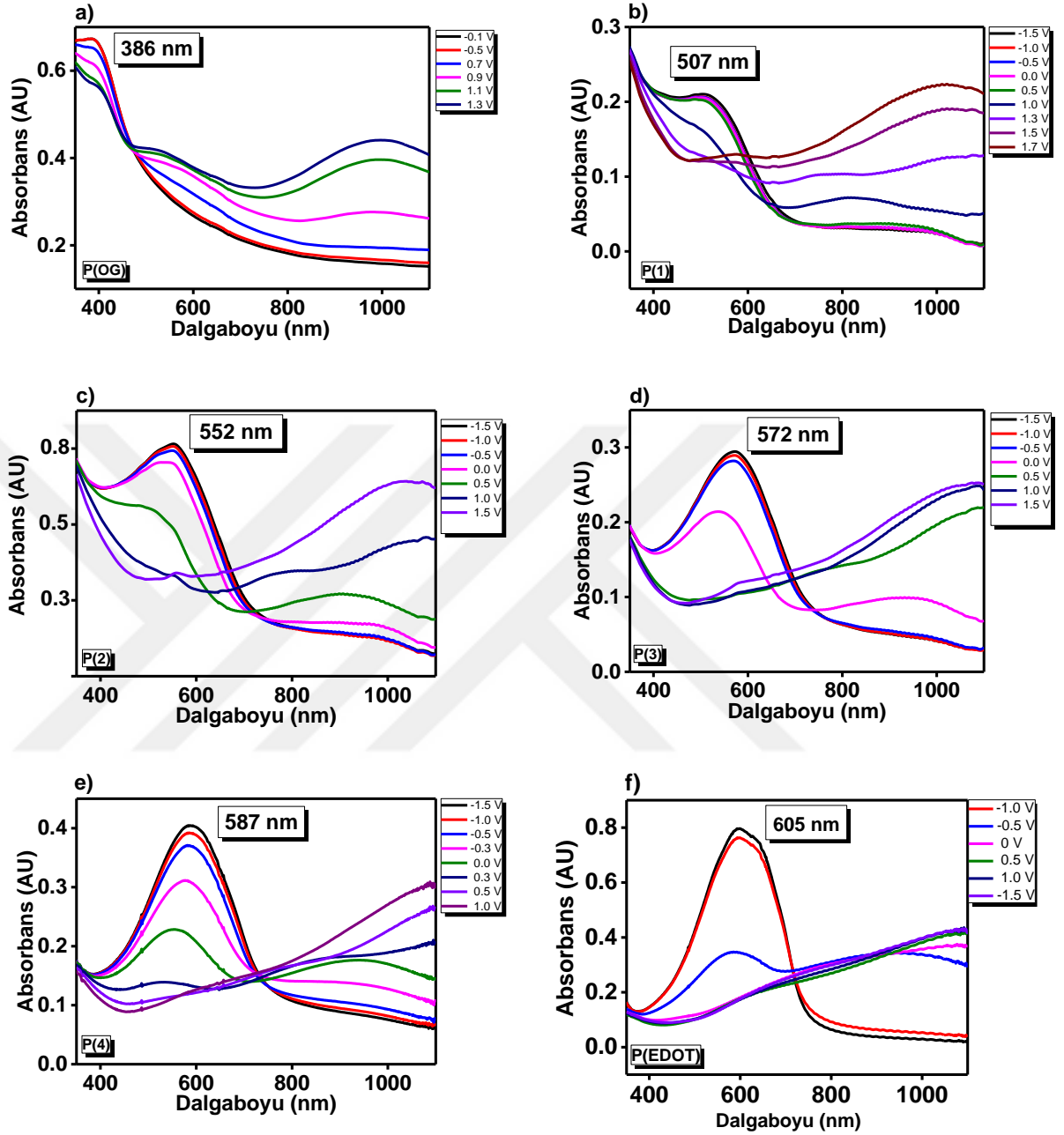
Polimer filmlerinin (P(OG), P(1), P(2), P(3), P(4), PEDOT) spektroeletrokimyasal özellikleri **Şekil 4.3**'te gösterilmiştir. P(OG) ve kopolimer filmleri  $-0.1/+1.7V$  ve  $-1.5/+1.5V$  potansiyelleri arasında ve  $250 \text{ mV/s}$  tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi 6 döngü boyunca uygulanarak elde edildikten sonra spektroeletrokimyasal çalışmalar gerçekleştirildi. Kopolimer bileşimleri, homopolimer ve kopolimer filmlerinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu değerleri kullanılarak belirlenmiştir. P(OG) ve P(EDOT)'un  $\pi-\pi^*$  geçişleri için  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri sırasıyla  $386\text{nm}$  ve  $605\text{nm}$  olarak belirlenmiştir (**Şekil 4.4a** ve **Şekil 4.4f**). P(OG) ve P(EDOT) un farklı besleme oranlarında sentezlenmiş kopolimer filmlerinin  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri elde edilmiştir (**Şekil 4.4b-Şekil 4.4e**).

Bunun dışında polimer ve kopolimer filmlerinin optik bant boşluğu ( $E_g$ ) değerleri spektroeletrokimyasal çalışmalar sonucunda elde edilen veriler üzerinden  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon dalgaboyu onset değerinden hesaplanmıştır. Belirlenen dalgaboyu;

$$E_g = hc/\lambda$$

formülünde yerine koyularak  $E_g$  değerleri belirlenmiştir. Bütün polimer ve kopolimer filmlerinin UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde bu filmlerin  $E_g$  değerleri (P(OG), P(1), P(2), P(3), P(4), PEDOT) sırasıyla  $2,23 \text{ eV}$ ,  $1,84 \text{ eV}$ ,  $1,73 \text{ eV}$ ,  $1,69 \text{ eV}$ ,  $1,66 \text{ eV}$ , ve  $1,65 \text{ eV}$  olarak belirlenmiştir. Bununla beraber polimer ve kopolimer filmlerinin nötral haldeki absorpsiyon dalga boyları sırasıyla  $386 \text{ nm}$ ,  $507 \text{ nm}$ ,  $552 \text{ nm}$ ,  $572 \text{ nm}$ ,  $587 \text{ nm}$  ve  $605 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir. Bütün değerler **Tablo 4.2**'de birbiriyle karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.  $E_g$  ve nötral haldeki absorpsiyon dalga boylarındaki farklılık kopolimerizasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Kopolimer filmlerinde bant boşluğunun azalmasına sebep olarak, EDOT monomerinin kopolimer zincirine OG monomerinden daha fazla girmesi denilebilir. Kopolimer filmlerinin  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri homopolimerlere (OG ve EDOT) kıyasla daha fazla kırmızıya kaymıştır ki bunun sebebi olarak EDOT un yapıya girmesiyle zincirde yüksek elektron yoğunluğu ve konjugasyon uzunluğu

sağlanmasıdır. Kopolimer bileşiminde EDOT miktarı arttıkça  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin maksimum dalgaboyu artmış ve kopolimerin elektronik bant boşluğu azalmıştır.

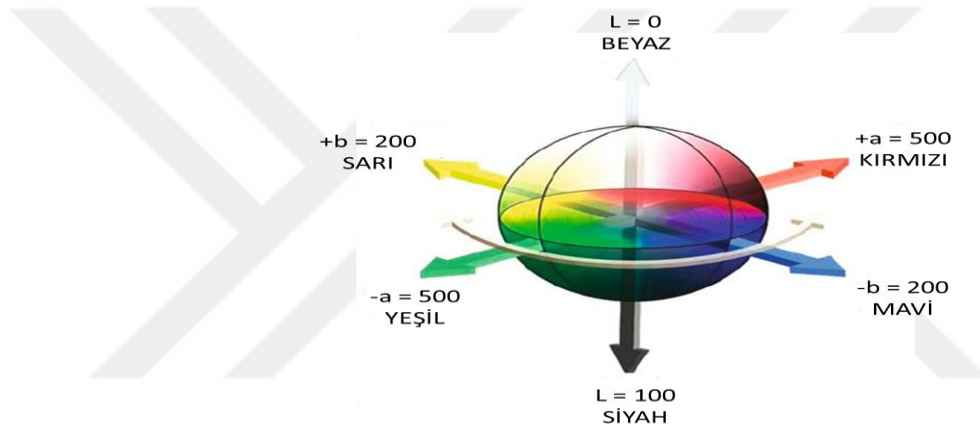


Şekil 4.4: ITO yüzeyinde kaplı olan a) P(OG), OG:EDOT un farklı besleme oranlarında b) 4:1, c) 3:2, d) 2:3, e) 1:4 ve f) P(EDOT) filmlerinin spektroelettrokimyası

Kolorimetrik çalışmalar, iletken polimerlerin farklı redoks durumlarındaki renklerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır.

Uygulanan farklı potansiyeller altında polimer film renkleri International Commission on Illumination (CIE) tarafından oluşturulmuş matematiksel yapıllı renk

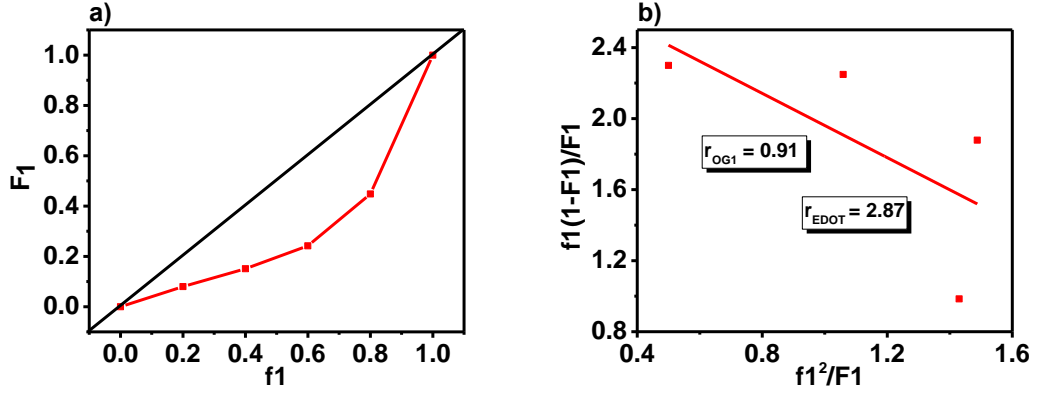
tanıma sistemi olan  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri ile verilmiştir (Tablo 4.1). Sistem, renkleri tanımlarken, insan gözündeki konik yapılı ışık algılama hücrelerinin üç tipte olduğu ve bunların mavi, yeşil ve kırmızı ışıklara hassas olduğu bilgisini temel almaktadır ve  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri birden fazla eksenli olan kübik bir renk skalasında rengin koordinatlarını belirtmektedir.  $L^*$  değeri ışık değeri olarak bilinir ve  $L^*$  değeri 0' dan 100' e çıktıkça renk eksenli siyahtan beyaza doğru kayar. Bir diğer renk koordinatı olan  $a^*$  değeri -500 ve +500 arasında değişir ve renk negatif eksene doğru kaydıkça yeşil rengi, pozitif eksene doğru kaydıkça kırmızı rengi artar.  $b^*$  değerlerinin eksen aralıkları ise -200 ve +200 dür ve bu değer negatif eksenle ilerledikçe mavi renk, pozitif eksenle ise sarı rengi belirtir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: CIE Lab kübik renk skalası

Tablo 4.1: P(OG) ve P(2)' nin çeşitli oksidize hallerinin renkleri ve renklilik koordinatları

	P(OG)			P(2)		
	-0.1 V	0.9 V	1.7 V	-1.5 V	1.0 V	1.5 V
<b>L</b>	51	40	37	20	30	32
<b>a</b>	0	0	3	3	-1	-6
<b>b</b>	15	6	-9	-10	4	-5



Şekil 4.6: a) Kopolimer kompozisyonuna ( $F_1$ ) karşı monomer besleme oranı ( $f_1$ ) grafiği ve b) OG ve EDOT kopolimerizasyonunun Finemann-Ross grafiği

Bunun dışında spektroeletrokimyasal çalışmalar sonucu elde edilen OG'nin mol kesrine ( $f_1$ ) karşı kopolimer bileşiminin ( $F_1$ ) grafiği Şekil 4.6a'da gösterilmiştir. Reaktivite oranı, komonomerlerin kopolimerizasyon sırasındaki davranışlarını anlamakta kullanışlı bir yöntemdir. OG:EDOT kopolimer bileşimlerinin reaktivite oranlarını incelemek amaçlı Finemann–Ross metodu uygulanmıştır (Şekil 4.6b). Finemann–Ross metodunun parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. P(OG-ko-EDOT) için monomer reaktivite oranları;  $r_{1(OG)} = 0.91$  ve  $r_{2(EDOT)} = 2.87$  olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç bize göstermektedir ki EDOT monomer zincirine OG ye göre daha fazla katılma eğilimi göstermektedir.  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri EDOT'un OG'den daha reaktif olduğunu dolayısıyla da kopolimer yapısında OG den daha büyük oranlarda bulunduğu göstermiştir.

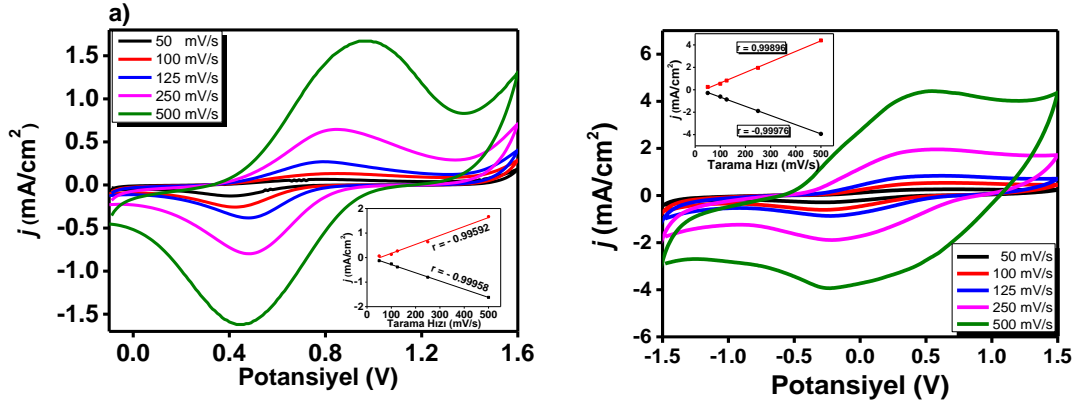
Filmlerin  $\lambda_{max}$  değerleri, kolorimetrik geçişleri ve bant boşluğu değerleri dikkate alındığında P(2) kopolimerinin diğer orandaki kopolimerlere göre optik ve elektrokimyasal yönden daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiş ve çalışmalar bu orandaki kopolimer filmiyle devam ettirilmiştir.

**Tablo 4.2: Kopolimer filmlerinin  $\lambda_{\max}$ ,  $E_g$ ,  $f_1$  ve  $F_1$  değerleri ve Farklı besleme oranlarında gerçekleştirilmiş kopolimerizasyon işleminin Finemann–Ross değerleri**

Polyme r	$f_1$	$f_2$	$F_1$	$F_2$	$E_{\text{ox(onset)}}$	$Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_g$ (eV)	$f_1^2/F_1$	$f_1(1-F_1)/F_1$
P(OG)	1	0	1	0	0.19	0.625	386	2,23	-	-
P(1)	0.8	0.2	0.44	0.55	-0.4	4,963	507	1.84	1.42	0.98
P(2)	0.6	0.4	0.24	0.75	-0.42	5.220	552	1.73	1.48	1.87
P(3)	0.4	0.6	0.15	0.84	-0.45	7.271	572	1.69	1.05	2.24
P(4)	0.2	0.8	0.08	0.92	-0.46	7.604	587	1.66	0.5	2.3
PEDOT	0	1	0	1	-0.51	10.177	605	1.65	-	-

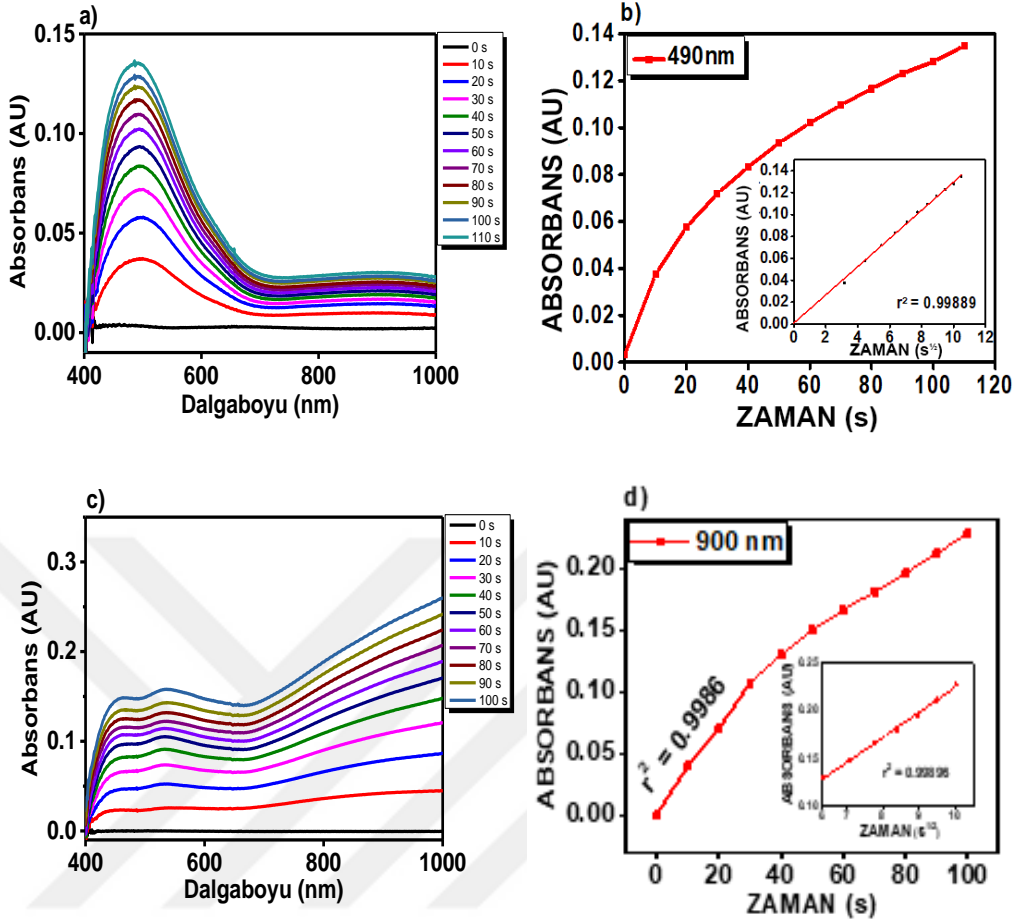
#### 4.1.4 P(OG) ve P(2)' nin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri

P(OG) ve P(2) filmlerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri yöntemi ile monomersiz ortamda LiOCl<sub>4</sub>/ACN içerisinde incelenmiştir. P(OG) ve P(2)'nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri grafikleri **Şekil 4.7**'de gösterilmiştir. P(2) polimer filmi P(OG) ye göre daha geniş pik potansiyeli ve yük yoğunluğu göstermektedir. İyi bir şekilde tanımlanabilen indirgenme ve yükseltgenme pikleri filmlerin elektroaktivitesini doğrulamaktadır.  $I_{p_c}$  ve  $I_{p_a}$  değerlerinin tarama hızıyla karşılaştırılması sonucu, elektrot yüzeyinde oluşan kopolimer filminin tersinir bir redoks sonucu oluştuğu görülmektedir. Bu aynı zamanda kopolimerizasyon işleminin difüzyon kontrolünde olmadığını ve oluşan kopolimer filminin elektrot yüzeyine iyi tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7: ITO üzerine kaplı olan a) P(OG) ve b) P(2)'nin monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında çekilmiş dönüşümlü voltametri grafikleri ve maksimum pik akım yoğunluğu ile tarama hızları arasındaki lineer ilişki ( $I_{pa}$ : oksidasyon pik akım yoğunluğu,  $I_{pc}$ : redüksiyon pik akım yoğunluğu)

Daha sonrasında  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  içerisinde P(OG) için +1.3V ve P(2) için +1.5V potansiyeli altında UV-görünür bölge spektrofotometrisi yardımıyla in-situ polimerizasyonu incelenmiştir. In-situ tekniği ile çalışma elektrotu üzerinde sentezlenen polimer filminin kaplama süresince gerçekleşen absorbans değişimi gözlemlenmiştir. In-situ tekniğinde elektropolimerizasyonun başlamasıyla birlikte 10'ar saniyelik aralar ile görünür bölgedeki absorbans değişimi kaydedilmiştir (Şekil 4.8). Elektropolimerizasyon sırasında P(OG) ve P(2) polimerleri absorpsiyon bandı üzerinde sırasıyla 490 nm ve 900 nm olmak üzere daha büyük bir dalgaboyuna kayma göstermiştir. Şekil 4.8'deki sonuçlar analiz edildiğinde P(OG)'nin polimerizasyonu sırasında absorbans, zamanın karekökü ile orantılı olarak artış göstermiştir. Bununla beraber P(2) kopolimeri 0 ile 30. saniye arasında absorbans değerleri zamanla doğru orantılı şekilde artarken, 40. saniyeden 100. saniyeye kadar absorbans logaritmik bir şekilde artış göstermiştir. Genel olarak absorbans değerleri zamanın karekökü ile doğrusal artması, olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında P(OG)'nin polimerizasyonu difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir. OG'nin elektrot yüzeyinde oksitlenmesi basamağı, difüzyon ile elektroda taşınması basamağına göre daha hızlı gerçekleşmektedir. P(2) kopolimerine ait grafikten görüldüğü gibi ilk 30 saniye boyunca olay difüzyon kontrollü olmadığı halde ilerleyen zamanda difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Bu sonuç elektrot yüzeyinde belli bir konsantrasyonda bulunan monomerik türlerin ilk anda polimerleştiğini ve olayın ilk anda difüzyon kontrollü değilken belli bir süre sonra azalan konsantrasyona bağlı olarak olayın difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.



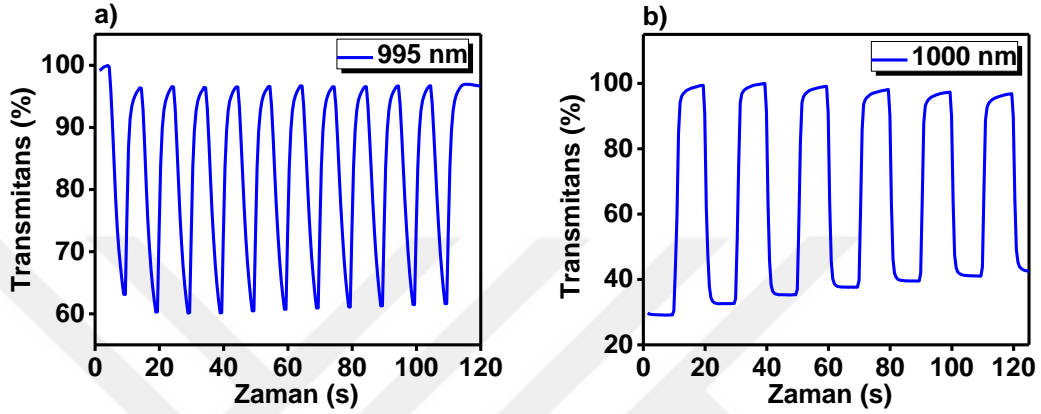
Şekil 4.8: a) P(OG) ve c) P(2)'nin insitu polimerizasyonu ve b) P(OG) ve d) P(2)'nin zamanın kareköküne göre absorbans değişimi grafikleri

P(OG) ve P(2)'ye optik kontrast ( $\Delta T\%$ ) ve renk değiştirme hızı çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Polimerlerin tepkime ve renk değiştirme yeteneklerinin incelenmesi kapsamında P(OG) ve P(2), ITO elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Polimer filmlerinin renk değiştirme hızı ve karakterleri ardışık olarak belli sürelerde uygulanan redoks potansiyelleri ile malzemenin transmitansındaki değişimlerin UV-görünür bölge spektrofotometresi ile izlenmesiyle belirlenmiştir. Monomer içermeyen LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü destek elektrolit çözeltisi içerisinde P(OG)'ye 5'er saniye aralıklarla -0.1V ve +1.7V potansiyelleri uygulanırken, P(2)'ye de 5'er saniyelik aralıklar ile -1.5V ve +1.5V potansiyelleri uygulanmıştır.

Optik kontrastın belirlenmesi kapsamında yapılan çalışmalarda P(OG) ve P(2)'ye farklı dalga boylarında farklı potansiyel aralıkları uygulandı. Şekil 4.9'dan elde edilen

sonuçları analiz edildiğinde görülmüştür ki ITO cam üzerinde P(2) filmi (1000nm de 67%), P(OG) filmine oranla (995nm de 36%) daha yüksek optik kontrasta sahiptir.

Şekil 4.9’da de görüldüğü üzere P(OG) ve P(2) için tepki zamanı sırasıyla 995nm de 2s ve 1000nm de 1.5s olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler sonucunda kopolimerin tepki zamanının homopolimere göre daha hızlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9: Monomer içermeyen çalışma hücresi içerisinde a) P(OG)'nin 995nm de ve b) P(2)'nin 1000nm de elektrokromik tepkime zamanı grafiği

Polimer filmlerinin renklenme verimliliği (CE) **Tablo 4.3**'te verilmiştir. P(OG) ve P(2) nin renklenme verimliliği değerleri sırasıyla 995nm de  $328 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  ve 1000nm de  $100 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki redoks prosesi sırasında P(2) filminin polimer zinciri yapısında oluşan aktif merkezlerin sayısı P(OG)'ye göre daha azdır. Bu sonuçlara dayanarak diyebiliriz ki yapıya EDOT'un girmesi polimerik filmin elektrokromik özelliğini azaltmıştır.

Tablo 4.3: P(OG) ve P(2)'nin optik ve elektrokimyasal parametreleri

Polymer		$Q_d \text{ (mC cm}^{-2}\text{)}$	$T_{\text{colored}} \%$ ; $T_{\text{bleached}} \%$	$\Delta OD$	$CE \text{ (cm}^2 \text{ C}^{-1}\text{)}$
P(OG)	995 nm	0.625	96.47 ; 60.11	0.205	328
P(2)	1000 nm	5.220	32.63 ; 100	0.486	100

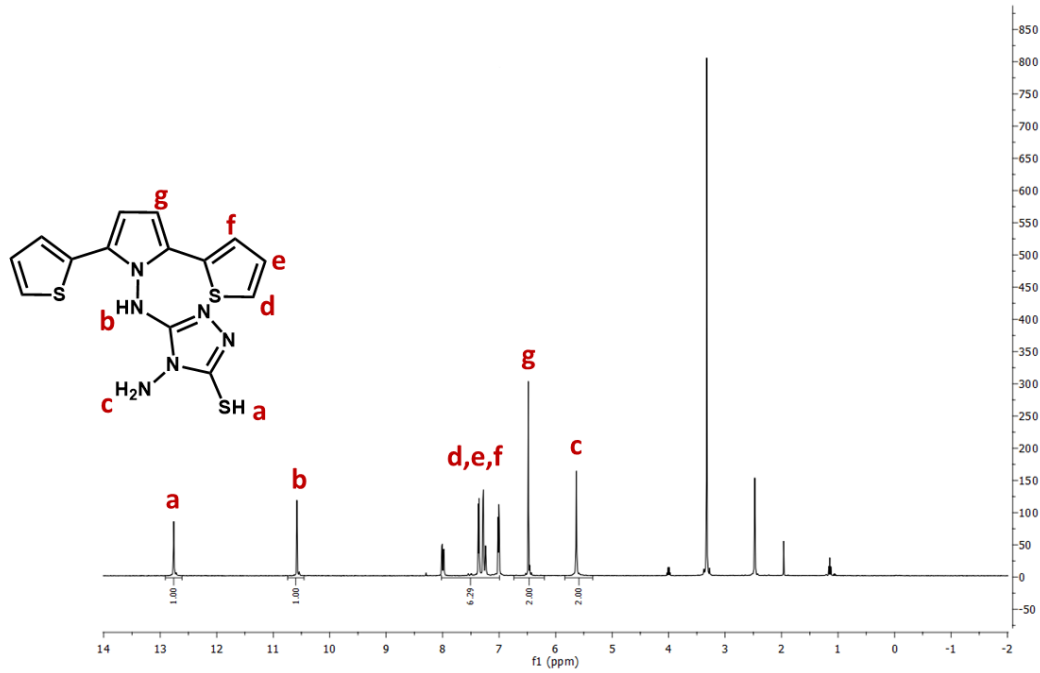


## 4.2 4-amino-5-((2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (OGP) Monomerinin Karakterizasyonu

### 4.2.1 OGP 'ye ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu

4-amino-5-((2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol monomerinin yapısı  $^1\text{H}$ -NMR ile doğrulanmıştır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.10'da OGP' ye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu gösterilmiştir.

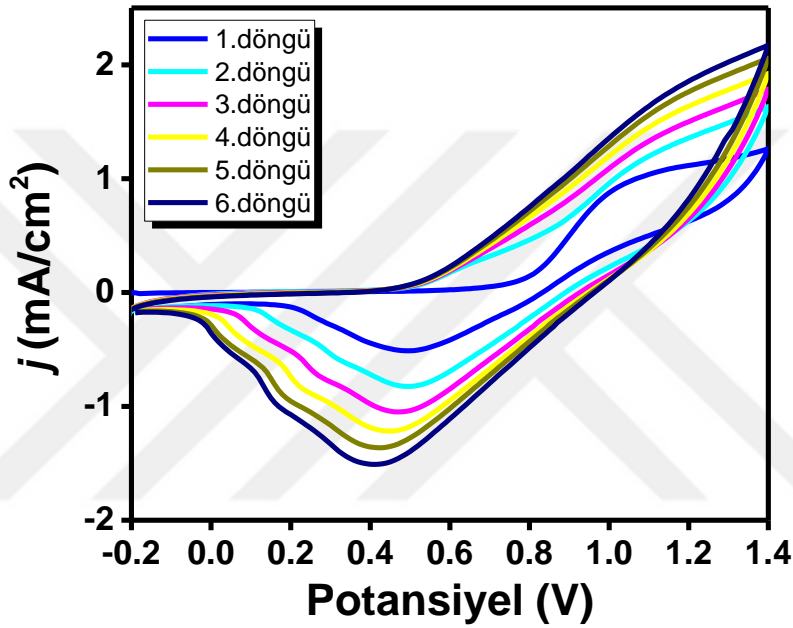
$^1\text{H}$  NMR (400MHz, 25°C, in DMSO- $d_6$ ), 12.76 $\sigma$  (s;  $1\text{H}^a$ , -SH-), 10.58 $\sigma$  (s;  $1\text{H}^b$ , -NH-), 8.02-7 $\sigma$  (m;  $6\text{H}^{d,e,f}$ ), 6.48 $\sigma$  (d;  $2\text{H}^g$ ), 5.63 $\sigma$  (s;  $2\text{H}^c$ , -NH-)



Şekil 4.10: OGP monomerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

#### 4.2.2 OGP ve P(OGP)'nin Elektrokimyasal Özellikleri

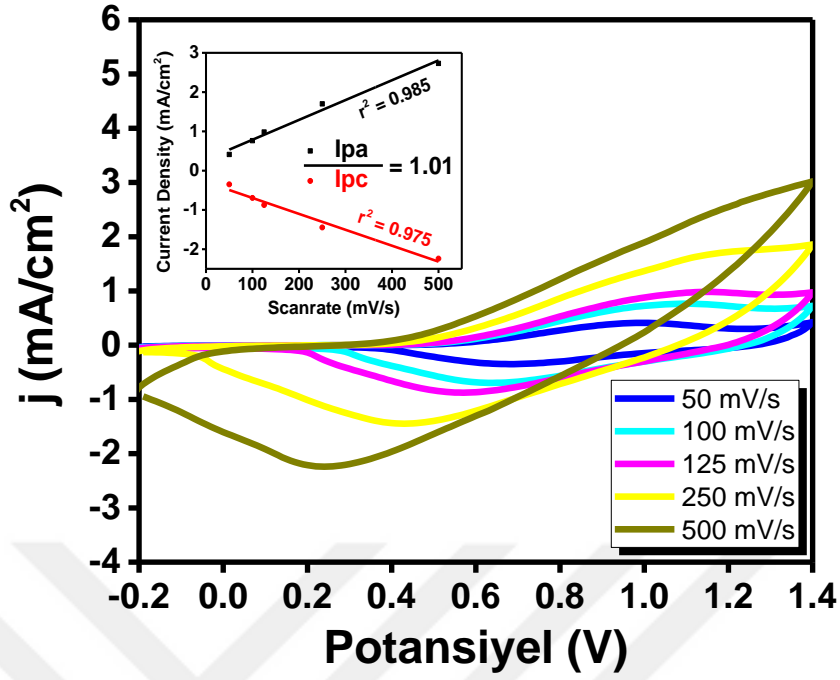
P(OGP),  $10^{-1}$  M TBAPF<sub>6</sub> ve DCM varlığında ITO çalışma elektrotu yüzeyine -0.2V / +1.4V potansiyel aralığı ve 250 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniğinin 6 döngü boyunca uygulanmasıyla elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiğindeki akım yoğunluğunun artması P(OGP)'nin ITO yüzeyine başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.11: OGP'nin ITO yüzeyine polimerizasyonunun dönüşümlü voltametri grafiği

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere OGP'nin başlangıç yükseltgenme potansiyeli +0.78V, yükseltgenme potansiyeli yaklaşık +1.00V ve indirgenme potansiyeli +0.49 V olarak belirlenmiştir.

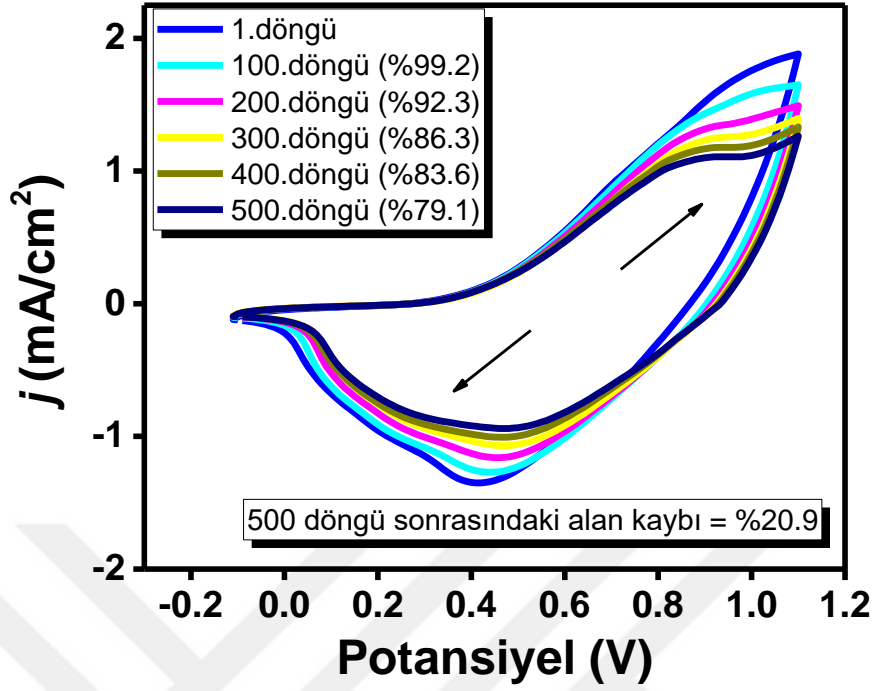
P(OGP) polimer filminin tarama hızına bağlı akım pik yoğunluğunun ilişkisini araştırmak üzere ITO cam üzerine kaplanmış olan polimer filmi,  $10^{-1}$  M TBAPF<sub>6</sub> ve DCM içeren çalışma hücrelerine daldırılıp çeşitli tarama hızlarında -0.2V / +1.4V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği uygulanmıştır. Uygulanan CV tekniği sonrasında elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğu değerleri üzerinden regresyon doğrularının değeri sırasıyla 0.985 ve 0.975 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12: P(OGP)'nin tarama hızıyla pik akım değerleri arasındaki lineer ilişki

Şekil 4.12'den de görüldüğü üzere P(OGP)'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametrilerinden pik akım değerleri ile tarama hızı arasında doğrusal bir değişim bulunmaktadır. Bu da gerçekleşen redoks reaksiyonun beklenildiği gibi difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

Polimer filminin elektrokimyasal kararlılığını araştırmak için P(OGP) polimer filmine -0.1V / +1.1V potansiyel aralığında,  $10^{-1}$  M TBAPF<sub>6</sub> ve DCM içeren ortamda dönüşümlü voltametri tekniği 500 döngü boyunca uygulanmıştır (Şekil 4.13). Polimer filminin yük yoğunluğu 500 döngü sonrasında ilk döngüye oranla yük yoğunluğunun yalnızca %20.9'unu kaybetmiştir. Bu çalışma P(OGP)'nin iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

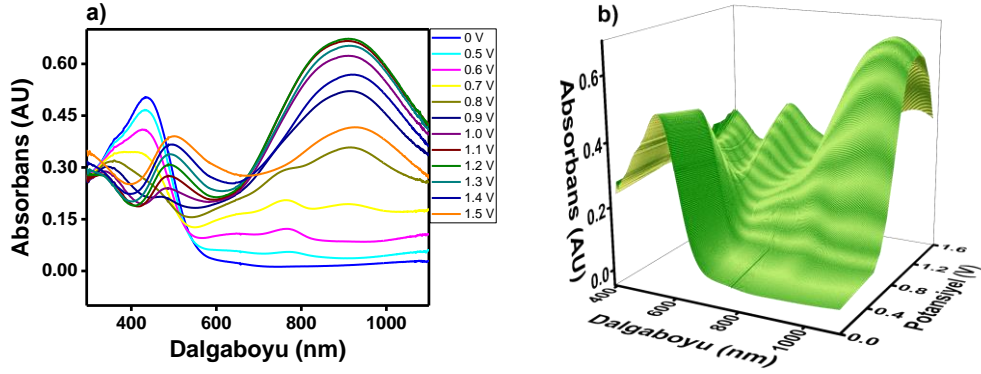


Şekil 4.13: P(OGP)'nin uygulanan 500 döngü dönüşümlü voltametri tekniği sonrasındaki elektrokimyasal kararlılığının grafiği

### 4.2.3 P(OGP)'nin Elektrokromik Özellikleri

P(OGP) polimer filminin spektroeletrokimyasal özellikleri bir UV-görünür bölge spektrofotometresine bağlı galvanostat-potansiyostat yardımıyla,  $10^{-1}$  M DCM/TBAPF<sub>6</sub> çözeltisi içerisinde, 0V ve +1.5V potansiyel aralığında belirli potansiyeller uygulanarak incelenmiştir.

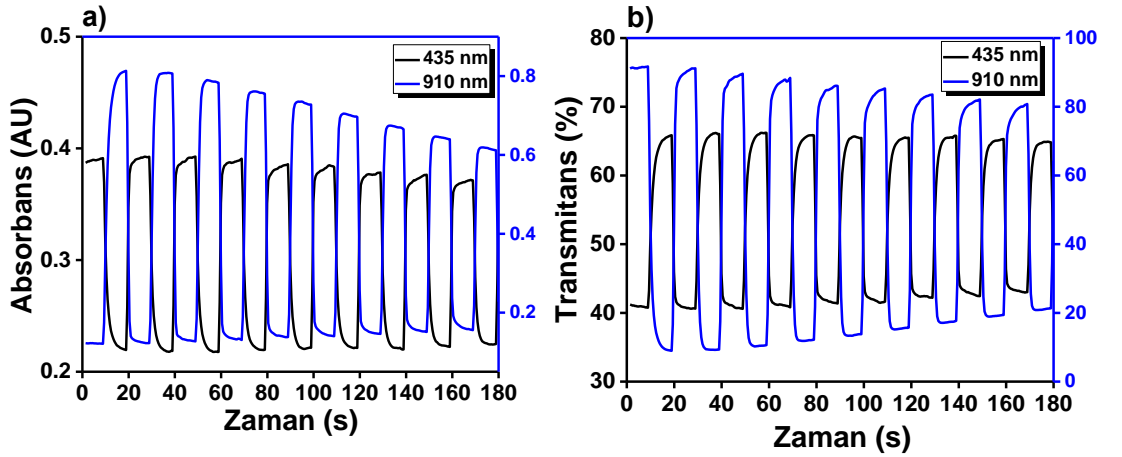
Şekil 4.14'te görüldüğü üzere P(OGP)'nin nötral haldeki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin maksimum dalgaboyu 435 nm olarak gözlenmiştir. P(OGP)'nin 435nm dalgaboyundaki  $\% \Delta T$  ve tepkime hızı sırasıyla %29.54 ve 2.5s olarak hesaplanmıştır. Polimer filminin polaron bandı uygulanan +1.0 V potansiyel sonrası 493 nm de gözlemlenmeye başlanmıştır. Bipolaron bandının oluşumuna ait maksimum dalgaboyu 910 nm olarak gözlemlenmiş, bu dalgaboyundaki  $\% \Delta T$  ve tepki zamanı sırasıyla %74.94 ve 3.5s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14: P(OGP)'nin a) 2 boyutlu ve b) 3 boyutlu spektrum grafiği

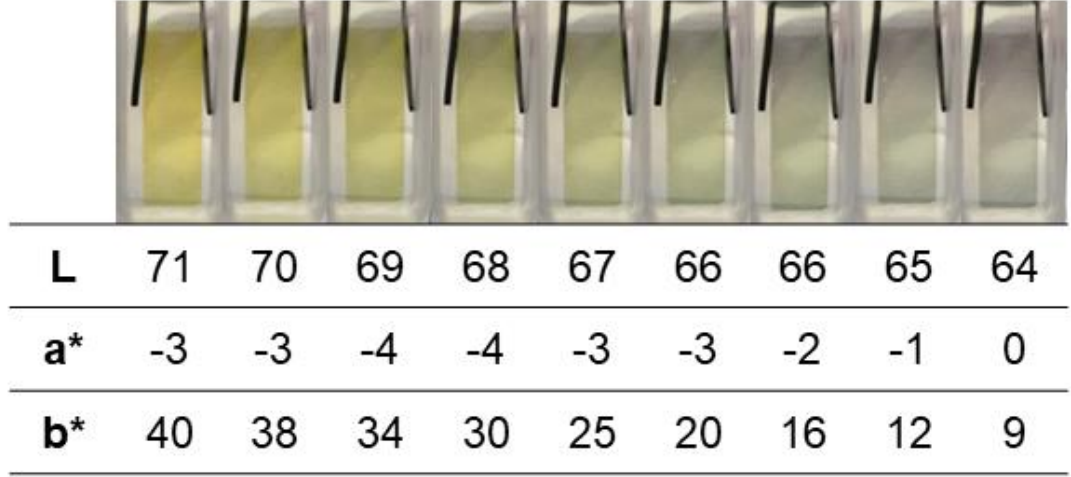
P(OGP) polimerinin optik bant boşluğu 2.15 eV olarak hesaplanmıştır. Spektroelektrokimyasal ve kinetik çalışmalarından alınan veriler aşağıdaki denklemin yardımıyla transmittansa dönüştürülmüş ve Şekil 4.15'te grafik olarak verilmiştir.

$$A = -\log(\%T)$$



Şekil 4.15: P(OGP)'nin 435nm ve 900nm dalgaboyunda a) Zamana karşı Absorbans, b) Zamana karşı Transmittans grafiği

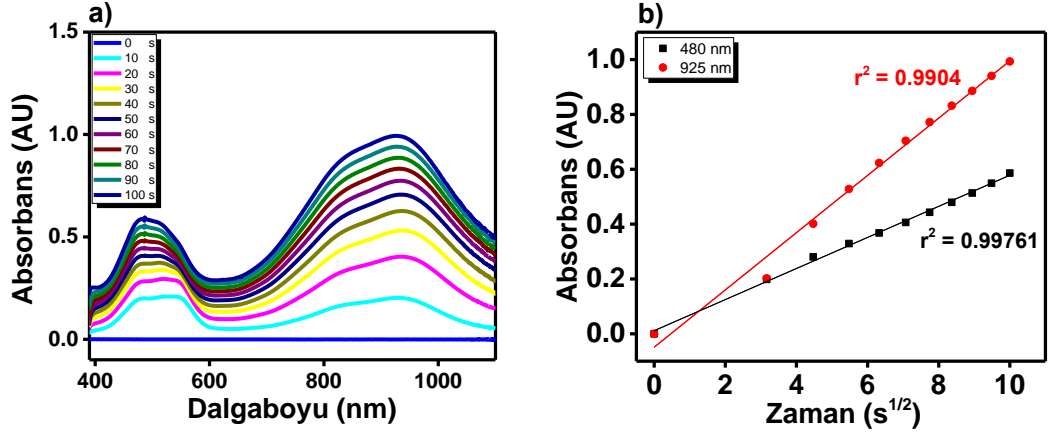
P(OGP) polimerinin elektrokimyasal olarak farklı potansiyel değerlerinde göstermiş olduğu renkler ve L, a\*, b\* değerleri de gösterilmiştir.



Şekil 4.16: P(OGP) polimerinin farklı potansiyeller altında göstermiş olduğu multikromik renk skalası ve L, a\*, b\* değerleri

Polimerik film sarı, yeşil ve bu renklerin alt renklerini göstermiştir. Şekil 4.16'da görüleceği üzere film küçük potansiyel değişimlerine bile tepki göstererek multikromik özellikte olduğunu göstermiştir. Yapılan kinetik çalışmaları sonucunda görülmüştür ki polimer filmi 910 nm dalgaboyunda 435 nm dalgaboyuna oranla daha kararlı elektrokromizm ve daha iyi transmittans göstermiştir.

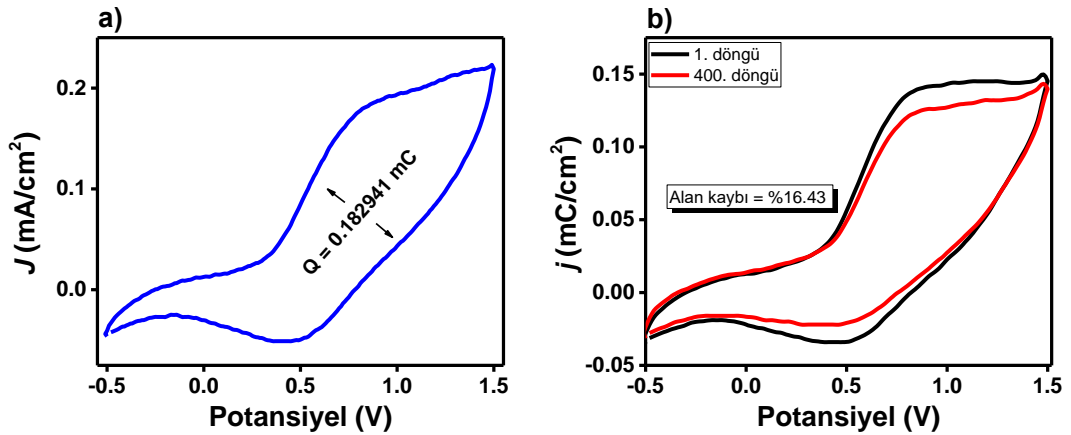
OGP monomerine insitu polimerizasyon tekniği, monomerin polimerleşme esnasında elektrot yüzeyindeki kütle transfer mekanizmasını anlayabilmek için uygulanmıştır. Bunun için +1.4V potansiyel değeri 10 saniyelik aralıklar ile OGP/DCM/TBAPF<sub>6</sub> ortamında ITO yüzeyine uygulanmış ve OGP' nin elektropolimerizasyonundaki absorptans değişimi bir UV-görünür bölge spektrofotometresi yardımıyla incelenmiştir (Şekil 4.17a). Şekil 4.17b'den görüldüğü gibi hem 480 nm hemde 925 nm dalgaboyunda zamanın kareköküyle doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Bu sonuçlar bize polimerizasyon işleminin başlangıcından bitişine kadar difüzyon kontrollü devam ettiğini göstermiştir.



Şekil 4.17: OGP'nin a) İnstitü polimerizasyon grafiği, b) İnstitü polimerizasyon sırasında, 435nm ve 925nm de absorbansın zamanın kareköküne oranla değişimi

#### 4.2.4 P(OGP) ve P(EDOT) ile Hazırlanan Elektrokromik Cihazın Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Özellikleri

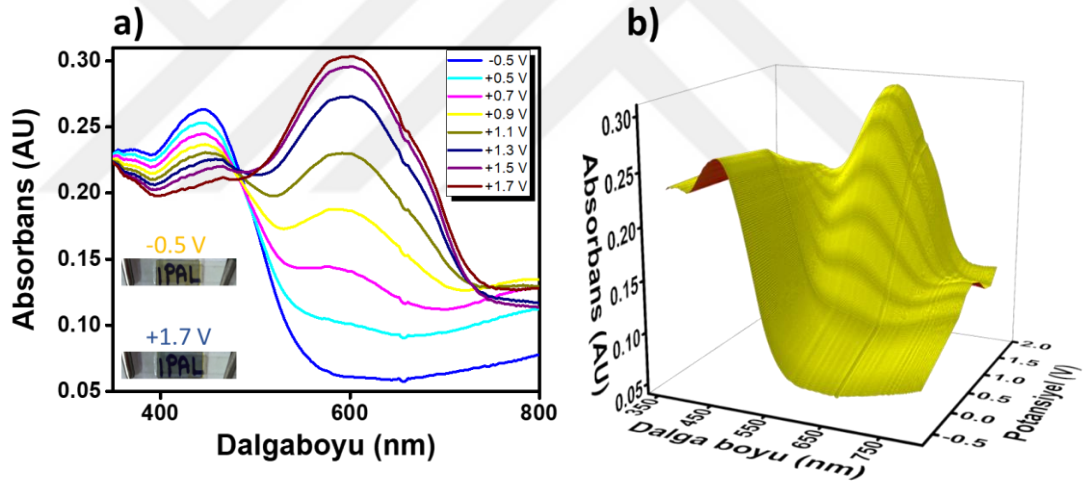
P(OGP) ve P(EDOT) ile sandviç konfigürasyonunda hazırlanmış olan elektrokromik cihazın spektroelektrokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. ECD'nin elektrokimyasal karakterizasyonu, elektrotun bir yüzeyine potansiyostat yardımıyla -0.5V ve +1.5V potansiyel aralığında, dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu potansiyel aralığının uygulanması sırasında elektrotun bir yüzeyi yükseltgenirken diğer yüzeyinin ise indirgenmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.18: ECD'nin a)Yük yoğunluğu, b)400 döngü CV tekniği uygulandıktan sonraki elektrokimyasal kararlılığı

ECD'nin -0.5 ve +1.5V potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltametri tekniğiyle ortaya çıkan grafiğin integralinin alınması sonucu yük yoğunluğu 0.182941 mC/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.18a). ECD'ye -0.5 ve +1.5V potansiyel aralığı 400 döngü boyunca uygulanarak elektrokimyasal kararlılığı araştırılmıştır. Cihaz CV tekniği ile 400 döngü uygulanması sonrasında ilk döngüye göre yük yoğunluğunun sadece %16.43 ünü kaybederek çok iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.18b).

P(OGP)/P(EDOT) elektrokromik cihazının spektroeletrokimyasal karakterizasyonu UV-görünür bölge spektrofotometresine bağlı potansiyostat yardımıyla -0.5V ile +1.7V potansiyel aralığında belirli potansiyeller uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



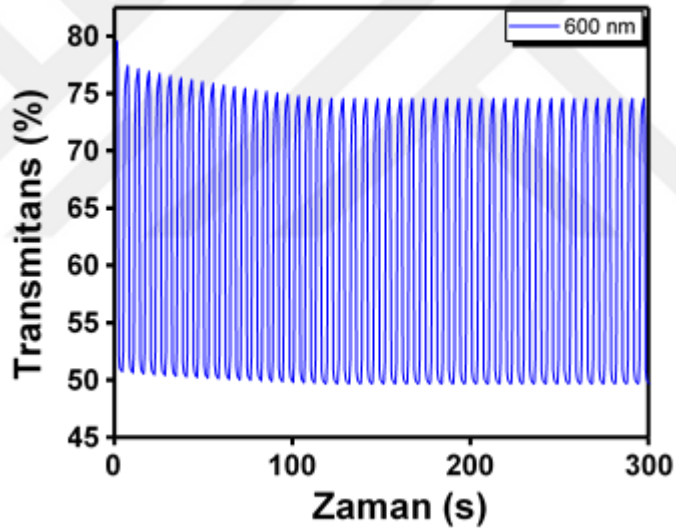
Şekil 4.19: ECD'nin uygulanan -0.5 V ve +1.7V aralığında a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu spektroeletrokimyasal spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde P(OGP) kaplı elektrot üzerinden cihaza uygulanmış olan -0.5 V potansiyel, P(OGP) yüzeyini anodik olarak sarı/yeşil renkte, P(EDOT) yüzeyini katodik olarak transparent (şeffaf) olmasına yol açarak ve 445nm de bu renge ait  $\pi$ - $\pi^*$  geçişi gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak cihazı oluşturan film yüzeylerinin sarı/yeşil ve transparent olması sonucu cihaz sarı/yeşil renkte görünmektedir. Potansiyelin artmasıyla beraber 445 nm de gözlenen absorpsiyon düşüşü, beraberinde 600 nm dalgaboyundaki absorpsiyonu artışı getirmiştir. P(OGP)'ye en yüksek yükseltgenme potansiyeli olan +1.7 V uygulandığında P(OGP)



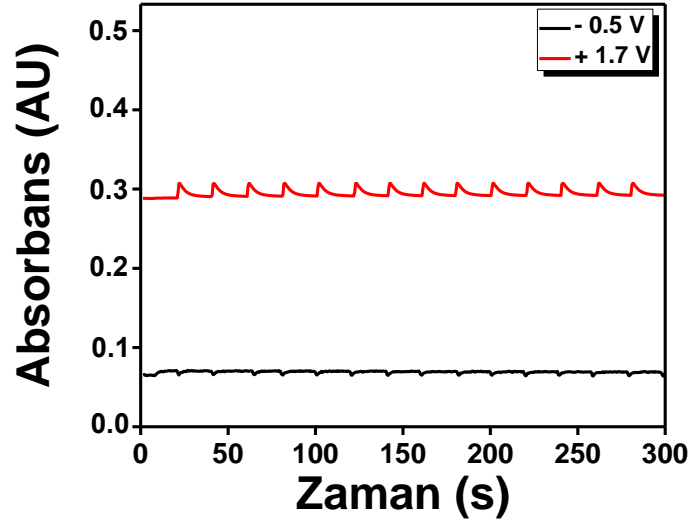
katodik olarak renklenerek grimsi renk göstermiş buna bağlı olarak anodik olarak renklenen P(EDOT) mavi renk göstermiştir ve elektrokromik cihaz mavi renge karşılık gelen 600 nm'de absorpsiyon göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında, kurulan elektrokromik cihazın her iki tarafındaki polimerinde başarılı bir şekilde çalıştığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.19'daki veriler ve kinetik çalışmalarından yararlanılarak transmittans değerleri Şekil 4.20'de grafik olarak verilmiştir. Elektrokromik cihazın maksimum absorbans değişimini gösterdiği 600 nm'de  $\% \Delta T$  ve tepkime hızı sırasıyla  $\%42.59$  ve 1.5s olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ışığında diyebiliriz ki iyi bir tepki süresine ve elektrokromik cihazda gözlemlenmesi beklenen iyi bir optik kontrasta sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20: ECD'nin 600 nm'de zamana karşı transmittans grafiği

Elektrokromik cihazın optik belleğinin araştırılması kapsamında P(OGP) / P(EDOT) elektrokromik cihazına 600 nm dalga boyunda, 1 saniye boyunca -0.5 V ve +1.7V potansiyel uygulanmış ve her 20 saniyede bir bu işlem tekrarlanarak cihazın absorbans değişimi gözlemlenerek elektrokromik cihazın optik belleği değerlendirilmiştir. Uygulanan potansiyeller sonucunda -0.5V'ta cihaz optik hafızasını neredeyse hiç kaybetmezken, +1.7V uygulanması sonucunda ise sadece  $\%9$ 'i kadarını kaybetmesi cihazın iyi bir optik hafızaya sabit olduğunu göstermiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: ECD'nin uygulanan -0.5V ve +1.7V potansiyellerdeki optik hafızasının grafiği

## 5. SONUÇ

Literatürde benzer türevleri bulunmayan, sekonder amin sübstitüye 2,5-di(2-tiyenil) pirol türevi monomerler (OG ve OGP) sentezlemiştir. Sentezlenen monomerler <sup>1</sup>H-NMR, ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen monomerler elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilip polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

OG monomeri ve OG/EDOT komonomerlerinin farklı besleme oranlarında hazırlanmış polimer ve kopolimer filmlerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapıya EDOT monomerinin girmesi sonucu polimer filminin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerindeki değişim araştırılmıştır. EDOT'un polimer zincirine girmesi, polimer filminin kapasitif özelliğini 5 kat artırırken, onset potansiyelinin de +0.19V'tan -0.42V'a düşmesi, EDOT'un OG'nin elektrokimyasal özelliklerini arttırdığını doğrulamıştır. EDOT farklı oranlarda yapıya katılmasıyla kopolimer filmde gerçekleşen spektroeletrokimyasal ve kinetik özellikler incelenmiş kopolimerizasyon işleminin OG'nin spektroeletrokimyasal özelliklerini arttırdığı belirlenmiştir.

OGP monomerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda P(OGP) polimerinin 500 döngü CV tekniği uygulanması sonrasında elektrokimyasal özelliğinin %20.9 unu kaybetmesi P(OGP)'nin iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. P(OGP) nin elektrokromizm özellikleri araştırılmış ve 0.2V gibi ufak potansiyel değişimlerine tepki vermesi ve multikromik özelliğe sahip olduğunu göstermiş ve bu özelliği onu bir teknolojik uygulama olan elektrokromik cihaz uygulamasına uygun bir aday haline getirdiği belirlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise sentezlenen P(OGP) polimerinin teknolojik uygulamalarda kullanımı kapsamında P(EDOT) ile sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz kurulumu yapıp bu cihazın elektrokimyasal özellikleri, spektroeletrokimyasal özellikleri, optik hafızası, tepki süreleri araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda P(OGP) ve P(EDOT) ile kurulan elektrokromik cihazına dönüşümlü voltametri yönteminin -0.5V ile 1.5V potansiyel aralığında 400 çevrim boyunca uygulanması sonrasında elektrokimyasal kararlılığının sadece %16.43

kaybetmesi cihazın çok iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. ECD'nin spektroeletrokimyasal özelliklerinin araştırılması kapsamında yapılan çalışmalar kapsamında elektrokromik cihazın 600 nm dalgaboyundaki  $\% \Delta T$ 'si  $\%42.59$  ve tepki süresi 1.5s olarak hesaplanmıştır. Yine 600 nm dalgaboyunda uygulanan -0.5V ve +1.7V potansiyeller altında cihazın optik hafızasındaki kayıp  $\%1$  ve  $\%9$  olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar ışığında diyebiliriz ki P(OGP) ve P(EDOT) ile hazırlanan elektrokromik cihaz iyi bir hafıza iyi bir tepki süresi ve çok iyi bir optik kontrasta sahiptir.



## 6. KAYNAKLAR

- Babudri, F, S R Cicco, G M Farinola, F Naso, A Bolognesi, ve W Porzio. 1996. "Synthesis, characterization and properties of a soluble polymer with a poly(phenylenevinylene) structure". *Macromolecular Rapid Communications* 17 (12): 905–11. <https://doi.org/10.1002/marc.1996.030171209>.
- Espinet, Pablo, ve Antonio M. Echavarren. 2004. "The mechanisms of the Stille reaction". *Angewandte Chemie - International Edition* 43 (36): 4704–34. <https://doi.org/10.1002/anie.200300638>.
- Göktuğ, Özge, Tugba Soganci, Metin Ak, ve M. Kasim Şener. 2017. "Efficient synthesis of EDOT modified ABBB-type unsymmetrical zinc phthalocyanine: Optoelectrochromic and glucose sensing properties of its copolymerized film". *New Journal of Chemistry* 41 (23): 14080–87. <https://doi.org/10.1039/c7nj03250a>.
- Gumusay, Ogun, Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, ve Halil Cetisli. 2017. "Electrochemistry of Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer". *Journal of The Electrochemical Society* 164 (7): H421–29. <https://doi.org/10.1149/2.0291707jes>.
- Günes, Serap, Helmut Neugebauer, ve Niyazi Serdar Sariciftci. 2007. "Conjugated polymer-based organic solar cells". *Chemical Reviews* 107 (4): 1324–38. <https://doi.org/10.1021/cr050149z>.
- Heeger, a J. 2001. "Nobel Lecture: Simuconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials." *Rev. Mod. Phys.* 73 (36): 681. <https://doi.org/10.1002/chin.200139274>.
- Jung, In Hwan, Cheon Taek Hong, Un Hak Lee, Young Hun Kang, Kwang Suk Jang, ve Song Yun Cho. 2017. "High thermoelectric power factor of a diketopyrrolopyrrole-based low bandgap polymer via finely tuned doping engineering". *Scientific Reports* 7 (September 2016): 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep44704>.
- Minaev, Boris, Gleb Baryshnikov, ve Hans Agren. 2014. "Principles of phosphorescent organic light emitting devices". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (5): 1719–58. <https://doi.org/10.1039/C3CP53806K>.
- Pernaut, Jean-Michel, ve John R. Reynolds. 2000. "Use of Conducting Electroactive Polymers for Drug Delivery and Sensing of Bioactive Molecules. A Redox Chemistry Approach". *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (17): 4080–90. <https://doi.org/10.1021/jp994274o>.
- Said, Musa A., Tugba Soganci, Mehmet Karakus, ve Metin Ak. 2017. "Simple and rapid synthesis of conducting metallopolymers, their electrochemical characterizations and application in electrochromics". *Journal of Organometallic Chemistry* 851: 248–53. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.022>.

Shirakawa, Hideki, J Louis, ve Alan G Macdiarmid. 1977. "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogene Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>". *J. C. S. Chem. Comm*, sayı 578: 578–80. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.

Simon, Patrice, ve Yury Gogotsi. 2008. "Materials for electrochemical capacitors". *Nature Materials* 7 (11): 845–54. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.

Soganci, Tugba, Metin Ak, Emrah Giziroglu, ve Hakan Can Söyleyici. 2016. "Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative". *RSC Adv.* 6 (3): 1744–49. <https://doi.org/10.1039/C5RA24759D>.

Soganci, Tugba, Ogun Gumusay, Hakan Can Soyleyici, ve Metin Ak. 2018. "Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications". *Polymer (United Kingdom)* 134: 187–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.067>.

Soganci, Tugba, Gülbin Kurtay, Metin Ak, ve Mustafa Güllü. 2015. "Preparation of an EDOT-based polymer: optoelectronic properties and electrochromic device application". *RSC Advances* 5 (4): 2630–39. <https://doi.org/10.1039/C4RA13060J>.

Soganci, Tugba, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, ve Halil Cetisli. 2016. "An Amide Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer: Its Electrochromic Properties". *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2): H59–66. <https://doi.org/10.1149/2.0631602jes>.

Suzuki, Akira. 1999. "Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998". *Journal of Organometallic Chemistry* 576 (1–2): 147–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)01055-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01055-9).

Tan, Yang, ve Khashayar Ghandi. 2013. "Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization". *Synthetic Metals* 175: 183–91. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.05.014>.

Tsierkezos, Nikos G. 2007. "Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K". *Journal of Solution Chemistry* 36 (3): 289–302. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9119-9>.

Wang, Guoping, Lei Zhang, ve Jiujuun Zhang. 2012. "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors". *Chem. Soc. Rev.* 41 (2): 797–828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>.

Yamamoto, Takakazu, Atsushi Morita, Yuichi Miyazaki, Tsukasa Maruyama, Hiroshi Wakayama, Zhen-Hua Zhou, Yoshiyuki Nakamura, Takaki Kanbara, Shintaro Sasaki, ve Kenji Kubota. 1992. "Preparation of .Ir-Conjugated Poly(thiophene-2,5-diyl), Poly@-phenylene), and Related Polymers Using Zerovalent Nickel Complexes. Linear Structure and Properties of the 7-Conjugated Polymers". *Macromolecules* 25: 1214–23. <https://doi.org/10.1021/ma00030a003>.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ogün GÜMÜŞAY

Doğum Yeri ve Tarihi : İZMİR – 04.08.1988

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : [ogungumusay@hotmail.com](mailto:ogungumusay@hotmail.com)

İletişim Adresi : 6848/1 sok. no:3 Evka-2 Çiğli/İZMİR

**Yayın Listesi** :

• Gumusay Ogun, Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, ve Halil Cetisli. 2017. “Electrochemistry of Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer”. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (7): H421–29. <https://doi.org/10.1149/2.0291707jes>.

• Soganci, Tugba, Ogun Gumusay, Hakan Can Soyleyici, ve Metin Ak. “Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications”. *Polymer (United Kingdom)* 134 (2018): 187–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.067>.

• Ak, Metin, Tuba Soğancı, Ogün Gümüüşay, ve Sibel Çukurluoğlu. “Synthesis of conducting polymer with green chemistry and its electrochromic properties”. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg* 23, sayı 6 (2017): 753–58. <https://doi.org/10.5505/pajes.2016.66674>.

**Konferans listesi** :

- Ogun Gumusay, Tugba Soganci, Simge Durur, Yasin Abduloglu, H.Can Soyleyici, Metin AK, “Electrochemical application of Amine Substituted 2,5-di (2-thienyl) pyrrole Derivative” The 10th MAC 2017 Multidisciplinary Academic Conference, 2017 (Prag-Çekya)
- Yasin Abduloglu, Ogun Gumusay, Tugba Soganci, Simge Durur, , H.Can Soyleyici, Metin AK, “A Secondary Amine Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer” The 10th MAC 2017 Multidisciplinary Academic Conference, 2017 (Prag-Çekya)

