

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FERROSEN VE FULLEREN GRUPLARI İÇEREN
POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKROMİK CİHAZ UYGULAMALARINDA JEL
ELEKTROLİT MALZEME OLARAK KULLANIMI**

**MELİKE KIZIL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2015**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROSEN VE FULLEREN GRUPLARI
İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKROMİK CİHAZ
UYGULAMALARINDA JEL ELEKTROLİT
MALZEME OLARAK KULLANIMI

MELİKE KIZIL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FARUK YILMAZ

GEBZE

2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF POLYMERS BEARING PENDANT
FERROCENE AND FULLERENE GROUPS
AND THEIR USE IN ELECTROCHROMIC
DEVICE APPLICATION**

MELİKE KIZIL
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FARUK YILMAZ**

**GEBZE
2015**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29./05./2015 tarih ve 2015./41..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/10/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melike KIZIL 'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE : Prof. Dr. Sait Eren SAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tez kapsamında, metil metakrilat tabanlı, ferrosen (Fc) ve fulleren (C₆₀) yan grupları içeren kopolimerlerin sentezi yapıldı. Hazırlanan kopolimerler, elektrokromik cihaz uygulamasında jel elektrolit malzeme olarak kullanıldı. Yan grubunda Fc ve C₆₀ grupları içeren kopolimerler aşağıdaki gibi hazırlandı:

İlk olarak; 3-bromo propanol, sodyum azit (NaN₃) ile azitlenerek, 3-azido propanol sentezlendi. İkinci aşamada; metakriloil klorür ile 3-azido propanolün esterifikasyon reaksiyonu ile yan grubunda azit olan 3-Azido propil metakrilat (AzPMA) monomeri elde edildi. Daha sonra; AzPMA ile metil metakrilat (MMA) monomerlerinin farklı kompozisyonlarda kopolimerleri hazırlandı. En son aşamada; kopolimerler, Fc ve C₆₀ grupları ile modifiye edilerek fonksiyonlandırıldı. Ayrıca, kopolimerler elektrokromik cihaz uygulamasında (ECD) jel elektrolit malzeme olarak kullanıldı. Kopolimerlerin yapıları ¹H ve ¹³C-NMR, FT-IR ve UV-Vis ile aydınlatıldı. Elektrokromik cihaz uygulamaları dönüşümlü voltametri (CV) ile yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Metil Metakrilat, Ferrosen, Fulleren, Elektrokromik Cihaz.

SUMMARY

In this thesis, methyl methacrylate based copolymers bearing ferrocene (Fc) and fullerene (C₆₀) groups were synthesized. The copolymers were then used in electrochromic device application as gel electrolyte materials. The copolymers bearing Fc and C₆₀ were prepared as follows:

First, 3-bromo propanol was azidified with sodium azide (NaN₃). The monomer 3-Azido propyl methacrylate (AzPMA) was synthesized by the reaction of methacryloyl chloride and 3-azidopropanol. The copolymers of methyl methacrylate (MMA) and AzPMA monomers were then prepared at the different molar feed ratio. In the final step; the copolymers were modified with pendant Fc and C₆₀ groups. The synthesized copolymers were also used in electrochromic device application as gel electrolyte materials. The copolymers were characterized by using ¹H and ¹³C-NMR spectroscopy, FT-IR, and UV-VIS spectroscopy. Cyclic voltammetry (CV) was used for electrochromic device application.

Key Words: Methyl Methacrylate, Ferrocene, Fullerene, Electrochromic Device.

TEŞEKKÜR

Danışman hocam sayın Prof. Dr. Faruk YILMAZ' a yüksek lisans eğitimim süresince sağladığı olanaklar ve yardımlar nedeniyle en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan, bilgi ve görüşlerini benimle paylaşan Dr. Erdinç DOĞANCI' ya,

Elektrokromik cihaz çalışmalarında yardımcı olan Okan GÜNAYDIN' a,

Laboratuvardaki çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Zeynep MÜNTENA ŞAHİN' e, Yrd. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR, Sümeyra BAYIR ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma,

ve çalışmalarım süresince maddî, manevî her zaman yanımda olan annem, babam, kardeşim ve eşim Arş. Gör. Soner KIZIL' a, bana karşı gösterdikleri anlayış, destek ve sabırları için sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMA DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi	2
2.2. İletken Polimerler	3
2.2.1. İletken Polimerlerin Tarihi	4
2.2.2. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	6
2.2.3. Band Teorisi	7
2.2.4. İletken Polimerlerde Elektriksel İletkenlik ve Doplama Prosesi	7
2.3. Ferrosen	9
2.3.1. Ferrosenin Uygulama Alanları	10
2.3.2. Ferrosen İçeren Polimerler	10
2.4. Fulleren	11
2.4.1. Fullerenin Özellikleri	12
2.4.2. Fullerenin Fiziksel Özellikleri	13
2.5. Kromizm	14
2.6. Elektrokromik Cihazlar	15
2.6.1. Absorptif/Geçirgen Cihazlar	16
2.6.2. Absorptif/Yansıtıcı Cihazlar	17
2.6.3. Elektrokromik Cihaz Uygulamalarında Kullanılan Genel Parametreler	18
2.6.4. Elektrokromik Materyaller	19

2.6.4.1. Elektrokromik Uygulamalarda Kullanılan Konjuge Organik Polimerler	19
2.6.4.2. Elektrokromik Cihaz Uygulamalarında Polimer Elektrolitler	20
2.6.4.3. Polimer Elektrolitler	20
2.6.4.4. PMMA Esaslı Polimer Elektrolitler	21
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.2. Kullanılan Cihazlar	22
4. DENEYSEL KISIM	24
4.1. 3-Azidopropanol Molekülünün Sentezi	24
4.2. 3-Azidopropanol Metakrilat (AzPMA) Monomerinin Sentezi	24
4.3. Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerinin Sentezi	25
4.4. Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerinin Sentezi	26
4.5. Poli (C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerinin Sentezi	27
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
5.1. Elektrokromik Cihaz Uygulamalarında Jel Elektrolit Malzeme Olarak Kullanılacak Kopolimerlerin Karakterizasyonu	28
5.2. 3-Azidopropanol Molekülünün Karakterizasyonu	28
5.3. AzPMA Monomerinin Karakterizasyonu	29
5.4. Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	30
5.5. Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu	32
5.6. Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu	34
5.7. Kopolimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	35
6. YAN GRUPLARINDA Fc ve C ₆₀ İÇEREN KOPOLİMERLERİN ELEKTROKROMİK CİHAZ UYGULAMALARINDA JEL ELEKTROLİT OLARAK KULLANILMASI	38
6.1. Elektrokromik Tabakaların Hazırlanışı (PTh ve PEDOT)	38
6.2. Jel Elektrolit Hazırlanışı	38
6.3. Elektrokromik Cihazda Spektroelektrokimya Ölçümleri	39
6.4. Elektrokromik Cihazda Anahtarlanma (Swiching) Ölçümleri	41

6.5. Hazırlanan Elektrokromik Cihazlarda Kararlılık Ölçümleri	43
7. SONUÇ	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	50
EKLER	51

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ABS	: Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri
AC	: Asetonitril
AIBN	: 2,2'-Azobisizobutironitril
AzPMA	: 3-Azidopropil Metakrilat
BFEE	: Boron Florit-Etil Eter
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
ECD	: Elektrokromik Cihaz
EDOT	: 3,4-Etilendioksitiyofen
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ITO	: İndiyum Tin Oksit Kaplı Cam
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PA	: Poliasetilen
PAN	: Poli(akrilo nitril)
PANI	: Polianilin
PC	: Poli (propilen karbonat)
PC	: Propilen Karbonat
PEDOT	: Poli(3,4-etilenodioksitiyofen)
PEO	: Poli(etilen oksit)
PMDETA	: N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PPP	: Poli(p-fenilen)
PPv	: Poli(p-fenilen vinilen)
PPy	: Polipirol
PTh	: Politiyofen
PVA	: Poli(vinil alkol)
SBR	: Stiren-bütadien kopolimeri
TBAFB	: Tetrabutylamonyum Tetrafloroborat

TGA : Termal Gravimetrik Analiz
Th : Tiyofen
THF : Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Homopolimerin yapısı.	2
2.2: Kopolimerlerin yapısı. a) rastgele b) blok c) ardışık kopolimer.	3
2.3: PA' nın kimyasal yapısı.	4
2.4: PPP' nin kimyasal yapısı.	5
2.5: PTh' nin kimyasal yapısı.	5
2.6: PPy' nin kimyasal yapısı.	5
2.7: PANI' nin kimyasal yapısı.	6
2.8: PPv' nin kimyasal yapısı.	6
2.9: Enerji diyagramı.	7
2.10: Polimer bant yapıları.	8
2.11: İletken polimer olan PA' nın nötr ve doplanmış formları.	9
2.12: Fc' nin kimyasal yapısı.	10
2.13: Fc molekülünün CV ölçümü.	11
2.14: C ₆₀ ' ın kimyasal yapısı.	12
2.15: C ₆₀ molekülünün CV ölçümü.	14
2.16: ECD' nin Genel Yapısı.	16
2.17: Absorptif/Geçirgen Cihazlar.	17
2.18: Absorptif/Yansıtıcı Cihazlar.	18
4.1: 3-Azidopropanol molekülünün sentez reaksiyonu.	24
4.2: AzPMA monomerinin sentez reaksiyonu.	25
4.3: Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu.	25
4.4: Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu.	26
4.5: Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu.	27
5.1: 3-Azido propanol molekülünün FT-IR spektrumu.	28
5.2: 3-azidopropanol molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.	29
5.3: 3-AzPMA monomerinin FT-IR spektrumu.	29
5.4: 3-AzPMA monomerinin ¹ H-NMR spektrumu.	30
5.5: Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.	31
5.6: Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA)-5 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.	32

5.7:	Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.	33
5.8:	Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-30 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.	33
5.9:	Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.	34
5.10:	Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA)-2 kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.	35
5.11:	Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları.	36
5.12:	Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları.	37
5.13:	Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları.	37
6.1:	ECD' lerin Şematik Gösterimi a) Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA) içeren ECD b) Jel elektrolit olarak Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) içeren ECD.	39
6.2:	Jel elektrolit olarak saf PMMA içeren ECD' nin spektroelektrokimyası.	40
6.3:	Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-30 içeren ECD' nin spektroelektrokimyası.	40
6.4:	Jel elektrolit olarak Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA)-2 içeren ECD' nin spektroelektrokimyası.	41
6.5:	Jel elektrolit olarak saf PMMA içeren ECD' nin anahtarlanma ölçümü.	41
6.6:	Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-30 içeren ECD' nin anahtarlanma ölçümü.	42
6.7:	Jel elektrolit olarak Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA) içeren ECD' nin anahtarlanma ölçümü.	42
6.8:	Jel elektrolit olarak Saf PMMA içeren ECD' nin kararlılık özelliği.	43
6.9:	Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-30 içeren ECD' nin kararlılık özelliği.	44
6.10:	Jel elektrolit olarak Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA)-2 içeren ECD' nin kararlılık özelliği.	44

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Fullerenin çeşitli organik solventlerdeki çözünürlük kapasiteleri.	13
2.2: Kromizm türleri ve etkileyen dış faktörler.	14
4.1: Ferrosen içeren kopolimerlerin besleme oranları.	26
4.2: Fulleren içeren kopolimerlerin besleme oranları.	27
5.1: Kopolimerlerin Yüzde Dönüşüm Oranları ve Molekül Ağırlıkları.	32

1. GİRİŞ

Polimer kelimesi, Yunanca’ da çok anlamına gelen poly- ve küçük anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir. Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda aynı veya farklı küçük moleküllerin düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Polimerleri oluşturan küçük mol kütleli maddeler ise monomer olarak adlandırılır. Otuz yıl öncesine kadar bütün karbon tabanlı polimerler çok iyi bir yalıtkan malzeme olarak bakılıyordu. Polimerler elektriğe karşı yalıtkan olmalarından dolayı elektrik tellerini kısa devrelerden korumak için kaplama teknolojilerinde kullanılmaktaydı. Fakat; Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa isimli bilim insanları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler. Bu çalışma sayesinde polimerlerin yalıtkan malzeme olma özelliği değişmiş ve iletken malzemeler de olabileceğini gösterilmiştir. Bu bilim adamları buluşları ve polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı 2000 yılındaki Nobel ödülüne layık görmüşlerdir. İletken polimerler şarj pilleri, fotokimyasal hücreler, sensörler, elektrokromik cihazlar ve iyon seçici elektrotlar gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Ayrıca iletken polimerlerin sahip olduğu kolay işlenebilme özelliklerinden dolayı, kalp pillerinde ve askeri alanlarda radar dalgalarına karşı görünmez malzeme üretiminde de kullanılmaktadırlar.

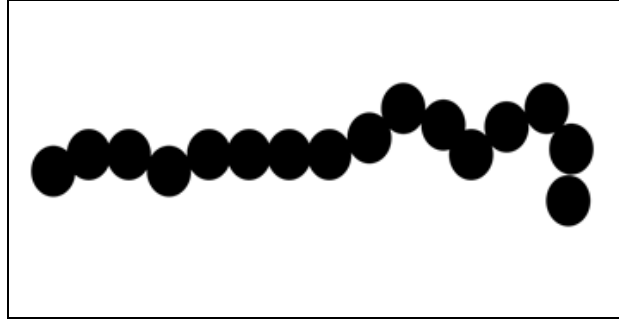
Elektrokromizm; optiksel özelliklerdeki tersinir değişikliklere denir ve elektrokimyasal olarak meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme durumlarında ortaya çıkar. Elektrokromik materyaller elektrokromik cihazlarda kullanılan malzemelerdir. Düşük voltaj altında redoks reaksiyonları yardımıyla belirli dalga boyunda tersinir olarak ışık absorblama özelliklerini değiştirirler. Otomobillerin dikiz aynalarında, ayna yapımında, akıllı pencerelerde, optik görüntüleme ve kamuflaj malzemeleri gibi birçok alanda elektrokromik cihazlar kullanılmaktadırlar.

Bu tez çalışması kapsamında, fulleren (C_{60}) ve ferrosen (Fc) yan grupları içeren metil metakrilat tabanlı kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen kopolimerler, FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi), 1H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), ^{13}C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri), TGA (Termal Gravimetrik Analiz) and GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografi) ile karakterize edildi. Ayrıca, kopolimerler elektrokromik cihaz uygulamasında jel elektrolit malzeme olarak kullanıldı.

2. GENEL BİLGİLER

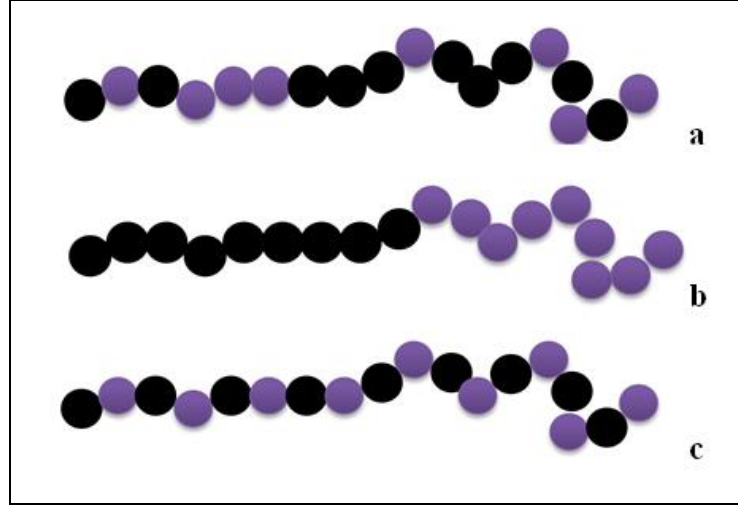
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimer, çok sayıda monomerin az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Monomer ise polimerleri oluşturan en küçük birimlerdir. Polimerlerin sınıflandırılmasında birçok özellik dikkate alınarak değerlendirilebilir. Polimerin yapısı, hazırlanış teknikleri, ısıya karşı gösterdikleri davranış, doğada bulunup bulunmaması, oluşum mekanizmasına göre birçok şekilde sınıflandırılabilir. Polimerler kaynağına göre doğal polimerler, sentetik polimerler ve yarı sentetik polimerler olarak 3 sınıfta, ısıya karşı gösterdikleri davranışlarına göre termoplastik ve termoset polimerler olarak 2 sınıfta, yapılarına göre homopolimer (Şekil 2.1) ve kopolimer (Şekil 2.2) olarak 2 sınıfta incelenebilir. Homopolimer, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen isimdir. Homopolimerlere örnek olarak polistiren (PS), poliasetilen (PA), poli(vinil klorür) (PVC) verilebilir.



Şekil 2.1: Homopolimerin yapısı.

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulduran polimerlerdir. Kopolimelere örnek olarak stiren-bütadien (SBR), akrionitril-bütadien-stiren (ABS) verilebilir. Kopolimerler en az iki farklı monomer veya polimer kullanılarak üç farklı şekilde hazırlanabilir. Bunlar; rastgele, ardışık ve blok kopolimerler olarak adlandırılır [1]. Rastgele kopolimerlerde tekrar eden birimlerin (A ve B) zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Ardışık kopolimerde de tekrar eden birimler sıralı olacak şekilde dizilir. Blok kopolimerlerde kimyasal yapısı farklı en az iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirlerine bağlanmasıyla oluşur.



Şekil 2.2: Kopolimerlerin yapısı. a) rastgele b) blok c) ardışık kopolimer.

2.2. İletken Polimerler

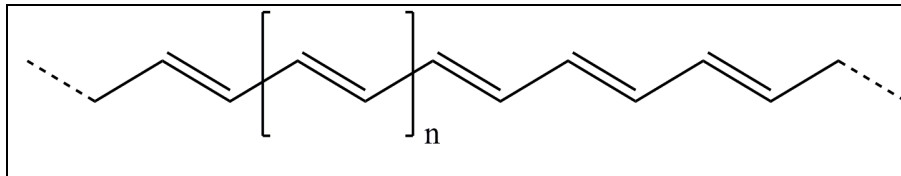
Polimer malzemeleri elektriksel yalıtkan malzemeler olarak bilinirler. Bu özellikleri onların elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yeri edinmiştir. Polimerlerin esneklikleri, estetik görünümleri, hafiflikleri ve kolay işlenebilmeleri sayesinde de kullanımı daha da çok artmıştır. Metaller ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip maddelerdir. Polimerlerden farklı olarak metaller; ağır, pahalı, şekillendirmesi zor ve kolayca korozyona uğrayabilen maddelerdir. Metallerin elektriksel iletkenliğine ve polimerlerin hafiflik ve esneklik özelliklerine sahip bir malzeme birçok alanda kolaylık sağlaması mümkündür. Bu amaca yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları; polimerlerin çeşitli iletken malzemelerle fiziksel karışımı ile hazırlanması sonucu oluşturulan malzemelerdir. Bu amaçla polimerlere metal tozları gibi maddelerin katılması ile iletkenliğin polimer içerisinde bulunan metal tozları üzerinden sağlanması amaçlanmıştır. Bir başka çalışma ise polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmaktır. Bu iki yöntemde de polimer malzemeleri sadece iletkenliği sağlayan maddeler için bir bağlayıcı sistem olarak işlev görür ve kendisi elektriksel iletme katılmaz. Polimerlerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği çalışmalar PA üzerinden yapılmıştır. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran temel özellik, elektronları ana zincir üzerinden iletebilmesidir. İletken polimerler ana zinciri

üzerinde konjuge çifte bağlar içerir ve bu konjuge çifte bağlar sayesinde elektriğin iletimi sağlanır.

2.2.1. İletken Polimerlerin Tarihi

Polimerlerin elektriği iletme fikri 1960'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Doymuş polimer veya plastiklerin yalıtkan malzemeler olarak kullanılmasına rağmen “ π konjuge” polimerlerin elektronik malzemeler olarak kullanımı yeni geliştirilmekte olan çalışmalardandır.

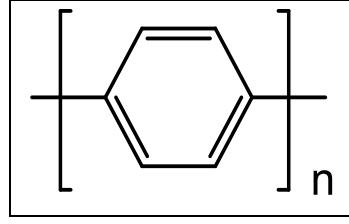
Bilinen ilk iletken ve en basit konjuge yapılı polimer poliasetilendir (PA) [2]. PA (Şekil 2.3) uzun yıllardır iletken olduğu bilinmeyen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. 1977 yılında Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid; Ziegler-Natta katalizörü kullanarak PA filmlerin iyot, flor veya klor buharına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğinin arttığını tespit etmişlerdir [3]. Shirakawa ve arkadaşları bu çalışmalarından dolayı 2000 yılında Kimya Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir. PA'nın kısıtlı doplama özelliklerinden dolayı, bu malzemeye alternatif olarak çeşitli iletken polimerler sentezlenmiştir. Bu malzemelere örnek olarak polipirol (PPy) [4], politiyofen (PTh) [5], poli(3,4-etilenodioksitiyofen) (PEDOT) [6] ve polifenilen (PPP) [7] verilebilir.



Şekil 2.3: PA'nın kimyasal yapısı.

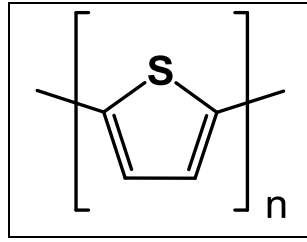
PA'nın iletken özellikleri olmasına rağmen, havadaki kararsızlığı, solventlerdeki çözünmez yapısı nedeniyle günlük uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu amaçla PPy, PTh, polianilin (PANI), PPP, poli(p-fenilen vinilen) (PPv), PEDOT gibi birçok polimerik malzeme iletken polimer uygulamaları için incelenmiştir.

PPP (Şekil 2.4); çözünmeyen, eritilmeyen, düşük molekül ağırlıklı polimerdir ve bir lewis asidi kullanılarak benzenin direkt bağlantısıyla hazırlanabilir. PPP elektriksel iletkenliği sayesinde son yıllarda sık şekilde kullanılmaktadır [8].



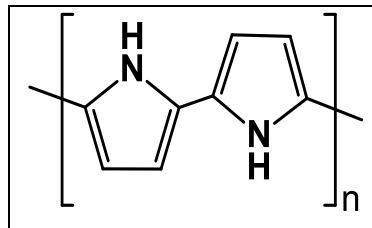
Şekil 2.4: PPP' nin kimyasal yapısı.

PTh elektriksel özelliği, çevresel kararlılığı sayesinde iletken polimerler arasında özel bir yere sahiptir. PTh (Şekil 2.5) sentetik esneklik özelliği, hem birçok polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmesine hem de farklı yan gruplarla fonksiyonlandırılabilme özelliğinin sonucu olarak, PTh konjuge poliheterosiklik malzemelerdeki en fazla çalışılan polimerdir [9]. PTh' nin bilinen ilk sentezi 1980' li yıllara dayanmaktadır [10], [11].



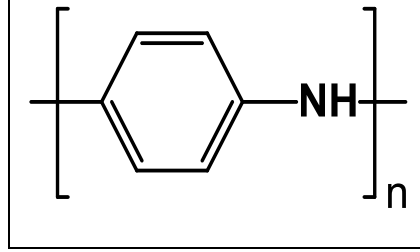
Şekil 2.5: PTh' nin kimyasal yapısı.

PPy, PTh gibi 5 halkalı heterosiklik pirol monomerinden oluşan bir polimerlerdir. (Şekil 2.6). PPy' nin iletken malzeme olarak kullanımının incelendiği ilk çalışma 1968 yılında yayınlanmıştır. Bu malzeme elektropolimerizasyon yöntemi ile 0.1 N sülfirik asitin siyah film oluşturması yöntemine göre incelenmiştir [12]. Pirol monomerinin sudaki çözünür özelliği sayesinde, biyolojik uygulamalarda da kendine yer edinmiştir [13].



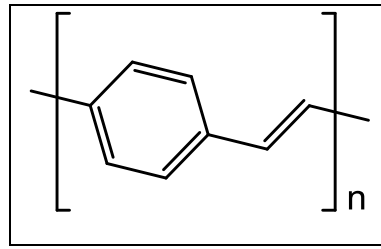
Şekil 2.6: PPy' nin kimyasal yapısı.

PANI iletken materyaller için bilinen en eski malzemelerdir (Şekil 2.7). 1862 yılında, anilin siyahı olarak adlandırılmıştır [14]. Ucuzluğu ve çeşitli durumlardaki kararlılığı sayesinde, PANI iletken polimerler olarak sıkça kullanılmaktadır.



Şekil 2.7: PANI' nin kimyasal yapısı.

PPv (Şekil 2.8) polimer elektroniğinde özel bir yeri olan konjuge bir polimerdir. PPv OLED (Organik Işık Yayan Diyot) malzemeler için kullanılan ilk polimerdir [15].



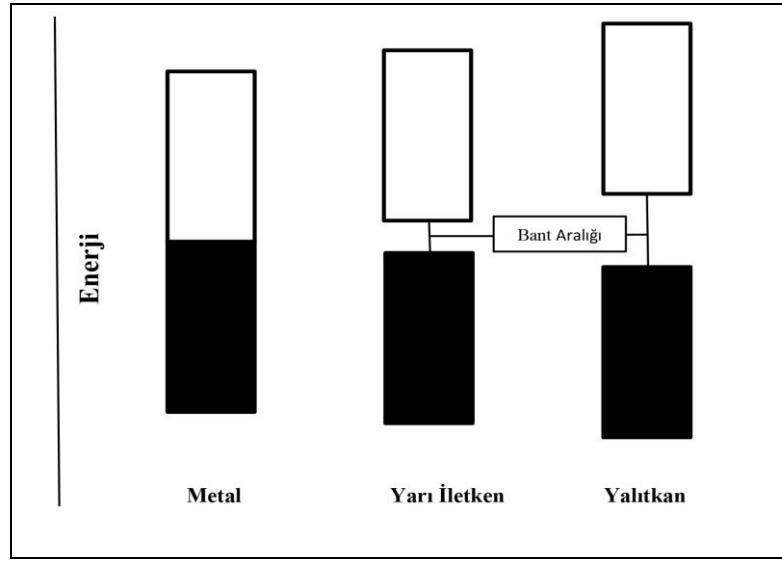
Şekil 2.8: PPv' nin kimyasal yapısı.

2.2.2. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler birçok alanda kullanılabilir. Bunlara örnek olarak; şarj pilleri [16], fotokimyasal hücreler [17], sensörler [18], elektrokromik cihazlar ve iyon seçici elektrotlar [19] verilebilir. İletken polimerler metallerin elektriği iletme özelliğine sahip olmaları ve kolayca işlenebilmeleri sayesinde birçok uygulamada kendine yer edinmiştir. Bu malzemeler düşük akım ve uzun süreli kullanımı sayesinde kalp pillerinde ve ayrıca askeri alanlarda radar dalgalarına karşı görünmez malzemelerin üretiminde kullanılabilir.

2.2.3. Band Teorisi

Malzemeler elektriksel iletkenliklerine göre üç grupta sınıflandırılabilir; iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Malzemelerin elektriksel iletim özellikleri enerji-band yapıları farklılığına göre değişim gösterir. Valens bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş maddeler yalıtkan malzemeler olarak adlandırılır. Yalıtkan malzemelerin yasak bant aralığı geniştir ve elektrik iletimi söz konusu değildir. Valens bandı ve iletim bandı üst üste olup arada yasak bant aralığının bulunmadığı malzemelere iletken denir. Yarı iletkenlerde de yasak bant aralığı mevcuttur. Fakat dışarıdan bir uyarılma sonucu valens bandı elektronları yasak bandı aşarak iletim bandına geçebilir. Elektronların iletim bandına geçişinden sonra malzeme iletken olarak davranır. Metal, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin enerji diyagramını gösteren tabloyu Şekil 2.9’ da gösterilmiştir.

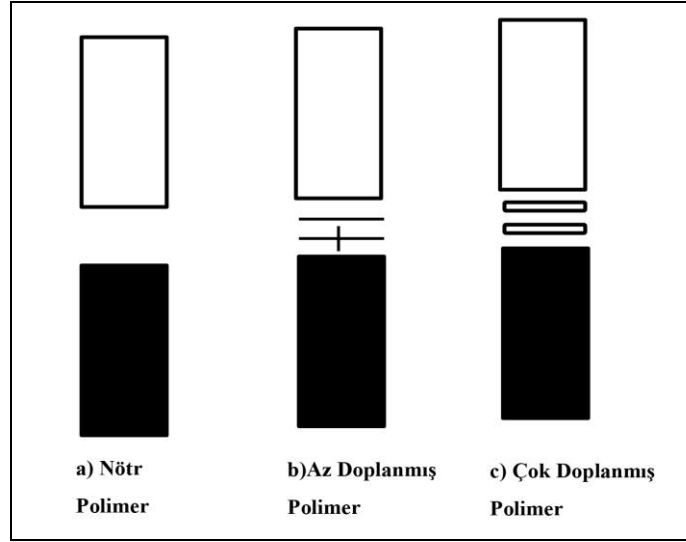


Şekil 2.9: Enerji diyagramı.

2.2.4. İletken Polimerlerde Elektriksel İletkenlik ve Doplama Prosesi

Konjuge polimere ait bir elektron Valens bandının zirvesinden uzaklaştığında boşluk meydana gelir ve bu durum band teorisinde olduğu gibi tamamen delokalize halde değildir. Yalnızca birkaç monomerik ünite üzerinde kısmi bir delokalizasyon gerçekleşir. Buda üniteler üzerinde uzanmasıyla yapısal olarak onların bozunmasına neden olur. Uzatılmış Π -sistemlerinin yaygın yapısı elektronların polimer üzerinden uzaklaşmasına veya polimer içine sokulmasına izin verir. İletken polimerlerin

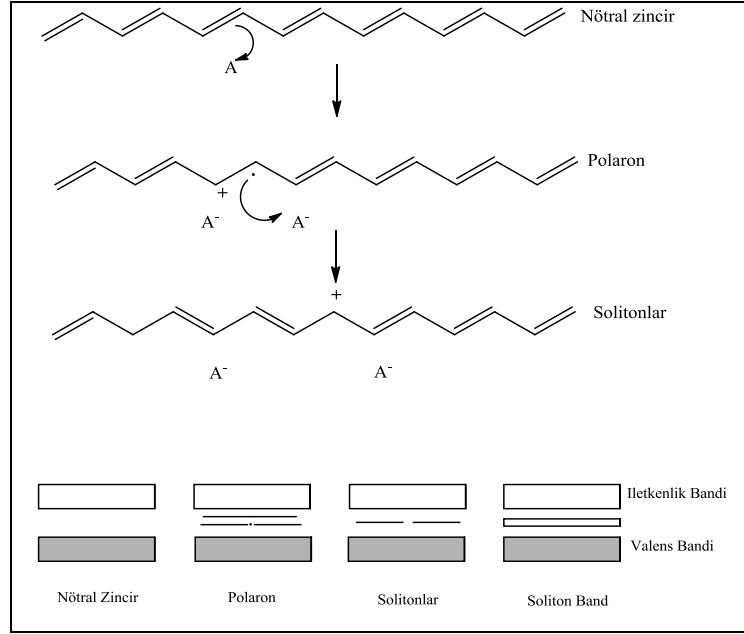
indirgenme ve yükseltgenme tanımlamak için ‘Doplama’ terimi kullanılmaktadır ve N-doplama, P-doplama olarak incelenmektedir. Yarı iletkenlerde doplama işlemi, iletken polimerlerin doplanmasına kıyasla %1 seviyelerinde gerçekleşen bir işlem olarak oldukça farklıdır. Bu bilgilere dayanarak, nötral yani doplanmamış bir iletken polimerin, iletken haline doplamayla dönüşmesi yıllardır gizemini korumaktadır. Şekil 2.10’ da doplanmış veya doplanmamış polimerin band yapıları verilmiştir.



Şekil 2.10: Polimer band yapıları.

Nötral ve doplanmış halleri hesaba katıldığında PA özel bir iletken polimer olarak karşımıza çıkar. İki nötral formun karşılaştırılması onların yapısal olarak benzer olduklarını ortaya koyar. Bu yüzden temel durumları enerji olarak bozunur. Bir zincir üzerinde iki ardışık yükseltgenme radikal katyonu vermesi bu radikallerin eşleşmesi üzerine, pozitif ‘solitonlar’ diye adlandırılan bağlı olmayan yükler oluşur.

Başlangıçta her seviyede sadece bir elektron uzaklaşır ve bir radikal katyonu oluşur ve bu polaron olarak adlandırılır (Şekil 2.11). Bu sebepten dolayı yükseltgenme ile bu ortaklanmamış elektronlar bipolaran diye adlandırılan dikatyonik türler vermek üzere uzaklaşır. Yüksek dopant konsantrasyonları bipolaron bakımından zengin bir madde oluşturur ve sonunda bipolaron seviyelerinin band oluşumuna yol açar. Böyle bir teoriksel işlem, dolayısıyla, artan doplamayla nötral polimerin polaronik forma daha sonrada spinsiz bipolaronik duruma geçişi ile iletken polimerlerin EPR (Elektro Paramagnetik Rezonans) sinyallerinin görünüp sonrada kaybolmasını açıklar.



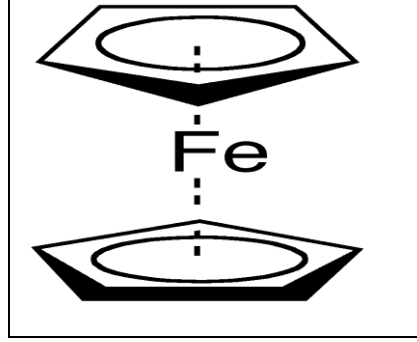
Şekil 2.11: İletken polimer olan PA' nın nötr ve doplanmış formları.

2.3. Ferrosen

Ferrosen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (Şekil 2.12) (Fc), IUPAC ismi ile Bis(n^5 - siklopentadienil) demir (II) olarak adlandırılan, organik çözücülerde çözünebilen bir bileşiktir. Fc' nin keşfi ile organometalik kimya hızla ilerlemeye başlamıştır [20]. Fc ve türevlerinin önemli kararlılığa, kimyasal, elektriksel, optiksel, magnetik özelliklere sahip olması da üzerinde araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur [21].

Fc, sandviç yapısında bir organometalik bileşiktir. Yapısında iki adet aromatik halka ve bu iki halka arasında bir geçiş metali olan demir (Fe) yer almaktadır. İki halka arasında bulunan demir metali, her iki halkada bulunan karbon atomlarıyla etkileşime girer ve son derece kararlı bir yapı oluştururlar [22]. Yapıda bulunan Fe atomları +2 yükseltgenme basamağındadırlar. Elektronların bir çifti her iki halka ile de bağ oluşturmaktadır ve bu bağ, demir ile halka arasında oluşmuş delokalize bir bağ şeklindedir. Bu bağa Wilkinson sandviç, diğerlerine ise Fc bağı adı verilmiştir. Fc' nin yapısının keşfi aynı zamanda Wilkinson ve Fischer' e nobel ödülü kazandırmıştır. Fe (II) iyonları ve yapısındaki siklopentadienil halkaları ile Fc aromatik bir bileşiktir ve katılma tepkimelerine kolayca girer, benzen halkasına göre elektronca daha zengin bir yapıdadır. Fc elektron akımına maruz bırakıldığında,

ferrosenyum kationuna yükseltgenir ((C₂H₅)₂Fe⁺). Bununla beraber 174 °C' de süblimleşir, 470 °C' ye kadar kararlıdır.



Şekil 2.12: Fc' nin kimyasal yapısı.

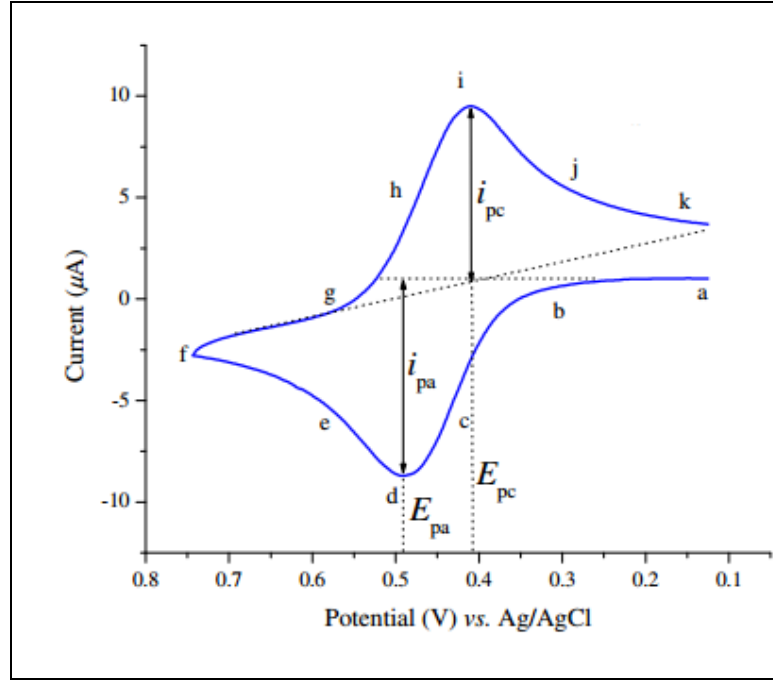
2.3.1. Ferrosenin Uygulama Alanları

Fc ve Fc türevleri; kanser araştırmaları [23]-[25], optik malzemeler [26], homojen kataliz [27], moleküler sensör gibi birçok alanlarda kullanılmaktadırlar. İndirgenme ve yükseltgenme özelliğinden dolayı, redoks etkinliğı olan bileşikler olarak kullanılmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kandaki glikoz seviyesinin ölçümünde [28], anti timor etkisi [29], antianemik etkisi [30] gibi çalışmalarda da Fc bileşikleri incelenmiştir.

2.3.2. Ferrosen İçeren Polimerler

Organometalik malzemeler; optik cihazlar, moleküler magnetler, ince film transistörler, elektrokimyasal sensörler gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Organometalik polimerler ise; organometalik gruplara sahip monomerlerin birbirlerine kovalent bağlanması veya metallerin organik polimerin uygun yan gruplarına koordine bağ yapmalarıyla oluşurlar [31]. Fc polimerleri ise farklı metotlarla sentezlenebilirler [32]. Bunlara örnek olarak halka açılma polimerizasyonu, elektrokimyasal polimerizasyon, iyonik polimerizasyon veya serbest radikalik polimerizasyon yöntemleri verilebilir. Fc molekülleri polimer zincirinde bulunduğu pozisyona bağlı olarak, polimere farklı özellikler kazandırır [31], [32]. Aynı zamanda polimer ana zincirinde olabileceğı gibi, yan zincirlerde de olabilmektedirler.

Fc' nin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ile yapılmaktadır. Şekil 2.13' te Fc molekülüne ait CV yer almaktadır [33].



Şekil 2.13: Fc molekülünün CV ölçümü.

Molekülün CV ölçümü, saf asetonitril içinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 0,5 V' ta yükseltgenme, 0,4V' ta indirgenme meydana gelmektedir.

2.4. Fulleren

Karbonlar doğada birçok formda bulunmaktadırlar. Grafit ve elmas bunlardan en çok bilinenidirler. Fulleren ise karbon kafesi olarak bilinirler ve bunlardan en çok yaygın olanları ise C₆₀, C₇₀, C₈₄' tür.

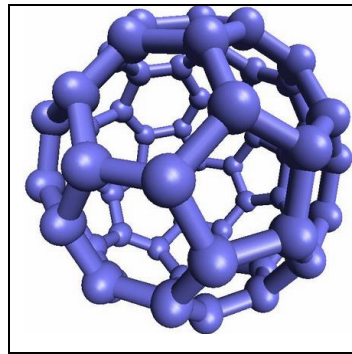
Fulleren (C₆₀), altmış karbon atomundan oluşan küresel yapıda bir moleküldür. Kürenin içi boştur ve yüzeyinde düzgün beşgen ve altıgenlere yer almaktadır. C₆₀ ilk kez 1985' te Smalley, Curl ve Kroto tarafından inert bir gaz ortamında grafitin buharlaştırılıp yoğunlaştırılması ile elde edilmiştir ve yapılan bu keşif onlara 1996 Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır.

Smalley ve arkadaşları grafitin lazer buharlaştırılması ile C_n (n: 20' den büyük sayılar) kümelerinin oluştuğu görülmüştür [34].

Smaley ve arkadaşları yaptıkları bu karışımı karbon kümelerinin dağılımı uçuş zamanlı kütle spektrometresi ile incelenmiş ve C_{60} ile C_{70} miktarının fazla olduğu gözlenmiştir. Fulleren türevleri arasında doğada en çok bulunan türü C_{60} ' dir. C_{60} ' in 20 hegzagon ve 12 pentagondan oluşan 32 yüzlü bir yapıya sahip olduğu düşünülmüştür ve bir futbol topunun yapısına benzetilmiştir. Bu yapı ayrıca Amerikalı mimar Buckminster' in 1967 Montreal fuarında yaptığı jeodezik kubbenin şekline benzediği için araştırmacılar bu yeni keşfedilen yapıyı, Buckminster Fullerene olarak adlandırmışlardır.

2.4.1. Fullerenlerin Özellikleri

Diğer fullerenlerin yanında C_{60} ve C_{70} miktarı çok daha fazla olduğundan literatürde özellikle bunların çözeltide ve katı halde özelliklerine ait bilgiler yer almaktadır. C_{60} ve C_{70} ' in oluşma ısısı kalorimetrik olarak incelenmiş ve C_{60} için her bir karbon atomu başına 10.16 kcal/mol, C_{70} için her bir karbon atomu başına 9.65 kcal/mol olarak bulunmuştur [35]. Grafit için bu ısı 0 kcal/mol iken elmas için 0.4 kcal/mol' dür [36]. Bu nedenle fullerenler, grafit ve elmasa göre daha az karardır. Her bir fulleren, C atomu sayısı $2(10 + M)$ olan 12 pentagon ve 20 hegzagondan oluşur. Bu yapı Euler teoreminin bir sonucudur [37]. Bütün fullerenlerin arasında en kararlı olanı C_{60} ' tır [34] (Şekil 2.14). C_{60} ' in toluen ve benzendeki çözeltisi koyu viyoletole renklidir.



Şekil 2.14: C_{60} ' in kimyasal yapısı.

C_{60} ' in önemli iki özelliği vardır. Bunlardan ilki; iki hegzagonun birleştiği (6-6) bağları bir hegzagonla bir pentagonun birleştiği (5-6) bağlarından daha kısadır. Diğer bir özelliği ise C_{60} ' ta bütün pentagonlar hegzagonlar ile çevrilmiştir ve bu

nedenle izole olmuş pentagon kuralına (IPR) uyar. IPR iki pentagon halkanın birbirlerine asla değmemesi gerekir [34].

2.4.2. Fullerenin Fiziksel Özellikleri

Kimyasal olarak fullerenleri modifiye etmek için, bunların çözeltilerde bulunmaları gerekir. C_{60} ve C_{70} birçok organik çözücünde çözünür [38]. Fullerenlerin çaplarının artması ile çözünürlükleri azalır. Fullerenler aseton, alkol ve eterde hemen hemen hiç çözünmemektedirler ve çözünürlükleri mg/ml olarak ifade edilmektedir. C_{70} ' in bu çözücülerde çözünürlüğü, C_{60} ' a göre % 50 daha azdır. Fulleren türevleri ise, saf C_{60} ve C_{70} ' e göre daha fazla çözünürlüğe sahiptirler.

Fullerenleri kimyasal olarak modifiye edebilmek için, çözeltilerde çözünebilmeleri gerekmektedir. C_{60} ve C_{70} birçok organik çözücünde çözünürler [38]. Fakat aseton, alkol ve eter de çok az çözünürler. Tablo 2.1' de C_{60} ' in çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlük kapasiteleri verilmiştir [39].

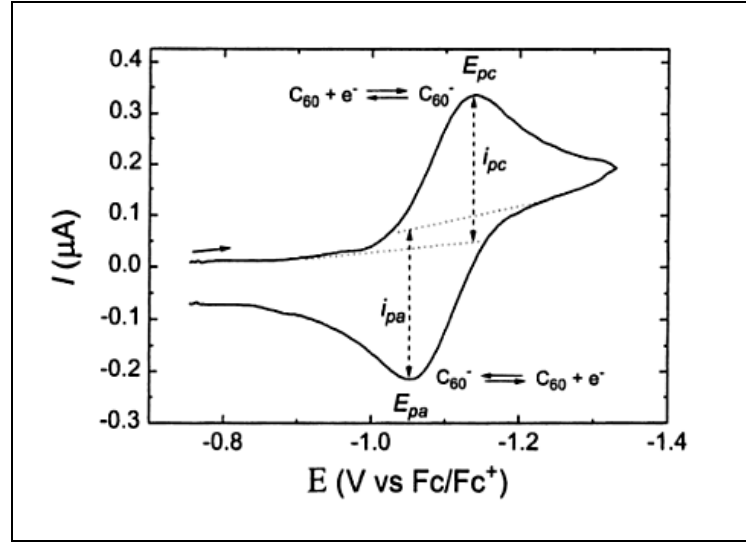
Tablo 2.1: Fullerenin çeşitli organik solventlerdeki çözünürlük kapasiteleri.

Çözücü	C_{60} (mg/L)
n-pentan	0.005
n-hekzan	0.043
Siklohekzan	0.036
n-dekan	0.071
Karbondisülfid	7.9
Diklorometan	0.26
Kloroform	0.16
Tetraklorometan	0.32
Tetrahidrofuran	0.000
Benzen	1.7
Toluen	2.8
Anisol	5.6
1,2 Diklorobenzen	2.7
Aseton	0.001

C_{60} sahip olduğu enerji, elektron transfer süreci ve kimyasal reaksiyonlara karşı olan duyarlılığı sebebiyle elektrokimyada oldukça dikkat çekmektedir. [40]. C_{60} keşfi; elmas, grafit, amorf karbon gibi karbon allotroplarında yayılıp gelişmesine

sebebi olmuştur. C_{60} ; MRI konsantrasyon ajanı, X-ray görüntüleme konsantrasyon ajanı, fotodinamik tedavi, ilaç ve gen iletiminde kullanılmaktadır.

C_{60} 'ın elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ile yapılmaktadır. Şekil 2.15'te C_{60} molekülüne ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri görülmektedir [41]. Yaklaşık -1V'da yükseltgenme, -1.2 V'da indirgenme meydana gelmektedir.



Şekil 2.15: C_{60} molekülünün CV ölçümü.

2.5. Kromizm

Kromizm; sıcaklık, çözücü, pH gibi çeşitli etkenlerle renkte oluşan tersinir değişiktir [42]. Çevresel etmenlere bağlı olarak birçok kromizm çeşidi bulunmaktadır (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: Kromizm türleri ve etkileyen dış faktörler.

Kromizm Tipi	Dış Faktörler
Fotokromizm	Işık
Termokromizm	Isı
İyonokromizm	İyon
Halokromizm	pH
Piezekromizm	Basınç
Elektrokromizm	Elektriksel akım

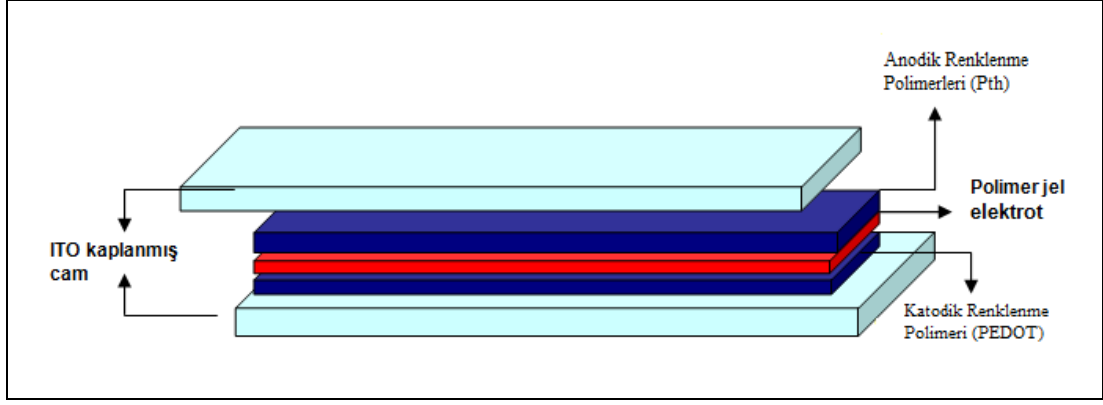
2.6. Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromizm; optiksel özelliklerdeki tersinir değişikliklere denir ve elektrokimyasal olarak meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme durumlarında ortaya çıkar. Elektrokromik malzemeler bu indirgenme ve yükseltgenme durumlarında tersinir olarak renk değiştiren materyallerdir.

Elektrokromik materyaller, düşük voltaj altında redoks reaksiyonları yardımıyla belirli bir dalga boyunda tersinir olarak ışık absorblama özelliklerini değiştirirler [43]. Elektrokromik cihazların (ECD) uygulama alanları, son yıllarda özellikle otomobillerin dikiz aynalarında ve akıllı pencerelerde oldukça artmaya başlamıştır. ECD farklı bileşimler ve teknolojilere sahiptir, fakat bunların çoğu inorganik materyallere dayanır (Örneğin; WO_3 (elektrokromik ince film)).

ECD ilk olarak iridium oksit (IrO_2), tungsten trioksit (WO_3) gibi inorganik malzemelerle çalışılmaya başlanmıştır. Fakat inorganik malzemelerle yapılan cihaz tasarımının zor üretimi, yüksek maliyeti, yüzeylere yüksek vakum altında uygulanması, yavaş yanıt süresi gibi dezavantajları vardır [44], [45]. Uygulamalar katı halde bulunan organik malzemelerle, organik malzemelerle veya organik, inorganik bazlı sistemlerle de üretilebilirler [46]. Günümüzde iletken polimerler inorganik bileşenlerden daha yaygın hale gelmektedir. İletken polimerlerin kullanılmaya başlanmasının başlıca sebepleri inorganik bileşenlere göre, HOMO-LUMO band aralığı, hızlı anahtarlanma süreci, yüksek kararlılık, optik hafıza ve kolay işleme özelliklerine sahip olmalarıdır. ECD de yüksek kararlılık, hızlı yanıt zamanı, verimli renk değişimi, optik hafıza, optik karşıtlık, tek renklilik gibi özelliklerin bulunması ticari uygulamaları için önemlidir.

Elektrokromik sistemde elektrokromik elektrot ve karşıt elektrot, aralarında ise jel veya sıvı halde elektrolit bulunmaktadır. Renk değişimi bu iki elektrot arasında uygulanan potansiyel değişimi ile sağlanmaktadır [47].



Şekil 2.16: ECD' nin Genel Yapısı.

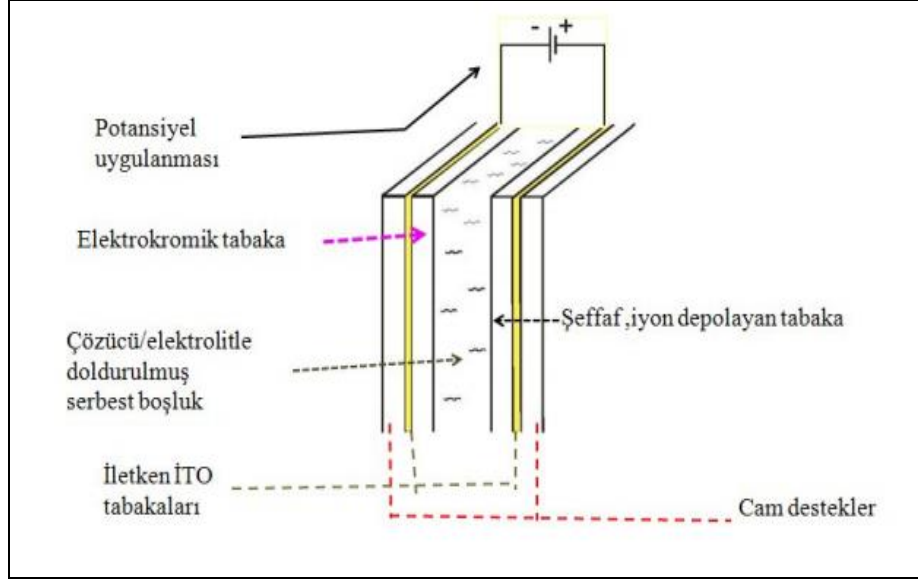
Şekil 2.14' te ECD' nin genel yapısını gösteren genel gösterim verilmiştir. ECD' ler toplam beş tabakadan oluşmaktadırlar [48]. Bunlar: ITO/anodik renklenme maddesi/polimer jel elektrot/katodik renklenme maddesi/ITO şeklindedir. Cihazın çalışmasında her tabakanın ayrı bir önemi vardır ve bu konularla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Çalışmaların çoğunluğu renklendirici maddelerle ve farklı renkler elde etmeyle ilgilidir. Diğer yandan jel elektrolit tabakanın da önemi büyüktür. Bu tabakada iyonik iletkenliği sağlamak amacıyla genellikle lityum tuzları kullanılırken, katı bir elektrolit elde edebilmek için de polimer matriksler kullanılır. Matriks olarak çoğunlukla PMMA, poli(vinilklorür) (PVA), poli(etilenoksit) (PEO) ve poli(akrilo nitril) (PAN) gibi polimerler kullanılır. Ayrıca polimerleri çözebilmek için çözücü ve jelleşmeyi sağlamak için de propilenkarbonat (PC) gibi maddeler kullanılır [43].

ECD ışığın geçişi, absorpsiyonu ya da yansımaları düzenini değiştirmek amacıyla yapılandırılırlar. Bu, cihazda materyallere elektrik alanı uygulanmasıyla yapılır. İki tip ECD' den söz edilebilir. Bu cihazlar; absorptif/geçirgen ve absorptif/yansıtıcı cihazlardır [49].

2.6.1. Absorptif/Geçirgen Cihazlar

Bir absorpsiyon/geçiş tipi elektrokromik cihaz elektrokromik materyalin renkli (absorptif) ve geçirgen hali arasında şeffaf iletken substratta tersinir değişmesiyle çalışmaktadır (Şekil 2.15). Bu cihazda yüksek kontrast değerleri elde etmek için şeffaf elektrotlarda (örneğin ITO/cam, ITO/PET ya da PEDOT-PSS/PET) biriktirilmiş tamamlayıcı ve iyon geçişine izin veren elektrolitle (vizkoz jel ya da katı) ayrılmış iki polimer, katodik olarak renklenmiş polimer ve anodik olarak

renklenen polimer kullanılmaktadır. İletken İTO tabakaları arasında potansiyel uygulandığı zaman iyon depolayan tabakadan iyonlar elektrolite geçerler. Daha sonra bu iyonlar elektrokromik tabakaya difüzlenir ve burada yükseltgenme/indirgenmeye bağlı olarak renk değişimi meydana gelir [50].



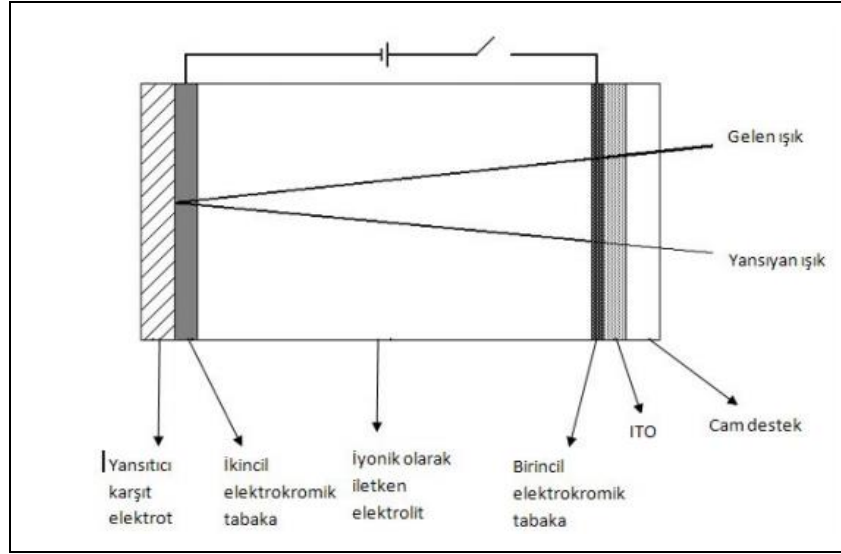
Şekil 2.17: Absorptif/Geçirgen Cihazlar.

2.6.2. Absorptif/Yansıtıcı Cihazlar

Yansıtıcı tip cihazlarda elektrot ya da yansıtıcı karşıt elektrot üzerine elektrokromik materyal kaplanır (Şekil 2.16). En önemli tasarım elektrot jel ile üzerinde ikincil elektrokromik tabakaya sahip yansıtıcı karşıt elektrot üstüne yerleştirilmiş İTO camdaki birincil elektrokromik materyalin ince bir filmidir. Bu cihazda platin ya da rodyum katkılı bir materyalden yansıyan ışığın absorpsiyonu kullanılır. ECD' lerin pratik uygulamaları elektronik cihazların göstergeleri, akıllı pencereler, arabalardaki arka görüş (dikiz) aynaları, koruma gözlükleri vb.' dir. Bu teknoloji şu andaki hali ile reklam panolarında ve saniyenin onda birinin (0.1 saniye) üzerindeki bir sürede renk değişimine ihtiyaç duyulan bütün göstergelerde kullanılabilir. Duvarları bu malzeme ile kaplanmış odanın veya herhangi bir mobilyanın rengi küçük voltaj değişiklikleri ile renkten renge sokulabilir.

Pi-pi geçişleri, bandlar arası boşluk sayesinde rengi belirler. Bu sebeple de; bant kontrolü çift polimer esaslı elektrokromik cihazlar için oldukça önemlidir. Switching işlemi sırasında yüksek kontrast elde etmek için, düşük band aralığında

(katodikli renklenen) polimer, yüksek band aralıklı (anodikli renklenen) polimerle eşleştirilir [50].



Şekil 2.18: Absorptif/Yansıtıcı Cihazlar.

2.6.3. Elektro-kromik Cihaz Uygulamalarında Kullanılan Genel Parametreler

- Konstrat Oranı (Contrast Ratio)

Optik kontrast elektro-kromizm için önemli bir parametredir. Elektro-kromik cihazlarda renk değişim yoğunluğunu kantitatif olarak ölçmede kullanılmaktadır. Optik kontrast; belirli bir dalga boyuna veya genel beyaz ışığa bağlıdır.

- Yazma-silme Verimliliği (Write-Erase)

Elektro bleach (ağartıcı) sonucu oluşan renklenmenin değişim yüzdesi olarak adlandırılır.

- Anahtarlanma Süresi (Switching Time)

Elektro-kromik cihazlar için en önemli karakteristik özelliktir. İki renk değişimi arasındaki cevap süresini verir.

- Yaşam Ömrü (Cycling Life)

Elektrokromik cihazın renk değişimi ve elektro bleach durumu, fiziksel veya kimyasal durumu sonuçlarına göre cihazın bozulma süresidir.

- Kararlılık (Stability)

Elektrokromik cihazlarda gerçekleşen çoklu redoks anahtarlanmalarında kullanılan materyallerin ömürlerini, kararlılıklarını verir. Farklı voltaj ve çevresel etkilerle cihaz materyallerinin bozunmasını gösteren terimdir. Elektrokromik malzemeler, elektrik potansiyeli yardımıyla belirli bir dalga boyunda, dönüşümlü olarak ışık absorpsiyon özelliğini değiştirebilen malzemelerdir.

Konjuge organik polimerlerde, elektrokromik malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Bu polimerlerin en önemli özellikleri elektronik iletkenliğe sahip olmalarıdır. Bunlardan en yaygın olanlarına örnek olarak PTh, PPy ve PANI verilebilir [43].

2.6.4. Elektrokromik Materyaller

Elektrokromik materyaller (EC) elektrokromik cihazlarda kullanılabilen malzemelerdir. Bu malzemeler; elektrik potansiyeli ile belirli bir dalga boyunda redoks reaksiyonlarıyla tersinir olarak renk değiştirebilen malzemelerdir.

2.6.4.1. Elektrokromik Uygulamalarda Kullanılan Konjuge Organik Polimerler

Son yıllarda elektrokromik cihazlarda konjuge polimerlerin uygulamaları üzerinde araştırmalar devam etmektedir. Polimer zincir boyunca π elektronlarının delokalizasyonları konjuge polimerler üzerinde çalışmalar yapılmasının başlıca sebeplerinden biridir. Ayrıca en önemli özellikleri de elektronik iletken malzemelerdir. Bu özellikleri ile de şarj edilebilen cihazlarda, bataryalarda, elektrokromik cihazlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Elektrokromik materyal olarak kullanılan konjuge polimerlere PTh, PPy ve PANI verilebilir. Konjuge polimerler metal oksitlerle kıyaslandıklarına, daha düşük potansiyel ile daha fazla renk etkisi sunabilmektedirler. π konjuge polimerler, redoks

reaksiyonları ile uyarılırlar ve renk değişimi için p-doping sistemi gerekmektedir. Yükseltgenme sırasında polimerler, çalışan anyonları ile yükü dengelemek ve delokalize olan Π elektronları düzenlemek için p-doplama olurlar. P-doplamanın indirgenme sırasında bant yapısı eski orijinal haline geri döner. Bunlara göre redoks anahtarlanma yeni optiksel absorpsiyon bantları verir ve bu bant elektron ve iyonlar tarafından kullanılır. Böylelikle, konjuge polimerlerin elektrokromik özellikleri polimerin elektronik ve iyonik iletkenlik özellikleri ile oldukça etkilenmekte olduğu görülür.

2.6.4.2. Elektrokromik Cihaz Uygulamalarında Polimer Elektrolitler

Elektrotlar arasında iyonik iletkenlik, iki elektrot arasında bulunan sıvı, jel veya katı formatla gerçekleşir. En doğru elektrolit seçimi fiziksel ve kimyasal yapısı incelenerek seçilmesiyle gerçekleşir. Kimyasal olarak seçilen elektrolit, elektrotlar ve elektronik şarj akımı arasında iyonik iletimi sağlar. Elektrolitler iki elektrodu birbirinden ayırırlar ve bu iki elektrolit arasında direkt elektronik kontağı engelleyip, iyonik değişim olmasını sağlar. Elektrolitler, iyonlarını sağlayacak şekilde bir veya birkaç solvent ve tuzlardan oluşurlar. Elektrokromik cihazlarda kullanılan farklı tipte elektrolitler bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak; sıvı elektrolitler, seramik elektrolitler, katı inorganik elektrolitler ve polimer elektrolitler olarak verilebilir.

2.6.4.3. Polimer Elektrolitler

Polimer elektrolitler, nötral bir polimer matrisi içinde bulunan dağınık tuz iyonlarından oluşurlar. Bu iyonların hareketi, polimer zinciri ve iyon iletim bandı arasında gerçekleşir. Matrisine göre, iyi mekaniksel dayanıklılık, iyi elektronik iletkenlik, iyi esneklik ve işlenebilirlik özellik gösterirler. Bu özellikleri elde edebilmek için polimerik matris seçimi çok önemlidir. Polimer elektrolitlerde; katı polimer elektrolitler, polimer jel elektrolitler, polielektrotlar ve kompozit polimer elektrolitler olmak üzere dört farklı kategoride incelenmektedirler.

Katı polimer elektrolitler; solvent olmayan ortamda, tuz iyonlarının polar polimer matris içerisinde çözünerek oluşturulduğu iyonik iletken yapılardır.

Polimer jel elektrolitler; polimer matrisini solvent ve plastikleştiricinin yoğun bulunduğu ortamda oluşturarak elde edilen ve polimerin ana yapısından oluşan kararlı jellerdir. Plastikleştiriciler jelde fiziksel katkı sağlamak, ana polimerin katılaşmasını engellemek için kullanılmaktadırlar. Jel elektrolit olarak kullanılan malzemelere; PEO, PAN ve PMMA gibi polimerler örnek verilebilir.

Polielektrolitler; iyonize yük taşıyan polimerlerdir ve diğer elektrolit yapılarında doplama kısımları polimer yapısında bulunan kovalent bağlardan oluştuğundan dolayı onlara göre farklıdırlar.

Kompozit polimer elektrolitler; polimer jel elektrolitlere metal veya inorganik materyaller eklenerek oluşan yapılarıdır.

2.6.4.4. PMMA Esaslı Polimer Elektrolitler

Elektrokromik cihazlar, elektrokromik ince tabakadan iyon verilen polimer elektrolitlerden oluşurlar. En çok kullanılan polimer elektrolitlere; PEO, polietilen glikol (PEG), PEO, PVA, PAN, PMMA ve poli(etil metakrilat) (PMEA) verilebilir. PMMA, metil metakrilat monomerinin sentetik amorf polimeridir. Güçlü termoplastik, yüksek şeffaflık ve cama göre darbelere daha dayanıklı özelliklere sahiptir.

PMMA, esnek zincir yapısı sonuçlarıyla, yüksek iyonik iletkenlikte amorf faz oluşturur. Şeffaflığı, çevre etmenlerine karşı dayanıklılığı, farklı solventlerdeki çözünürlüğü polimerin oldukça dikkat çekmesini sağlamıştır [43].

Bunun dışında, asitlere karşı dayanıklılığı iyi, solventlere karşı dayanıklılığı zayıftır ve bu özellikleri solventlerde her koşulda çözünebileceğini göstermektedir. Yüzey direnci diğer polimerlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. İnorganik tuzlara ve lityum elektrotlara karşı da yüksek afinite göstermektedirler. PMMA'nın yüksek iyonik iletkenliği jel formatında olur ve buda elektrokromik cihazlarda oldukça sık kullanılan bir polimer olmasını sağlamıştır. Bununla beraber PMMA'nın yapısında bulunan oksijen atomlarının elektron çiftleri jelde bulunan lityum iyonları ile koordine olduğu düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metil metakrilat (MMA, Sigma-Aldrich, 99% stab.) monomeri inhibitörden uzaklaştırmak için alimüna kolandan geçirildi ve argon atmosferinde saklandı. Metakrilolil klorür ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$, $\geq 97\%$), 3-Brom-1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}$, 97%) ve hidrokinon ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, 99%,) Alfa Aesar; etinilferrosen (97%), sodyum azit (NaN_3 , 99.5%), N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA, 99%) Sigma-Aldrich; bakır(I) bromür (CuBr , 98 %) Fluka'dan alındı ve hiçbir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Organik solventler aseton ($>99.5\%$), metanol (99.8%), dietileter ($\geq 99\%$), diklorometan (DCM, 99.8%) Sigma-Aldrich markadır ve saflaştırma yapılmadan kullanıldılar. Tetrahidrofuran (THF, Merck, 99.8%), Na-K alaşımı üzerinde reflakte edilerek kurutuldu ve argon atmosferi altında damıtıldı. Trietilamin (TEA, Alfa Aesar, $\geq 99\%$), CaH_2 ile kurutuldu ve içerisinde 3 Å molecular sieves ile saklandı. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) metanolde yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Elektrokromik cihaz uygulamaları için, boron florit-etil eter (BFEE) (Aldrich), asetonitril (Merck), tiyofen (Th) (Aldrich), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), propilen karbonat (PC), tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBAFB), metilmetakrilat(Aldrich), indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) sentezlenen monomer ve polimerlerin FT-IR spektrumları için Perkin Elmer BX FTIR-ATR infrared spektrometresi kullanılarak $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasında ölçüm yapıldı. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektra spektrumları (Varian) oda sıcaklığında, CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 500 MHz NMR spektrometresinde alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) Agilent 1100 cihazı ile yapıldı. Cihazda, Agilent 1100 RI dedektörü, ultrastyrigel kolon (HR serisi 5, 3, 2 dar delikli), kolon yürütücüsü olarak THF, iç standart olarak toluen (0,3 ml/dk, 23°C) kullanıldı. Moleküler ağırlık hesaplaması için, tek dağılımlı bilinen molekül ağırlığına sahip polistiren (PS) standardı kullanıldı. Diferansiyel taramalı kolorimetri cihazı (DSC), DSC 4000 (Perkin Elmer) modeldir ve azot gazı altında 10 ml/dk akışla polimerin kaynama ve kristallenme noktası sıcaklığını

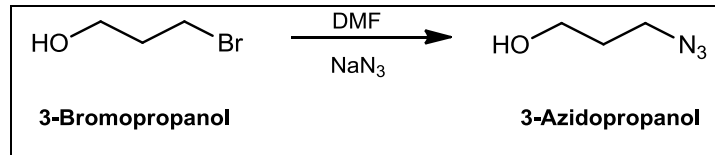
belirler. Örnekler ilk olarak; 25 °C' den 250 °C' ye 10 °C/dk artışlarla ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 dakika tutulur. Daha sonra oda sıcaklığına 10 °C/dk' lık oranlarla soğutulur. Son olarakta ikinci kez; 25 °C' den 250 °C' ye 10 °C/dk artışlarla tekrar ısıtılır. Termogravimetrik analiz (TGA) (TGA/SDTA 851 (Mettler Toledo)) argon gazı akışı altında, oda sıcaklığından 10°C/dk' lık artışlarla 900 °C' ye ısıtılır. UV-VIS ölçümleri Shimadzu 2110 PC UV-Vis cihazı ile ölçüldü. Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltomogramları alınarak incelendi. Elektrokimyasal düzenek, üçlü elektrot sistemi, cam reaksiyon hücresi ve bir potansiyostattan oluşmaktadır. Çalışmada camsı karbon çalışan elektrot (3 mm çapında ve daireseldir) gümüş /gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotu ve platin karşıt elektrotu kullanıldı. CHI instruments firmasına ait CHI842AB kod numaralı "electrochemical analyzer" cihazı ile çalışıldı.

4. DENEYSEL KISIM

Yan grubunda Fc ve C₆₀ grupları içeren kopolimerler aşağıdaki gibi hazırlandı: İlk olarak; 3-bromo propanol, NaN₃ ile azitlenerek, 3-azido propanol sentezlendi. İkinci aşamada; metakriloil klorit ile 3-azido propanolün esterifikasyon reaksiyonu ile yan grubunda azit olan 3-Azido propil metakrilat (AzPMA) monomeri elde edildi. Daha sonra; AzPMA ile MMA monomerlerinin farklı kompozisyonlarda kopolimerleri hazırlandı. En son aşamada; kopolimerler, Fc ve C₆₀ grupları ile modifiye edilerek fonksiyonlandırıldı. Kopolimerler, ECD uygulamalarında jel elektrolit malzeme olarak kullanıldı.

4.1. 3-Azidopropanol Molekülünün Sentezi

3-azidopropanol (20 g, 143.89 mmol) ve sodyum azit bir balon içerisinde karıştırıldı. Daha sonra 240 ml aseton, 40 ml su eklendi ve karışımın tamamen çözünmesi sağlandı. Reaksiyon gece boyunca reflakte edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra aseton düşük basınç altında evapore edildi ve 50 ml su eklendi. Dietileter (3 x 50 ml) ile olacak şekilde ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ekstrakt MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücü ortamdan uzaklaştırıldı (Şekil 4.1).

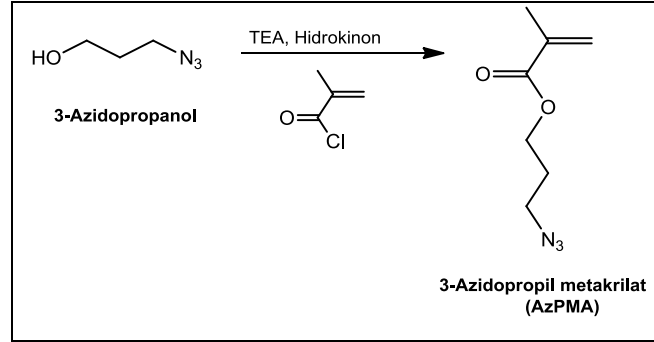


Şekil 4.1: 3-Azidopropanol molekülünün sentez reaksiyonu.

4.2. 3-Azidopropanol Metakrilat (AzPMA) Monomerinin Sentezi

3-azidopropanol (7.15 ml, 77.48 mmol), hidrokinon (100 mg, 0.9 mmol) ve Et₃N (14.4 ml) bir balon içerisinde buz banyosunda ve argon atmosferi altında karıştırıldı. Damlatma hunisine metakriloil klorür (51.66 mmol, 5 ml) ve THF (20 ml) koyuldu ve balondaki karışıma yavaş yavaş ilave edildi. Bir saat boyunca buz banyosunda karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında karıştırmaya bırakıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışım üzerine 100 ml

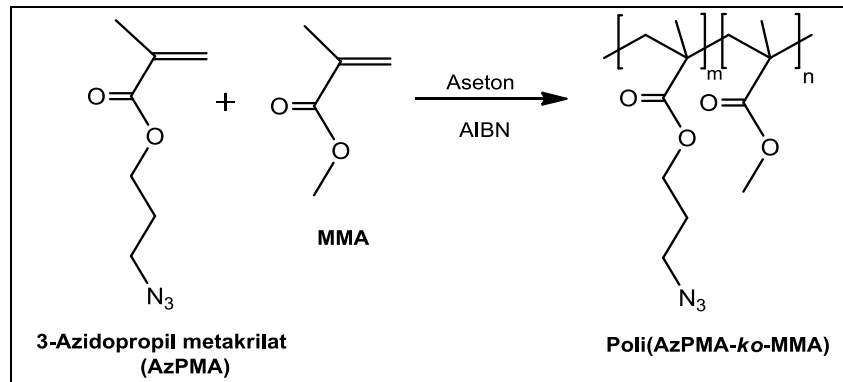
metilen klorit eklendi ve sulu hidroklorik asit çözeltisi ile (1/10 v/v, 2x100 ml) ekstraksiyon yapıldı. Daha sonra su (2x100 ml) ile daha sonra ağırlıkça 10% lik NaOH çözeltisi (2x100 ml) ile ve son olarak tekrar su (2x100 ml) ile ekstraksiyon edildi. Elde edilen ekstrakt sodyum sülfat üzerinden geçirilerek kurutuldu ve düşük vakum altında konsantre edildi. Elde edilen monomer kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve saflaştırılan monomer içine hidrokinon eklenerek saklandı (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: AzPMA monomerinin sentez reaksiyonu.

4.3. Poli(AzPMA-*ko*-MMA) Kopolimerinin Sentezi

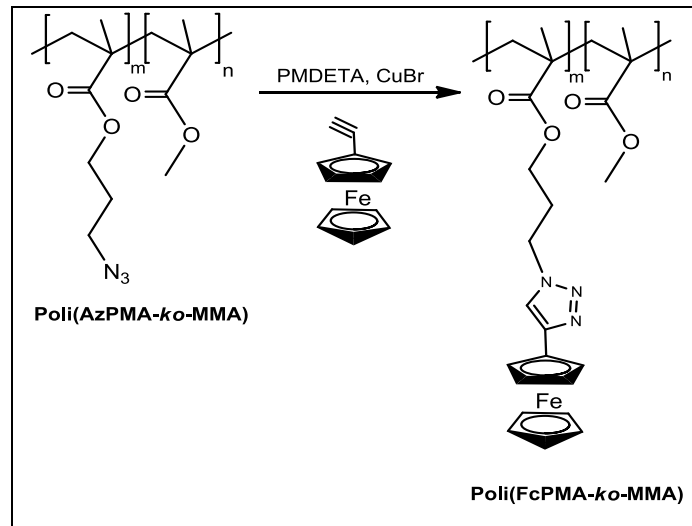
3-azidopropil metakrilat, MMA ve AIBN argon atmosferi altında, belirlenen farklı kompozisyonlarda sentezlemek üzere hazırlandı. Üzerine 5 ml aseton eklendi ve reaksiyon 60 °C' ye ayarlanmış yağ banyosunda 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra kopolimer DCM de çözülerek metanol içerisine çöktürüldü. Kopolimer kuruması için gece boyunca vakum desikatöründe bekletildi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Poli(AzPMA-*ko*-MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu.

4.4. Poli(FcPMA-*ko*-MMA) Kopolimerinin Sentezi

Farklı oranlarda sentezlenen kopolimerler, 45 °C' ye ayarlanmış yağ banyosunda susuz DMF içerisinde çözüldü. Daha sonra üzerine etinil ferrosen ilave edilip argon atmosferinde iyice karışması sağlandı. PMDETA, bakır (I) bromür eklenerek 10 dakika boyunca argon gazı altında tutuldu ve ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Daha sonra reaksiyon 45 °C' de 2 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücü yüksek vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı ve sentezlenen kopolimer DCM' de çözüldü, su ile ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ekstrakt MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evapore edildi ve polimer soğuk metanolde çöktürüldü. Vakum desikatöründe kurutuldu (Şekil4.4).



Şekil 4.4: Poli(FcPMA-*ko*-MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu.

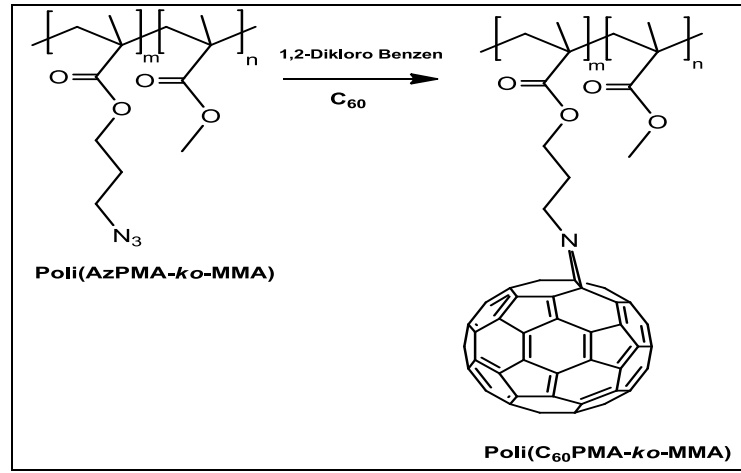
Tablo 4.1' de etinil ferrosen ile modifiye edilen kopolimerlerin mol sayıları ve mol oranları verilmiştir.

Tablo 4.1: Ferrosen içeren kopolimerlerin besleme oranları.

Kopolimer	Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) mol sayısı (x 10 ⁻⁵)	Etinil Ferrosen mol sayısı (x 10 ⁻⁴)	Mol oranı
Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-5	3.86	3.86	1:10
Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-10	3.74	7.47	1:20
Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-20	2.98	11.93	1:40
Poli(FcPMA- <i>ko</i> -MMA)-30	3.31	19.86	1:60

4.5. Poli (C₆₀PMA-*ko*-MMA) Kopolimerinin Sentezi

Farklı oranlarda sentezlenen kopolimerler, 1,2-diklorobenzende çözünüp damlatma hunisine koyuldu. Aynı zamanda farklı bir balon içerisinde C₆₀ da 1,2-diklorobenzen içinde çözüldü. Damlatma hunisi balon üzerine yerleştirildi. Argon atmosferi altında C₆₀ karışımına yavaş yavaş eklendi ve reaksiyon iki gün boyunca devam ettirildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen kopolimer THF içerisinde çözülüp metanol içerisinde çöktürüldü. Vakum desikatöründe kurutuldu.



Şekil 4.5: Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu.

Tablo 4.2' de C₆₀ ile modifiye edilen kopolimerlerin mol sayıları ve mol oranları verilmiştir.

Tablo 4.2: Fulleren içeren kopolimerlerin besleme oranları.

Kopolimer	Poli(AzPMA- <i>ko</i> -MMA) mol sayısı (x 10 ⁻⁵)	Fulleren mol sayısı (x 10 ⁻⁴)	Mol oranı
Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA)-1	3.97	1.98	1:5
Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA)-2	3.94	3.94	1:10
Poli(C ₆₀ PMA- <i>ko</i> -MMA)-3	3.91	5.87	1:15

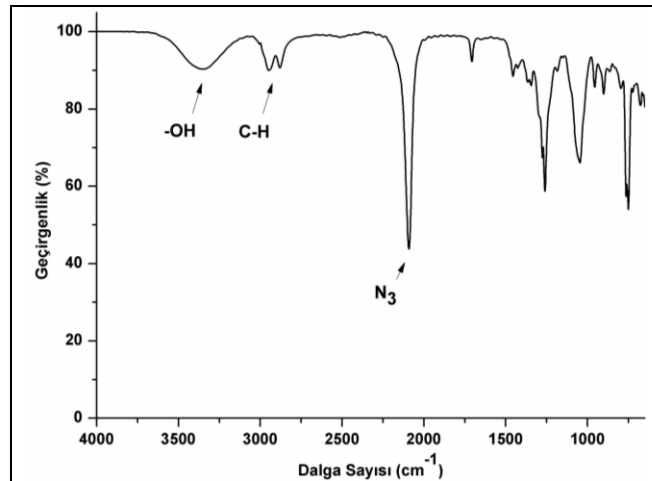
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Elektrokromik Cihaz Uygulamalarında Jel Elektrolit Malzeme Olarak Kullanılacak Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde elektrokromik cihaz uygulamalarında jel elektrolit malzeme olarak kullanılmak üzere sentezlenen ve yan gruplarında Fc ve C₆₀ içeren metil metakrilat tabanlı kopolimerler ve bu kopolimerlerin hazırlanması için gerekli 3-Azidopropil Metakrilat (AzPMA) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu incelendi.

5.2. 3-Azidopropanol Molekülünün Karakterizasyonu

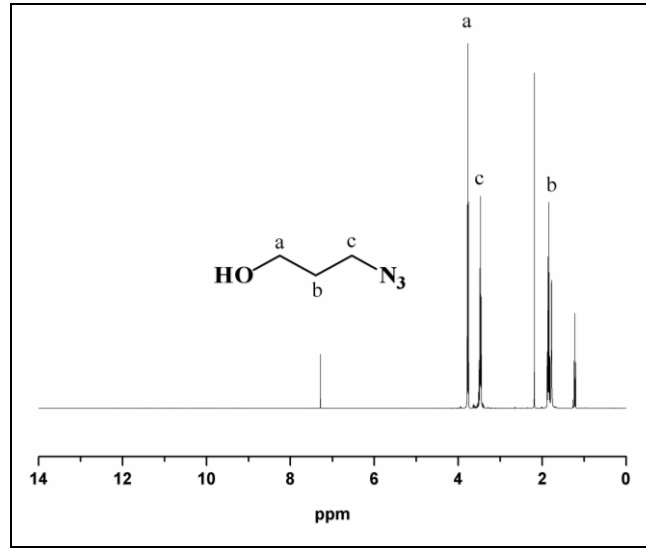
Sentezlenen 3-azidopropanol molekülünün yapısal karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile tayin edildi. FT-IR spektrumu Şekil 5.1’ de verilmiştir. Spektrumda 3300-3400 cm⁻¹, de gözlenen geniş pik (-OH) grubuna aittir. Alifatik C-H grubu 2900 cm⁻¹, de gözlemlenen frekanstır. 2100-2090 cm⁻¹ arasında gözlenen frekans -N₃ grubuna aittir ve azitleme reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.1: 3-Azido propanol molekülünün FT-IR spektrumu.

Şekil 5.2’ de 3-azido propanolün ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. 3.7-3.9 ppm arasında gözlemlenen pik (-OH) grubuna bağlı -CH₂ protonlarıdır. Diğer -CH₂ protonları 1.7-1.9 ppm arasında rezonansa uğramıştır. Azit grubuna bağlı -CH₂

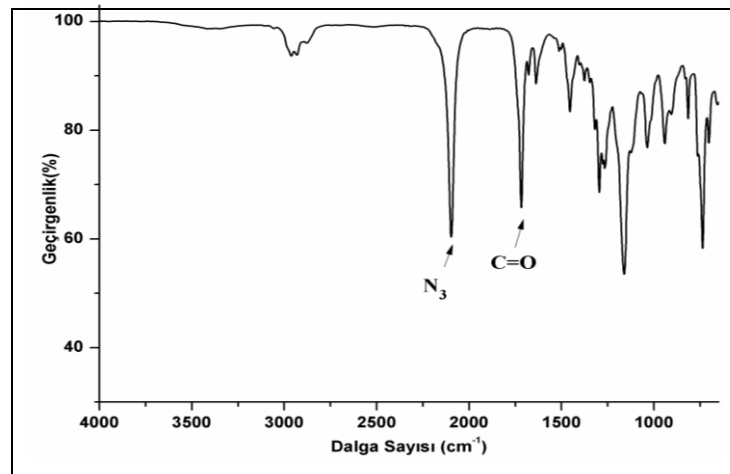
protonları ise 3.4-3.6 ppm arasındadır ve bu pikte gözlenen kimyasal kayma azitleme reaksiyonunun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.2: 3-azidopropanol molekülünün ¹H-NMR spektrumu.

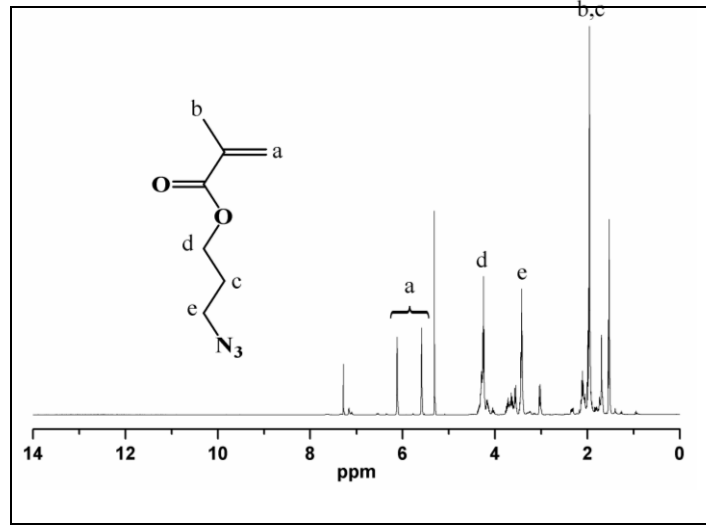
5.3. AzPMA Monomerinin Karakterizasyonu

AzPMA monomerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.3' te verilmiştir. Monomerin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3-azido propanole ait –OH grubu yer almaktadır. Ayrıca –C=O piki yaklaşık 1700 cm⁻¹' de ve azit grubu ise 2050-2100 cm⁻¹ arasında yer almaktadır.



Şekil 5.3: 3-AzPMA monomerinin FT-IR spektrumu.

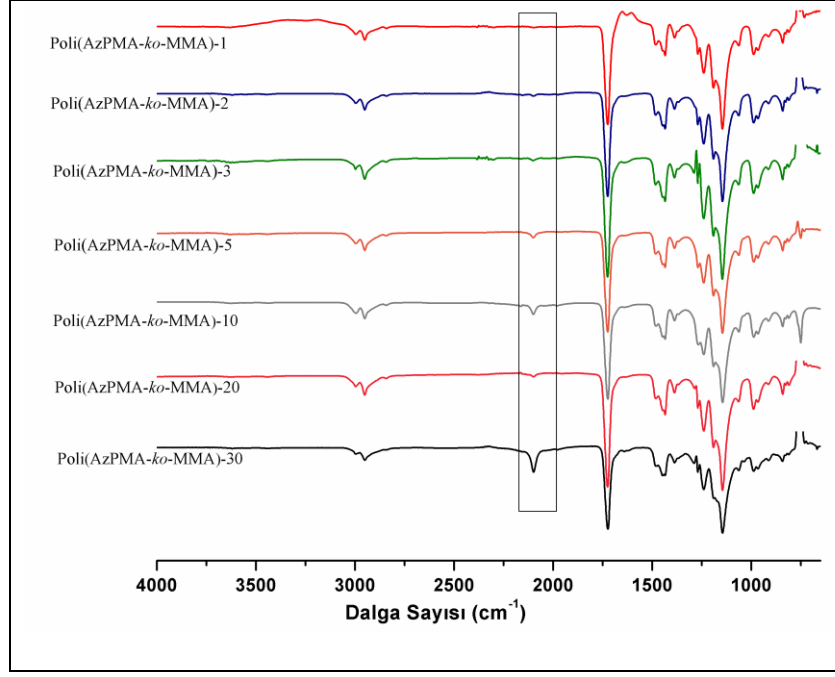
AzPMA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.4'te görülmektedir. Vinil grubuna ait (a) $-\text{CH}_2$ protonları 5.5-6.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. Vinil grubuna ait diğer $-\text{CH}_3$ (b) grubu ve azit grubuna bağlı ve karbona komşu $-\text{CH}_2$ protonları (c) 1.8-2 ppm arasında rezonansa uğramıştır. Ayrıca $-\text{CO}$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonları (d) azit grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonları ise (e) 3.2-3.3 ppm arasında görülmektedir. FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri AzPMA monomerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.4: 3-AzPMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5.4. Poli(AzPMA-*ko*-MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu

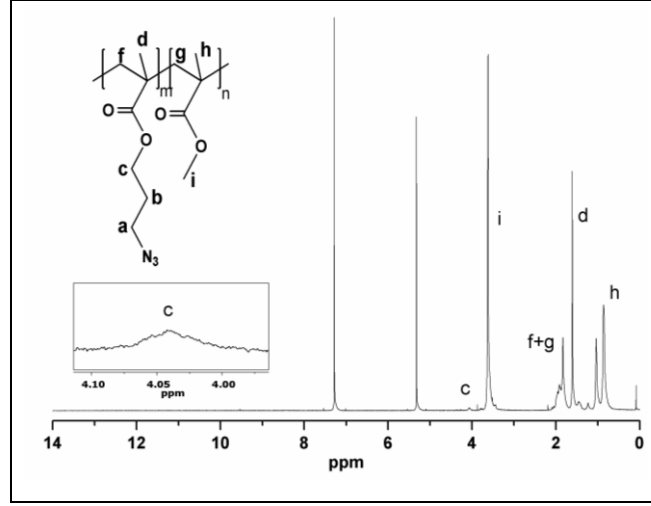
Kopolimerlerin kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi ve spektrumlar Şekil 5.5'te verildi. $-\text{N}_3$ grubuna ait gözlenen frekans 2090 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikin şiddeti kopolimer yapısında bulunan $-\text{N}_3$ miktarı ile artmaktadır. Ayrıca $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırası ile karbonil grubuna ($-\text{C}=\text{O}$) ve alifatik gruplarından ($-\text{C-H}$) kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.5: Poli(AzPMA-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

Kopolimerlerin yapısı aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile de incelendi. Şekil 5.6' da %5'lik kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. MMA monomerinde bulunan oksijene bağlı ($-\text{CH}_3$) grubu (i) 3.4-3.7 ppm arasında rezonansa uğramıştır. 1.7-2 ppm (f,g), 1.5-1.6 ppm (d) ve 0.8-0.9 ppm (h) arasında görülen pikler kopolimerin ana zincirinde ve ana zincire bağlı birimlerde bulunan metil gruplarına aittir. Kopolimerleşme olmadan önce monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.4) gözlenen vinil grubu ($=\text{CH}_2$) protonları, kopolimer $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde gözlenmemektedir. Ayrıca 4-4.1 ppm arasında gözlenen pik, kopolimerin AzPMA monomer biriminde bulunan ve oksijene bağlı ($-\text{CH}_2$) grubundan kaynaklanmaktadır.

AzPMA ve MMA monomerlerinden gelen sırası ile (c) ve (i) piklerinin integral değerleri ile hesaplandı ve kopolimerin kompozisyon hesabı yapıldı. AzPMA monomerinin kopolimerdeki kompozisyonu ve molekül ağırlıkları Tablo 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.6: Poli(AzPMA-ko-MMA)-5 kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan diğer kopolimerlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ekler kısmında yer almaktadır.

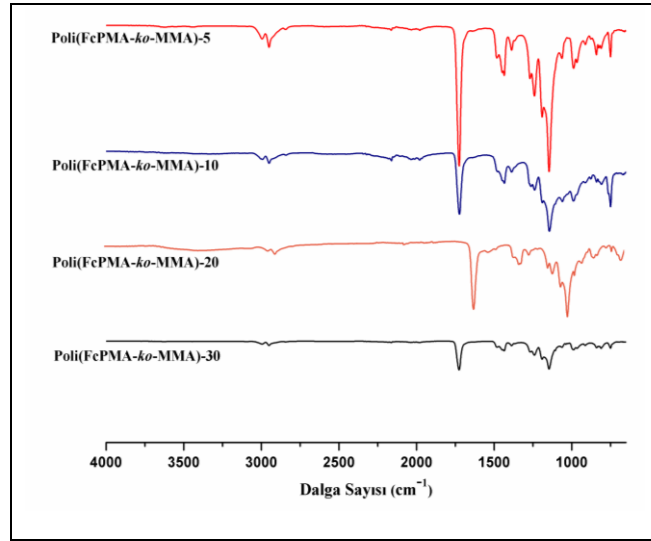
Tablo 5.1: Kopolimerlerin Yüzde Dönüşüm Oranları ve Molekül Ağırlıkları.

Kopolimerler	AzPMA nın Teorik Oranı (%)	AzPMA nın Dönüşüm Oranı (%)	M_n _{GPC}	M_w/M_n
Poli(AzPMA-ko-MMA)-1	1	0.68	49667	1.89
Poli(AzPMA-ko-MMA)-2	2	1.57	54620	2.14
Poli(AzPMA-ko-MMA)-3	3	2.04	51867	1.98
Poli(AzPMA-ko-MMA)-5	5	4.67	50595	2.3
Poli(AzPMA-ko-MMA)-10	10	7.65	127550	2.02
Poli(AzPMA-ko-MMA)-20	20	14.48	344870	2.83
Poli(AzPMA-ko-MMA)-30	30	23.73	35454	2.43

5.5. Poli(FcPMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

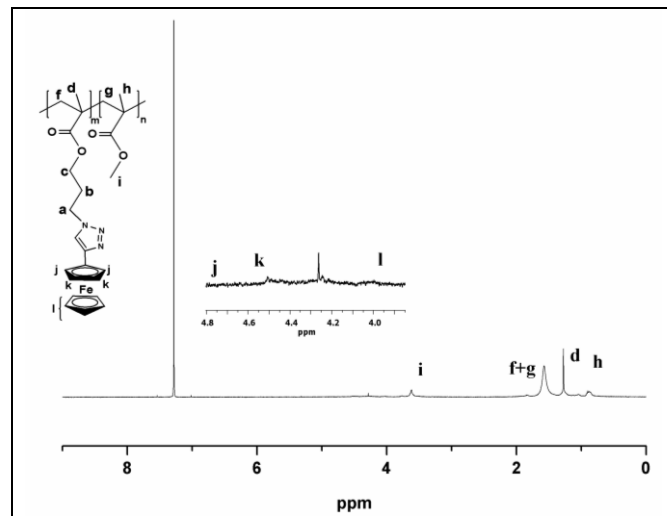
Yan grubunda Fc içeren kopolimerler FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Şekil 5.7 incelendiğinde klik reaksiyonu ile Poli(AzPMA-ko-MMA) kopolimerinin FT-IR spektrumunda bulunan $-\text{N}_3$ grubunun kaybolması reaksiyonun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. 1700 cm^{-1} de gözlemlenen frekans ($-\text{C}=\text{O}$)

ya aittir. Alifatik (-C-H) gruplarına ait pikler ise yaklaşık 1400 ve 2900 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 5.7: Poli(FcPMA-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 5.8' de yapısında %30 Fc içeren kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. 1.7-2 ppm (f,g), 1.5-1.6 ppm (d) ve 0.8-0.9 ppm (h) de görülen pikler kopolimerin ana zincirinde ve ana zincire bağlı birimlerinde yer alan (-CH₂) grubundan kaynaklanmaktadır. MMA'nın oksijene bağlı (-CH₃) grubu protonları (i) 3.5-3.7 ppm arasında ve Fc grubu protonları ise 4-4.1 (l), 4.4-4.6 (k), 4.7-4.8 (j) arasında rezonansa gelmişlerdir.

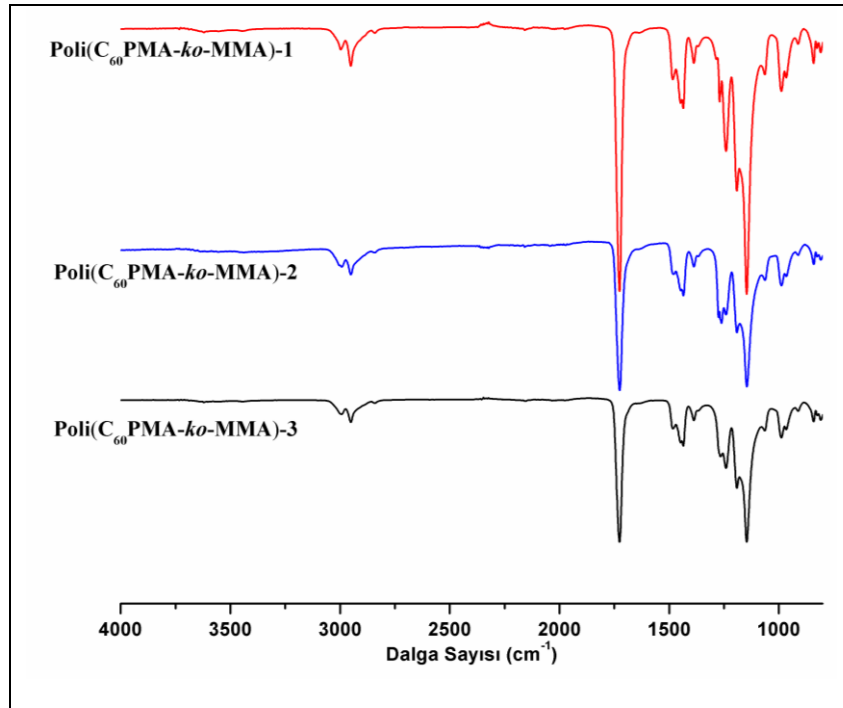


Şekil 5.8: Poli(FcPMA-ko-MMA)-30 kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Farklı kompozisyonlarda Fc içeren diğer kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ekler kısmında yer almaktadır.

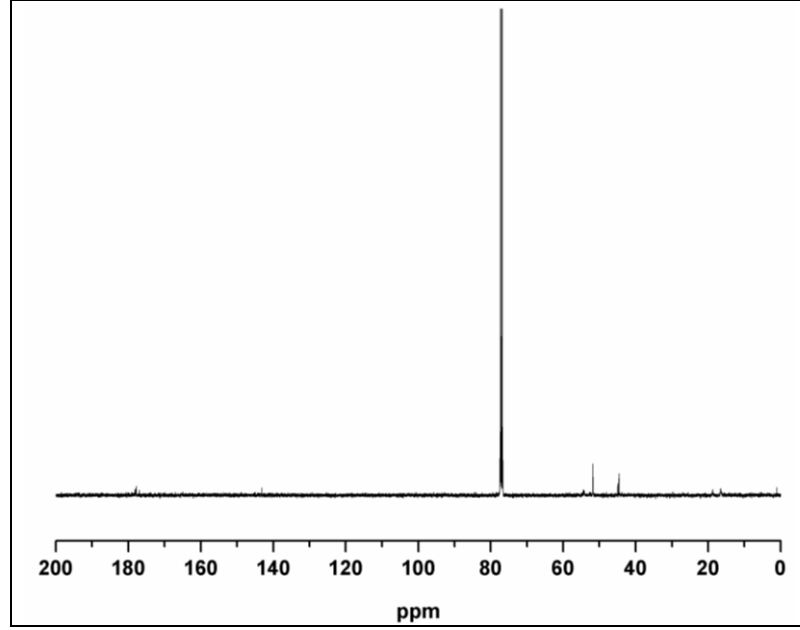
5.6. Poli(C_{60} PMA-*ko*-MMA) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Yan gruplarında C_{60} içeren kopolimerler FT-IR ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileri ile karakterize edildi. FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 5.9), C_{60} ile modifiye edilmeden önce görülen azit ($-\text{N}_3$) grubuna ait pikin kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.9: Poli(C_{60} PMA-*ko*-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

Poli(C_{60} PMA-*ko*-MMA)-2 kopolimerlerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, C_{60} 'daki sp^3 ve sp^2 hibritleşmiş karbon atomları sırasıyla yaklaşık 50-60 ppm ve 170-180 ppm' de rezonansa uğramıştır (Şekil 5.10).



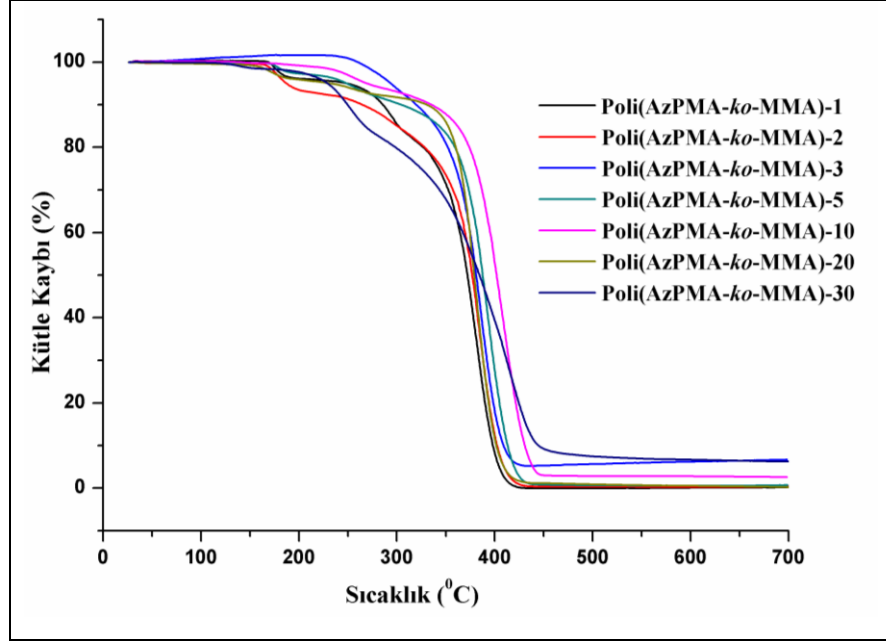
Şekil 5.10: Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA)-2 kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan C₆₀ içeren kopolimerlerin ¹³C-NMR spektrumları ekler kısmında yer almaktadır.

5.7. Kopolimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Kopolimerlerin sıcaklık değişimi ile yapılarında oluşan değişimler bize yapıları hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Isı ile kopolimerlerin yapısında birçok değişme meydana gelebilir. Termal analiz yöntemiyle polimerlerde ısı-kütle arasındaki ilişkisi incelenir. Termogram deneylerinde numuneler sabit sıcaklık artışıyla belli bir sıcaklığa kadar azot gazı ortamında ısıtılır ve ısıtma sırasında numunedeki yüzde kütle kaybı incelenir.

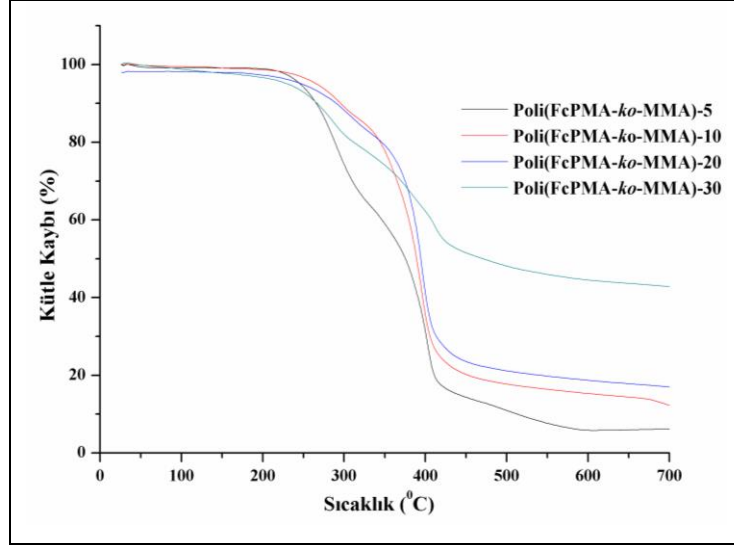
Poli(AzPMA-*ko*-MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları Şekil 5.11’ de görülmektedir. Kopolimerler oda sıcaklığından 700 °C’ ye kadar dakikada 10 °C’ lik artışlarla ısıtıldı. Termogramlar incelendiğinde AzPMA monomerinin azido propil metakrilat gruplarının kopolimer içerisindeki miktar yapısındaki miktarları arttıkça kopolimerlerin sıcaklığa karşı kararlılığının da arttığı görüldü. Kopolimerlerin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık 250 °C’ dir. Maksimum bozunma sıcaklıkları ise yaklaşık 400 °C civarındadır.



Şekil 5.11: Poli(AzPMA-ko-MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları.

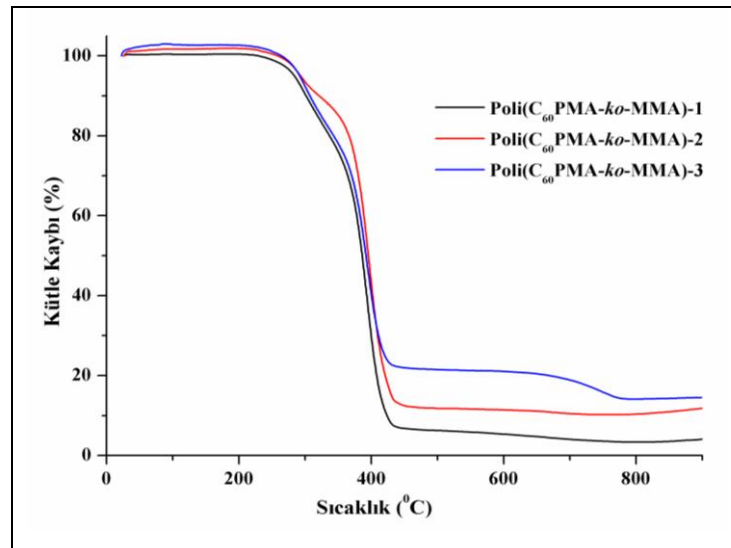
Poli(AzPMA-ko-MMA) kopolimerlerinin DSC termogramları ekler kısmında yer almaktadır. Poli(AzPMA-ko-MMA)-30 hariç diğer kopolimerlerin Tg değerleri yaklaşık 130 °C civarında gözlemlendi.

Şekil 5.12’ de Fc içeren kopolimerlerin TGA termogramları verilmiştir. Kopolimerler oda sıcaklığından 700 °C’ ye kadar dakikada 10 °C’ lik artışlarla ısıtıldı. Termogramlardan açıkça görüldüğü gibi yapıdaki Fc miktarı arttıkça kopolimerlerin sıcaklığa karşı kararlılığı da artmaktadır. Kopolimerlerin yaklaşık 250 °C’ de bozunmaya başladıkları görülmektedir. Maksimum bozunma sıcaklıkları ise 400 °C civarındadır. 700 °C’ de yapısında %5, 10, 20 ve 30 Fc içeren kopolimerlerin sırasıyla yaklaşık olarak % 6, 12, 17 ve 43’ ü bozunmadan kalmaktadır. Fc miktarı arttıkça kopolimerlerin termal kararlılığı yükselmektedir.



Şekil 5.12: Poli(FcPMA-ko-MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları.

C_{60} içeren kopolimerlerin TGA termogramları Şekil 5.13’ te verilmiştir. Kopolimerler oda sıcaklığından 900 °C’ ye kadar dakikada 10 °C’ lik artışlarla ısıtıldı. Grafik incelendiğinde kopolimerlerin yapısında C_{60} arttıkça kopolimerlerin sıcaklığa karşı kararlılığının da arttığı görülmektedir. Kopolimerlerin yaklaşık 300 °C’ de bozunmaya başladıkları gözlenmektedir. Maksimum bozunma sıcaklıkları ise 400 °C civarındadır. 900 °C’ de yapısında %1, 2 ve 3 C_{60} içeren kopolimerlerin sırası ile yaklaşık olarak % 4, 11 ve 14’ ü bozunmadan kalmaktadır. Fc içeren kopolimerlerde de olduğu gibi C_{60} miktarı arttıkça kopolimerlerin termal kararlılığı artmaktadır.



Şekil 5.13: Poli(C_{60} PMA-ko-MMA) kopolimerlerinin TGA termogramları.

6. YAN GRUPLARINDA Fc ve C₆₀ İÇEREN KOPOLİMERLERİN ELEKTROKROMİK CİHAZ UYGULAMALARINDA JEL ELEKTROLİT OLARAK KULLANILMASI

Bu bölümde, yan grubunda Fc ve C₆₀ içeren kopolimerlerin elektrokromik cihaz uygulamasında jel elektrolit malzeme olarak kullanılması incelenmiştir. Elektrokromik cihaz uygulamasında, ilk olarak anodik ve katodik olarak renklenen polimerik tabakalar (PTh ve PEDOT filimleri) hazırlandı. Daha sonra, sentezlenen kopolimerleri içeren jel elektrolit malzemeler tabakalar arasına yerleştirildi ve bu jel elektrolit malzemelerin ECD de anahtarlanma ve kararlılık üzerine etkinlikleri araştırıldı.

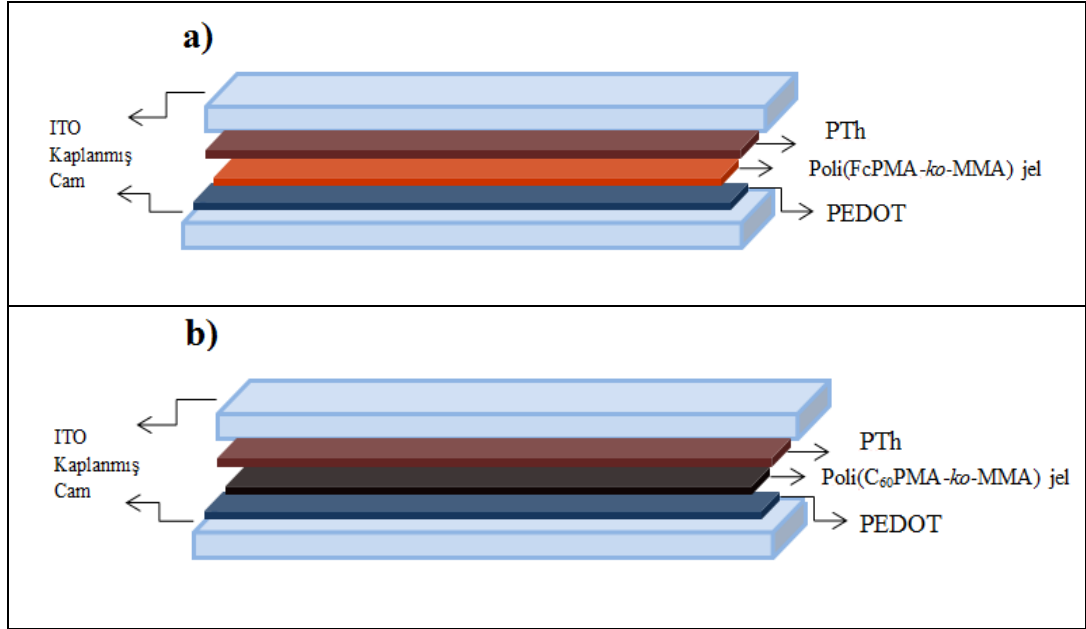
6.1. Elektrokromik Tabakaların Hazırlanışı (PTh ve PEDOT)

Elektrot hücresi, ITO ile kaplanmış cam çalışma elektrot, platin tel karşıt elektrot ve Ag/Ag⁺ referans elektrot (0.01 Mol) olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır. Referans elektrot, potansiyostatik metod ile Th ve EDOT monomerlerinin ITO kaplı cam elektroda elektro-kaplamaları için kullanılmaktadır. ITO kaplı cam elektrot yüzeyine PEDOT film kaplaması şu şekilde yapıldı; 20 ml asetonitril (0,1 M TBAFB/AN) içerisinde hazırlanan 10 mM EDOT çözeltisi (21.36 µl) ve 0.6585 g TBAFB, ITO yüzeyine 1.3 V' luk akım altında 8 saniye boyunca kaplandı (Ag/Ag⁺). ITO kaplı cam elektrot yüzeyine PTh film kaplaması aşağıdaki şekilde yapıldı; 20 ml BFEE içerisinde hazırlanan 10 mM Th çözeltisi (15 µl), 1.9 V akım altında 20 saniye süresince ITO yüzeyine Ag/Ag⁺ 'ya karşı kaplandı. BFEE çözücü ve destekleyici elektrot olarak kullanıldı.

6.2. Jel Elektrolit Hazırlanışı

ECD hazırlanışında, AN + PC + Poli(FcPMA-*ko*-MMA) + TBAFB ve AN + PC + Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA) + TBAFB olmak üzere iki farklı jel elektrolit karışımı kullanıldı. Kullanılan malzemeler 70:20:7:3 oranlarında tartıldı. İlk olarak TBAFB

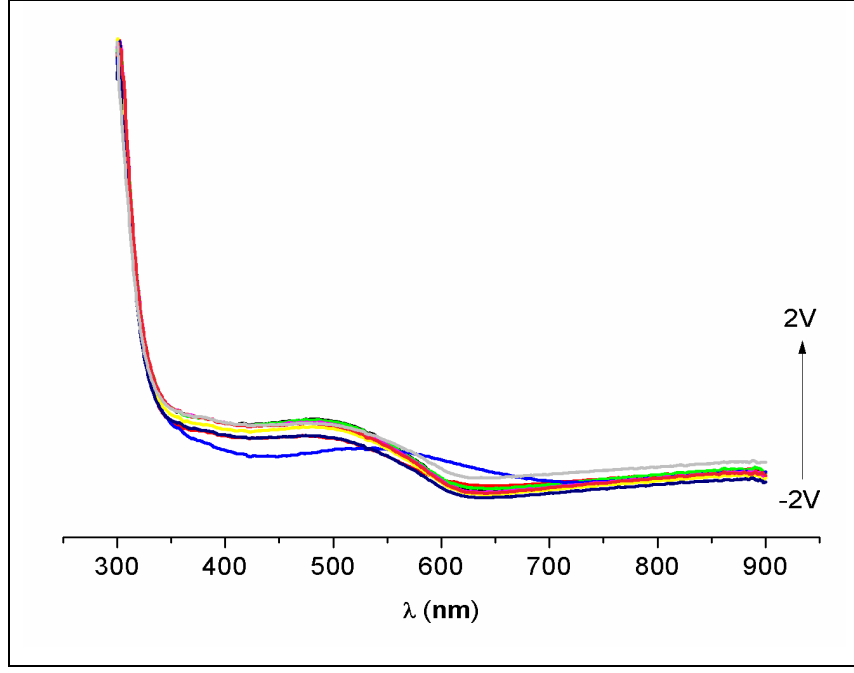
ve kopolimer asetonitril içerisinde ısıtılarak iyice çözüldü. Daha sonra üzerine plastikleştirici olarak PC eklendi. Karışım jel kıvamına gelinceye kadar karıştırıldı. Elektrokromik cihaz, ITO/PTh/Jel Elektrolit/PEDOT/ITO sistemine göre hazırlandı. PTh anodik ve PEDOT katodik renklenen tabakalardır (Şekil 6.1).



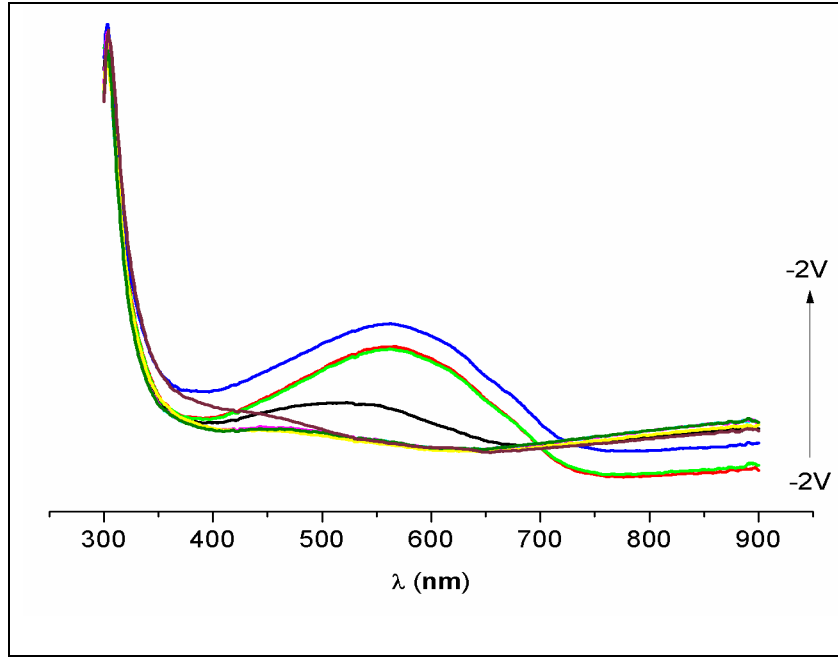
Şekil 6.1: ECD'lerin Şematik Gösterimi. a) Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA-ko-MMA) içeren ECD b) Jel elektrolit olarak Poli(C₆₀PMA-ko-MMA) içeren ECD.

6.3. Elektrokromik Cihazda Spektroelektrokimya Ölçümleri

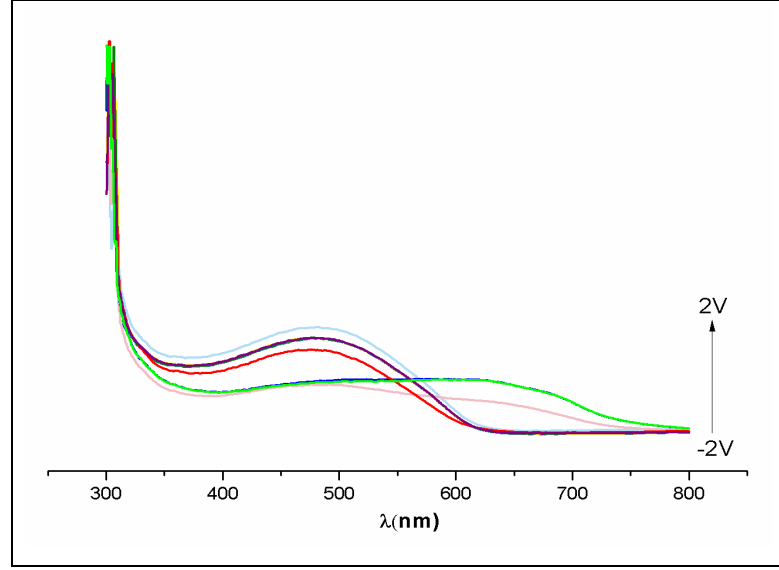
UV-Vis ölçümleri -2 V ile +2 V potansiyeli arasında, absorbansa karşı dalga boyu ölçümü alınarak gerçekleştirildi. Ölçümler alınırken anodik olarak renklenen tabaka PTh ve katodik olarak renklenen tabaka PEDOT polimerik filmlerdir. PTh nötr formunda kırmızı renklidir. PEDOT ise saydamdır. ECD de -2V potansiyeli altında PTh kırmızı renkte, PEDOT ise saydam özelliğini korumaktadır. Potansiyel +2V' a doğru gittikçe PEDOT indirgenir ve maviye doğru, PTh de aynı zamanda yükseltgenerek maviye doğru kayar. Şekil 6.2, 3 ve 4' te jel elektrolit olarak sırasıyla saf PMMA ve kopolimerler içeren ECD'lerin spektroelektrokimyası görülmektedir. Saf PMMA ve yan grubunda Fc ve C₆₀ içeren kopolimerlerden hazırlanan ECD'lerin verdiği maksimum absorbans değerleri sırasıyla 500, 590 ve 490 nm olarak bulundu.



Şekil 6.2: Jel elektrolit olarak saf PMMA içeren ECD' nin spektroeletrokimyası.



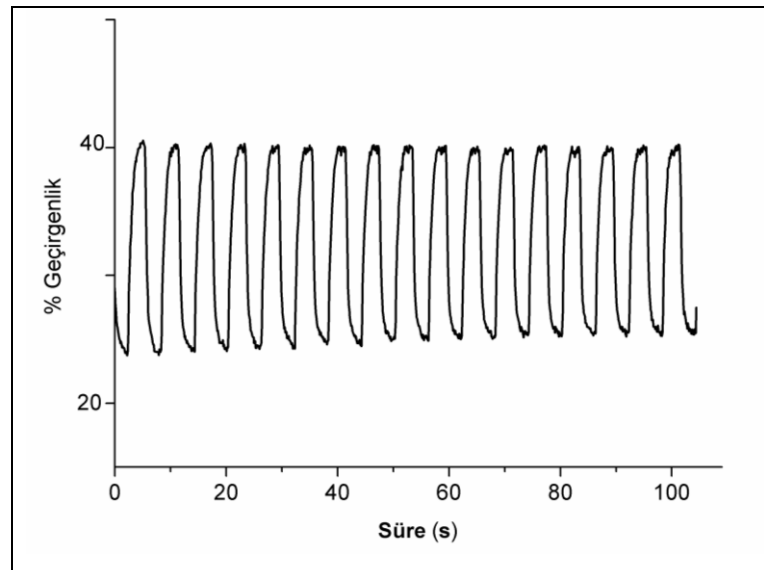
Şekil 6.3: Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA-*ko*-MMA)-30 içeren ECD' nin spektroeletrokimyası.



Şekil 6.4: Jel elektrolit olarak Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA)-2 içeren ECD' nin spektroeletrokimyası.

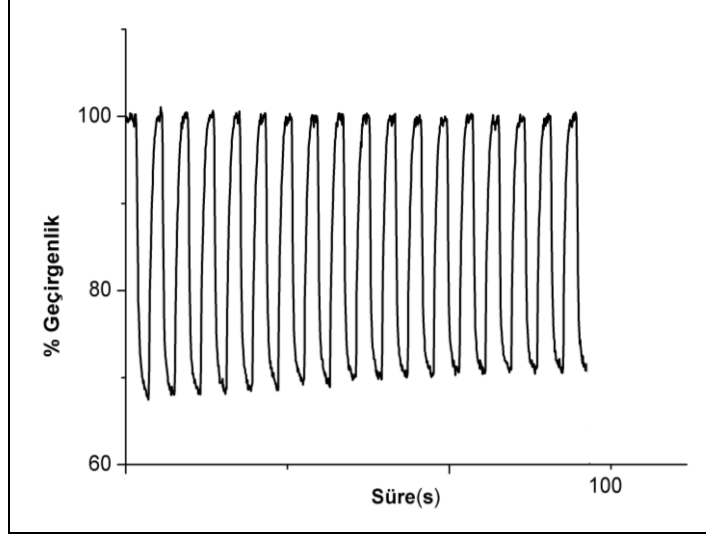
6.4. Elektrokromik Cihazda Anahtarlanma (Swiching) Ölçümleri

Elektrokromik cihazlarda en önemli parametrelerden birisi anahtarlanma ölçümleridir. Anahtarlanma ölçümlerinin geliştirilmesiyle kontrast zamanı da gelişmektedir. Jel elektrolit olarak saf PMMA içeren ECD için anahtarlanma süreleri 500 nm' de, +2V' tan -2V' a (kırmızıdan maviye) ve -2V' tan +2V' a (maviden kırmızıya) sırası ile 0.86 ve 0.22 saniye olarak bulundu (Şekil 6.5).



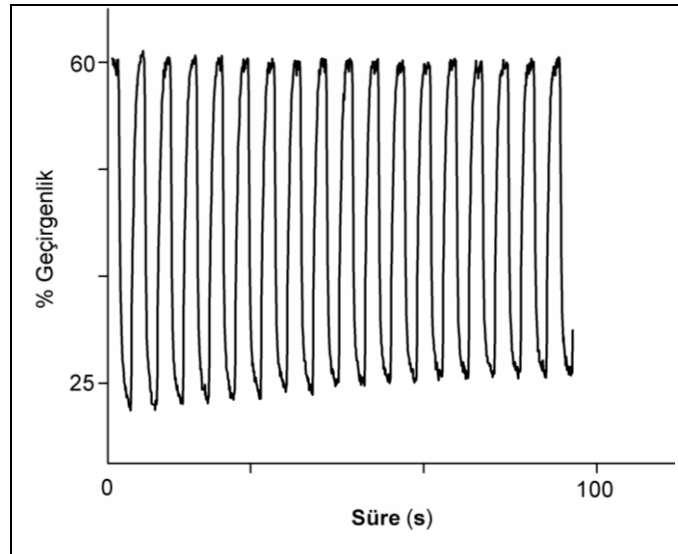
Şekil 6.5: Jel elektrolit olarak saf PMMA içeren ECD' nin anahtarlanma ölçümü.

Jel elektrolit olarak Fc içeren kopolimerden hazırlanan ECD için anahtarlanma süreleri 590 nm 'de +2V' tan -2V' a (kırmızıdan maviye) ve -2V' tan +2V' a (maviden kırmızıya) sırası ile 0.80 ve 0.22 saniye olarak ölçüldü (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA-ko-MMA)-30 içeren ECD' nin anahtarlanma ölçümü.

Jel elektrolit olarak C₆₀ içeren kopolimerden hazırlanan ECD için anahtarlanma süreleri 490 nm 'de +2V' tan -2V' a (kırmızıdan maviye) ve -2V' tan +2V' a (maviden kırmızıya) sırası ile 0.52 ve 0.18 saniye olarak belirlendi (Şekil 6.7).

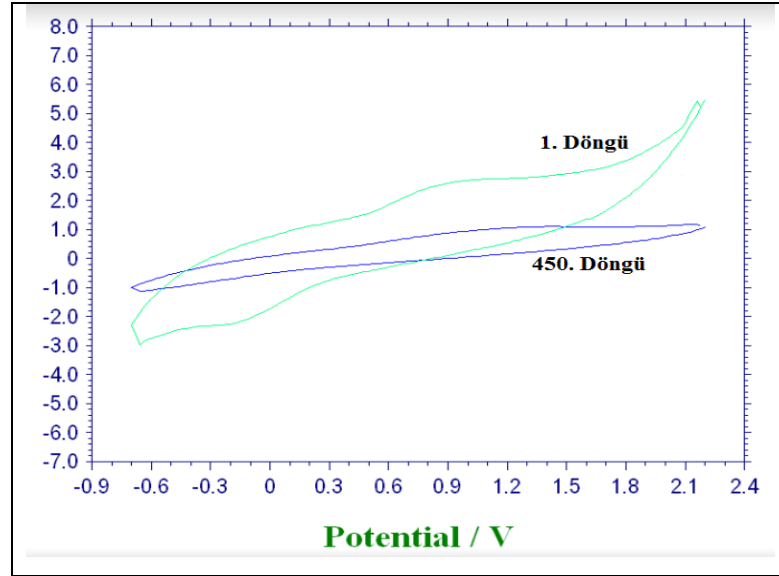


Şekil 6.7: Jel elektrolit olarak Poli(C₆₀PMA-ko-MMA) içeren ECD' nin anahtarlanma ölçümü.

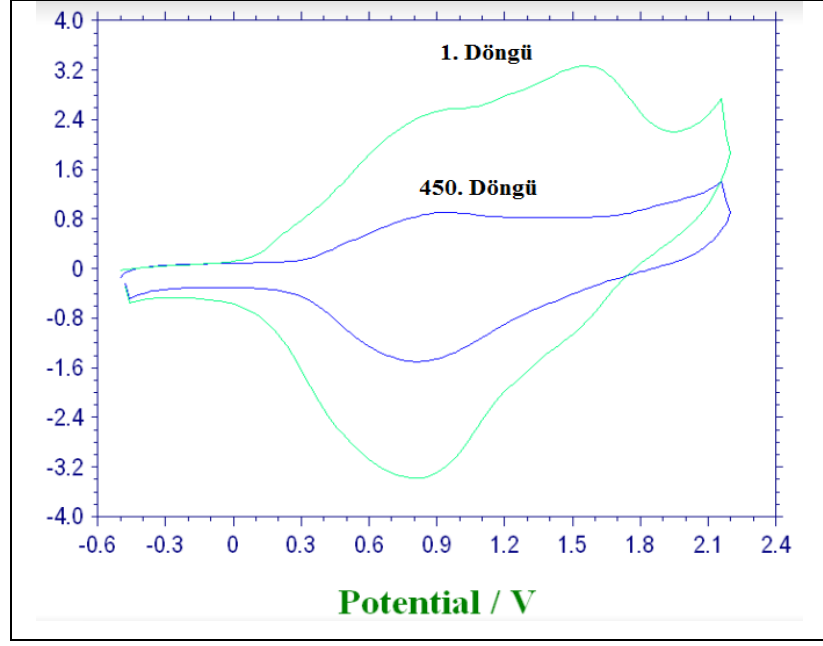
Ölçümlere göre; yapısında %30 Fc ve %2 C₆₀ içeren kopolimerlerden hazırlanan ECD' lerin anahtarlanma sürelerinin daha iyi olduğu gözlemlendi.

6.5. Hazırlanan Elektrokromik Cihazlarda Kararlılık Ölçümleri

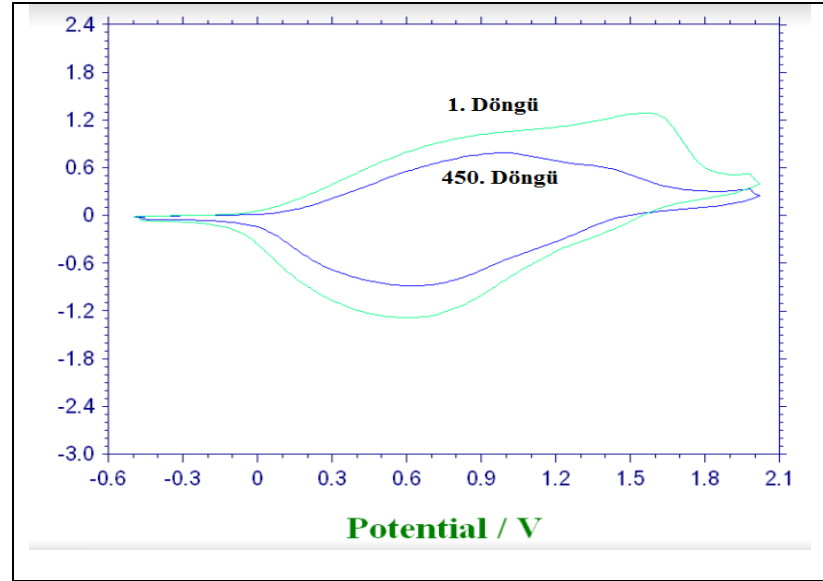
Elektrokromik cihazlarda kararlılık ölçümü, CV ile +2 V ve -0.5 V arası 400 mV/s tarama oranı ile gerçekleştirildi. Jel elektrolit olarak saf PMMA, Poli(FcPMA-*ko*-MMA)-30 ve Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA)-2 içeren ECD' lerin kararlılık ölçümleri Şekil 6.8, 6.9 ve 6.10' da verilmiştir. Her bir ECD için 450 döngü yapıldı. Saf PMMA polimerinden hazırlanan ECD, Fc ve C₆₀ içeren kopolimerlerden hazırlanan ECD' lere göre daha az kararlı olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, yan grubunda C₆₀ içeren kopolimerden hazırlanan ECD, Fc içeren kopolimer ile hazırlanan ECD' ye göre daha kararlıdır.



Şekil 6.8: Jel elektrolit olarak Saf PMMA içeren ECD' nin kararlılık özelliği.



Şekil 6.9: Jel elektrolit olarak Poli(FcPMA-*ko*-MMA)-30 içeren ECD' nin kararlılık özelliği.



Şekil 6.10: Jel elektrolit olarak Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA)-2 içeren ECD' nin kararlılık özelliği.

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında metil metakrilat tabanlı ve yan gruplarında farklı kompozisyonlarda Fc ve C₆₀ içeren kopolimerler sentezlendi. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve TGA ile yapıldı.

Sentezlenen kopolimerler, elektrokromik cihaz (ECD) uygulamalarında jel elektrolit malzeme olarak kullanıldı. Hazırlanan ECD' lerin anahtarlanma süresi ve kararlılık ölçümleri alındı.

Fc ve C₆₀ içeren kopolimerler ve PMMA polimerinden hazırlanan jel elektrolit malzemelerin ECD' nin kararlılığı ve anahtarlanma süresine etkileri karşılaştırıldı.

PMMA polimeri ile kıyaslandığında, Fc ve C₆₀ içeren kopolimerlerden hazırlanan ECD' lerin daha iyi anahtarlanma süresi ve kararlılığa sahip olduğu bulundu.

Diğer taraftan, C₆₀ içeren kopolimerden hazırlanan ECD' ler Fc içeren kopolimerler ile hazırlananlara göre daha iyi anahtarlanma süresi ve kararlılığa sahiptir.

Ayrıca, farklı kompozisyonlarda Fc ve C₆₀ içeren kopolimerler arasında en iyi anahtarlanma süresi ve kararlılık, %30 Fc ve %2 C₆₀ içeren kopolimerden hazırlanan ECD' ler için bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] Saçak M., (2002), Polimer kimyası, 5. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [2] Skotheim T. A., (1997), Handbook of conducting polymers, 3rd Edition, CRC press.
- [3] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., (1977), "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 474 (16), 578-580.
- [4] Diaz A. F., Kanazawa K. K., Gardini G. P., (1979), "Electrochemical polymerization of pyrrole", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 373 (14), 635-636.
- [5] Kaneto K., Yoshino K., Inuishi Y., (1983), "Electrical and optical properties of polythiophene prepared by electrochemical polymerization", Solid State Communications, 46 (5), 389-391.
- [6] Richardson-Burns S. M., Hendricks J. L., Foster B., Povlich L. K., Kim D.-H., Martin D. C., (2007), "Polymerization of the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) around living neural cells", Biomaterials, 28 (8), 1539-1552.
- [7] Kovacic P., Kyriakis A., (1963), "Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Aluminum Chloride-Cupric Chloride", Journal of the American Chemical Society, 85 (4), 454-458.
- [8] Kovacic P., Jones M. B., (1987), "Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems: poly(p-phenylene)", Chemical Reviews, 87 (2), 357-379.
- [9] Bäuerle P., Scheib S., (1993), "Molecular recognition of alkali-ions by crown-ether-functionalized poly (alkylthiophenes)", Advanced Materials, 5 (11), 848-853.
- [10] Kovacic P., McFarland K. N., (1979), "Polymerization of aromatic nuclei. XIX. Polymerization of thiophene by aluminum chloride", Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 17 (7), 1963-1976.
- [11] Yamamoto T., Sanechika K., Yamamoto A., (1980), "Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene)", Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 18 (1), 9-12.
- [12] Qian R., Qiu J., (1987), "Electrochemically Prepared Polypyrroles from Aqueous Solutions", Polym J, 19 (1), 157-172.

- [13] Novák P., (1992), "Limitations of polypyrrole synthesis in water and their causes", *Electrochimica Acta*, 37 (7), 1227-1230.
- [14] Bartlett P., Birkin P., (1993), "The application of conducting polymers in biosensors", *Synthetic Metals*, 61 (1), 15-21.
- [15] Blayney A. J., Perepichka I. F., Wudl F., Perepichka D. F., (2014), "Advances and Challenges in the Synthesis of Poly(p-phenylene vinylene)-Based Polymers", *Israel Journal of Chemistry*, 54 (5), 674-688.
- [16] Katz H. E., Searson P. C., Poehler T. O., (2010), "Batteries and charge storage devices based on electronically conducting polymers", *Journal of Materials Research*, 25 (8), 1561-1574.
- [17] Gratzel M., (2001), "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414 (6861), 338-344.
- [18] Janata J., Josowicz M., (2003), "Conducting polymers in electronic chemical sensors", *Nat Mater*, 2 (1), 19-24.
- [19] Bobacka J., (1999), "Potential Stability of All-Solid-State Ion-Selective Electrodes Using Conducting Polymers as Ion-to-Electron Transducers", *Analytical Chemistry*, 71 (21), 4932-4937.
- [20] Kauffman G. B., (1983), "The discovery of ferrocene, the first sandwich compound", *Journal of Chemical Education*, 60 (3), 185.
- [21] Abd-El-Aziz A. S., Manners I., (2005), "Neutral and cationic macromolecules based on iron sandwich complexes", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15 (1), 157-195.
- [22] Grevels F. W., Kuran A., Özkar S., Zora M., (1999), "Friedel–Crafts alkylation of ferrocene with Z-cyclooctene and cyclohexene", *Journal of organometallic chemistry*, 587 (1), 122-126.
- [23] Li H., Wei Q., He J., Li T., Zhao Y., Cai Y., Du B., Qian Z., Yang M., (2011), "Electrochemical immunosensors for cancer biomarker with signal amplification based on ferrocene functionalized iron oxide nanoparticles", *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (8), 3590-3595.
- [24] Neuse E. W., (2005), "Macromolecular ferrocene compounds as cancer drug models", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15 (1), 3-31.
- [25] Ornelas C., (2011), "Application of ferrocene and its derivatives in cancer research", *New Journal of Chemistry*, 35 (10), 1973-1985.
- [26] Stepnicka P., (2008), *Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules*, 1st Edition, John Wiley & Sons.

- [27] Li L., Shi J., Yan J., Zhao X., Chen H., (2004), "Mesoporous SBA-15 material functionalized with ferrocene group and its use as heterogeneous catalyst for benzene hydroxylation", *Applied Catalysis A: General*, 263 (2), 213-217.
- [28] Cass A. E. G., Davis G., Francis G. D., Hill H. A. O., Aston W. J., Higgins I. J., Plotkin E. V., Scott L. D. L., Turner A. P. F., (1984), "Ferrocene-mediated enzyme electrode for amperometric determination of glucose", *Analytical Chemistry*, 56 (4), 667-671.
- [29] Duivenvoorden W. C. M., Liu Y., Schatte G., Kraatz H. B., (2005), "Synthesis of redox-active ferrocene pyrazole conjugates and their cytotoxicity in human mammary adenocarcinoma MCF-7 cells", *Inorganica Chimica Acta*, 358 (11), 3183-3189.
- [30] Wasi N., Singh H. B., Gajanana A., Raichowdhary A. N., (1987), "Synthesis of metal complexes of antimalarial drugs and in vitro evaluation of their activity against plasmodium falciparum", *Inorganica Chimica Acta*, 135 (2), 133-137.
- [31] Golden J. T., Andersen R. A., Bergman R. G., (2001), "Exceptionally Low-Temperature Carbon-Hydrogen/Carbon-Deuterium Exchange Reactions of Organic and Organometallic Compounds Catalyzed by the Cp*(PMe₃) IrH (ClCH₂Cl)⁺ Cation", *Journal of the American Chemical Society*, 123 (24), 5837-5838.
- [32] Zheng G. L., Ma J. F., Su Z. M., Yan L. K., Yang J., Li Y. Y., Liu J. F., (2004), "A Mixed-Valence Tin-Oxygen Cluster Containing Six Peripheral Ferrocene Units", *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (18), 2409-2411.
- [33] Cotton A. F., Wilkinson G., Bochmann M., Murillo C.A., (1999), *Advanced inorganic chemistry*, 6th Edition, Wiley.
- [34] Kroto H., (1987), "The stability of the fullerenes C_n, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70", *Nature*, 329 (6139), 529-531.
- [35] Murry R. L., Strout D. L., Scuseria G. E., (1994), "Theoretical studies of fullerene annealing and fragmentation", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 138 (1), 113-131.
- [36] Beckhaus H. D., Verevkin S., Ruchardt C., Diederich F., Thilgen C., Meer H. U., Mohn H., Müller W., (1994), "C₇₀ is more stable than C₆₀: experimental determination of the heat of formation of C₇₀", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33 (9), 996-998.
- [37] Hirsch A., Lamparth I., Karfunkel H. R., (1994), "Fullerene chemistry in three dimensions: Isolation of seven regioisomeric bisadducts and chiral trisadducts of C₆₀ and di (ethoxycarbonyl) methylene", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33 (4), 437-438.

- [38] Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I., Srinivasan T., Rao P. V., Mathews C., (1992), "Solubility of C₆₀ in organic solvents", *The Journal of Organic Chemistry*, 57 (22), 6077-6079.
- [39] Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C., (1993), "Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents", *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (13), 3379-3383.
- [40] Meng Z. D., Zhu L., Ye S., Sun Q., Ullah K., Cho K. Y., Oh W. C., (2013), "Fullerene modification CdSe/TiO₂ and modification of photocatalytic activity under visible light", *Nanoscale research letters*, 8 (1), 1-10.
- [41] Dubois D., Moninot G., Kutner W., Jones M. T., Kadish K. M., (1992), "Electroreduction of Buckminsterfullerene, C₆₀, in aprotic solvents. Solvent, supporting electrolyte, and temperature effects", *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (17), 7137-7145.
- [42] Rughooputh S., Hotta S., Heeger A., Wudl F., (1987), "Chromism of soluble polythiénylenes", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25 (5), 1071-1078.
- [43] Thakur V. K., Ding G., Ma J., Lee P. S., Lu X., (2012), "Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications", *Advanced Materials*, 24 (30), 4071-4096.
- [44] Jiao Z., Wang J., Ke L., Liu X., Demir H. V., Yang M. F., Sun X. W., (2012), "Electrochromic properties of nanostructured tungsten trioxide (hydrate) films and their applications in a complementary electrochromic device", *Electrochimica Acta*, 63 (0), 153-160.
- [45] Yamanaka K., (1989), "Anodically electrodeposited iridium oxide films (AEIROF) from alkaline solutions for electrochromic display devices", *Japanese journal of applied physics*, 28 (4), 632.
- [46] Pawlicka A., Dragunski D., Guimarães K., Avellaneda C., (2004), "Electrochromic devices with solid electrolytes based on natural polymers", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 416 (1), 105-112.
- [47] Rosseinsky D. R., Mortimer R. J., (2001), "Electrochromic systems and the prospects for devices", *Advanced Materials*, 13 (11), 783-793.
- [48] Schwendeman I., Hickman R., Sönmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D. M., Reynolds J. R., (2002), "Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices", *Chemistry of materials*, 14 (7), 3118-3122.
- [49] 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., Reynolds J. R., (2004), "Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices", *Chemistry of materials*, 16 (23), 4401-4412.

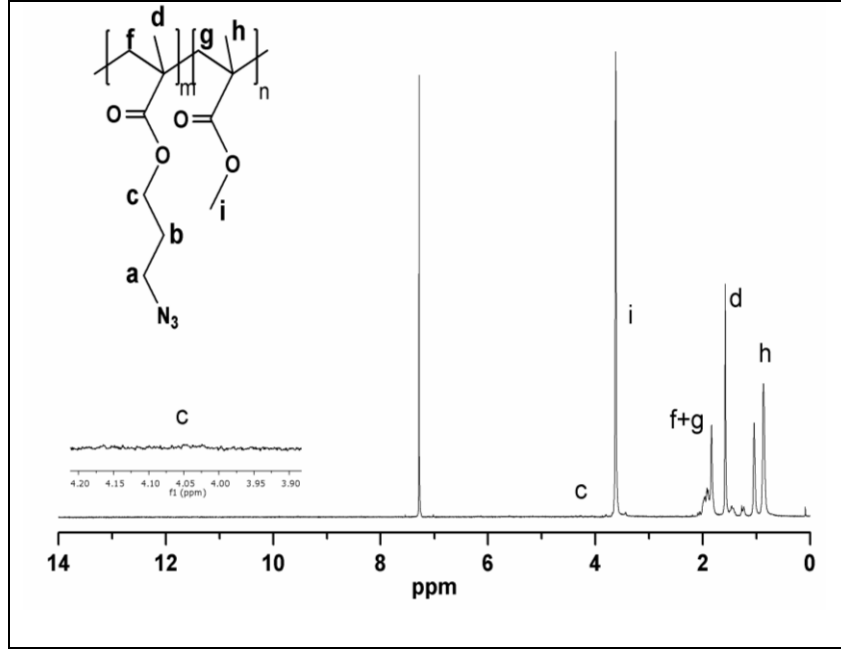
[50] Web 1, (2015), <http://www.katalizor.net/sayilar.php?sayi=1>, (Erişim Tarihi: 04/12/2015)

ÖZGEÇMİŞ

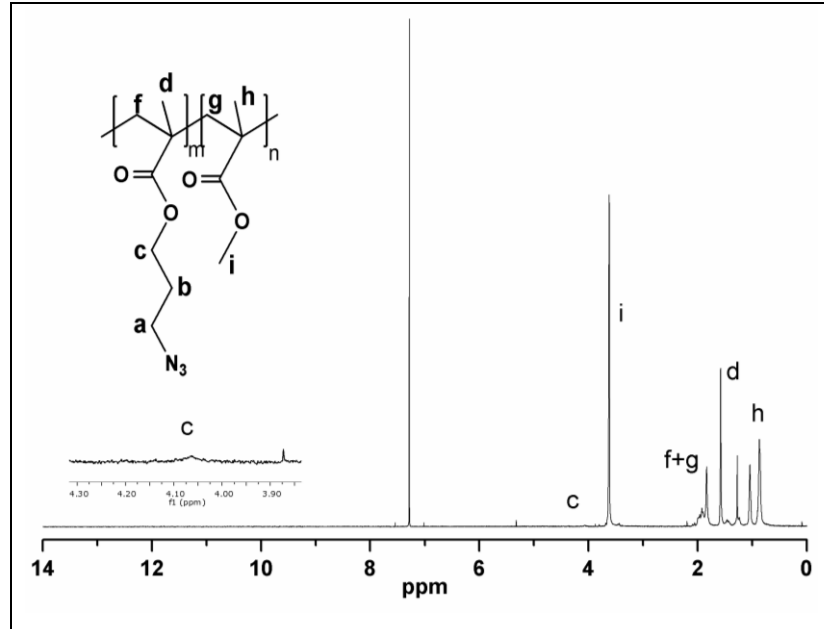
Melike KIZIL 1988 yılında Kartal'da (İstanbul) doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2006 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Aynı sene Alka Çevre Laboratuvarında Ölçüm ve Deney Sorumlusu olarak görev aldı ve çeşitli çevre projelerinde yer aldı. 2014 te ALKA Çevre Laboratuvarından ayrıldıktan sonra DSM Besin maddelerinde Kalite Güvence&Kalite Kontrol bölümünde çalışmaya başladı ve halen orada çalışmaya devam etmektedir.

EKLER

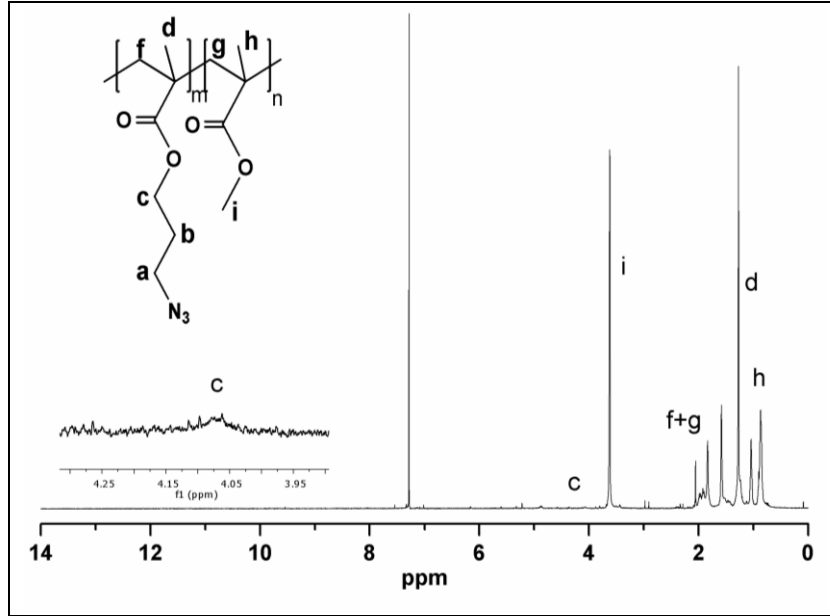
Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Sentezlenen Kopolimerlerin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları ve DSC Termogramları



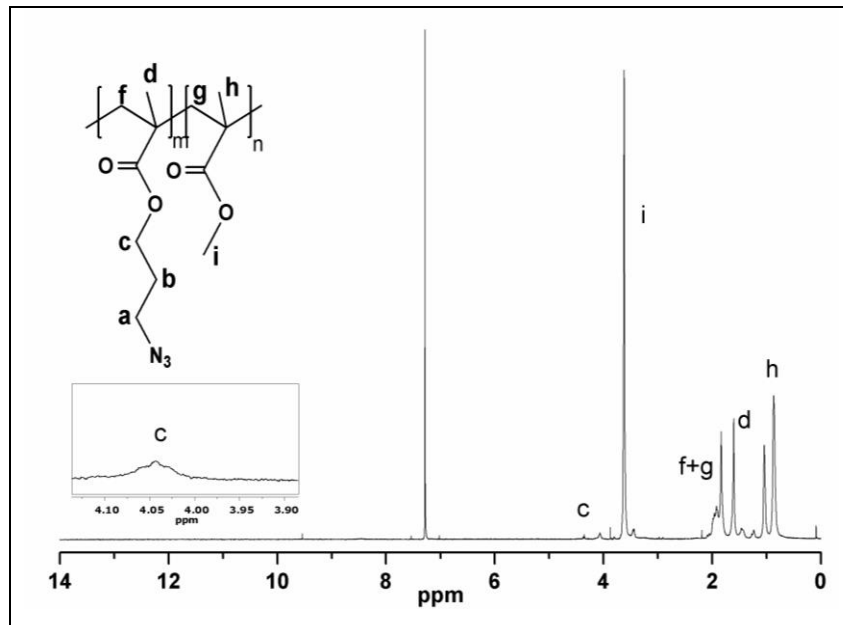
Şekil A1.1: Poli(AzPMA-*ko*-MMA)-1 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu.



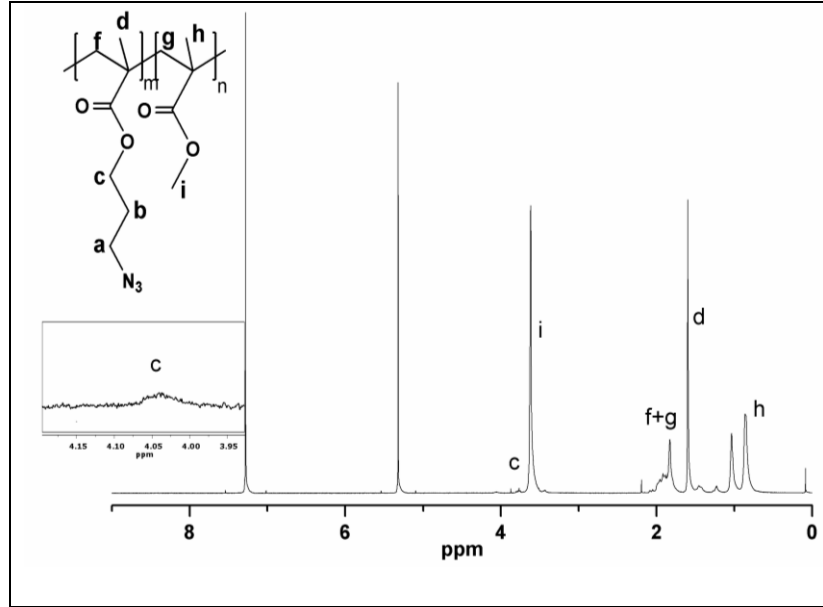
Şekil A1.2: Poli(AzPMA-*ko*-MMA)-2 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu.



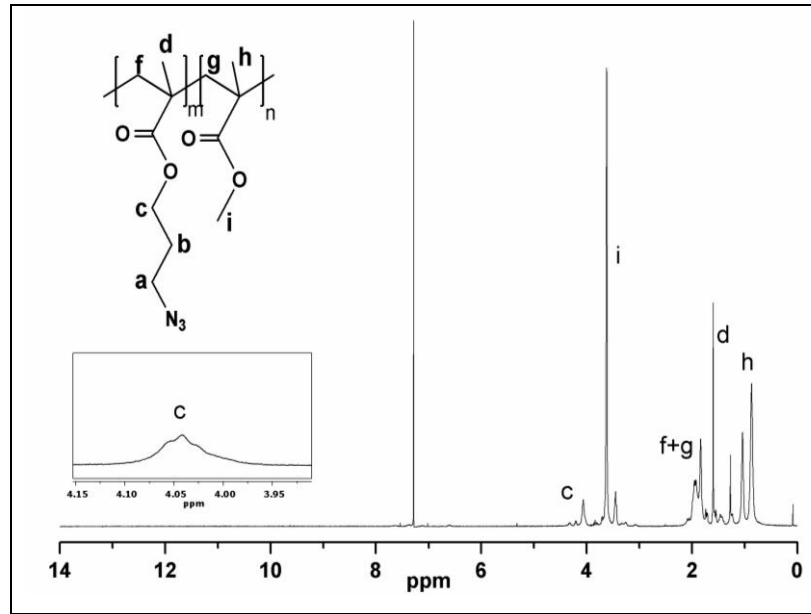
Şekil A1.3: Poli(AzPMA-ko-MMA)-3 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu.



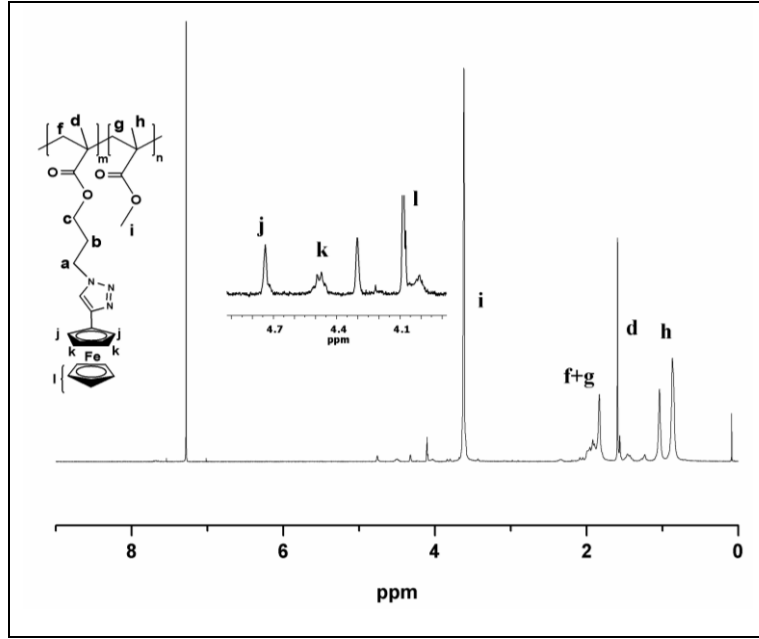
Şekil A1.4: Poli(AzPMA-ko-MMA)-10 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu.



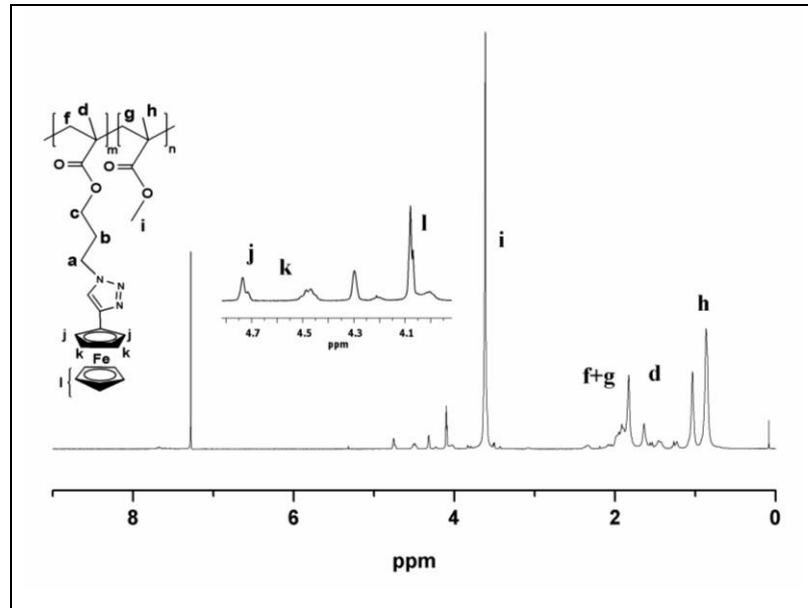
Şekil A1.5: Poli(AzPMA-ko-MMA)-20 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu.



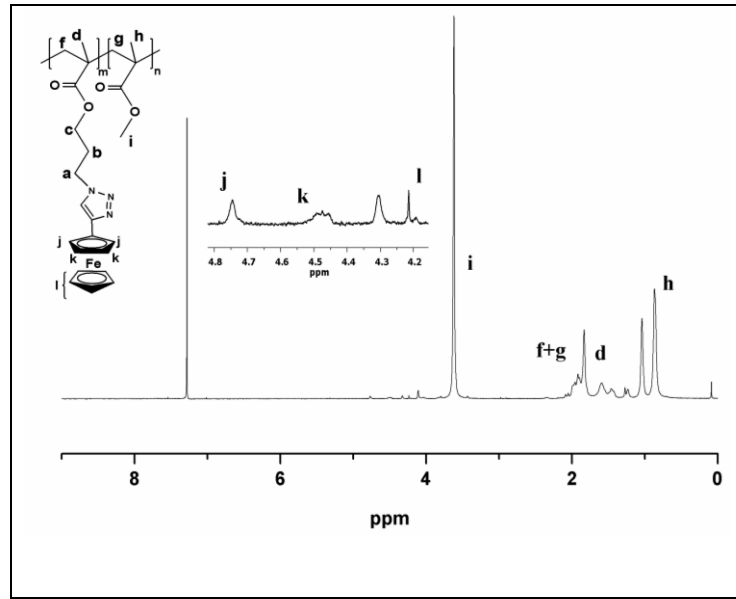
Şekil A1.6: Poli(AzPMA-ko-MMA)-30 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu.



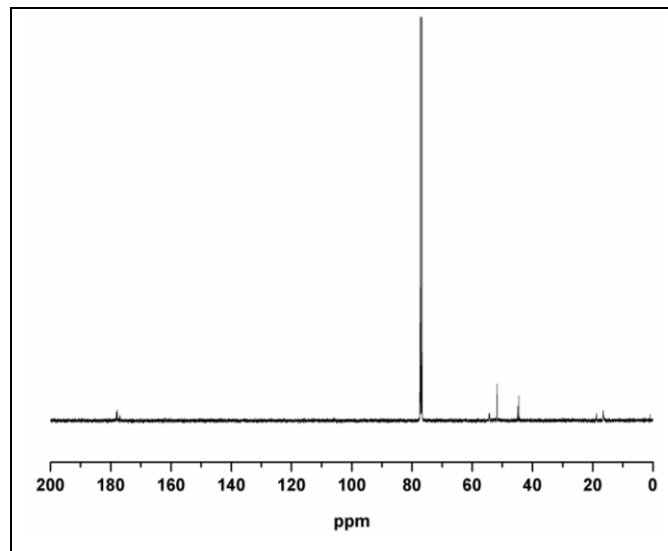
Şekil A1.7: Poli(FcPMA-*ko*-MMA)-5 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu.



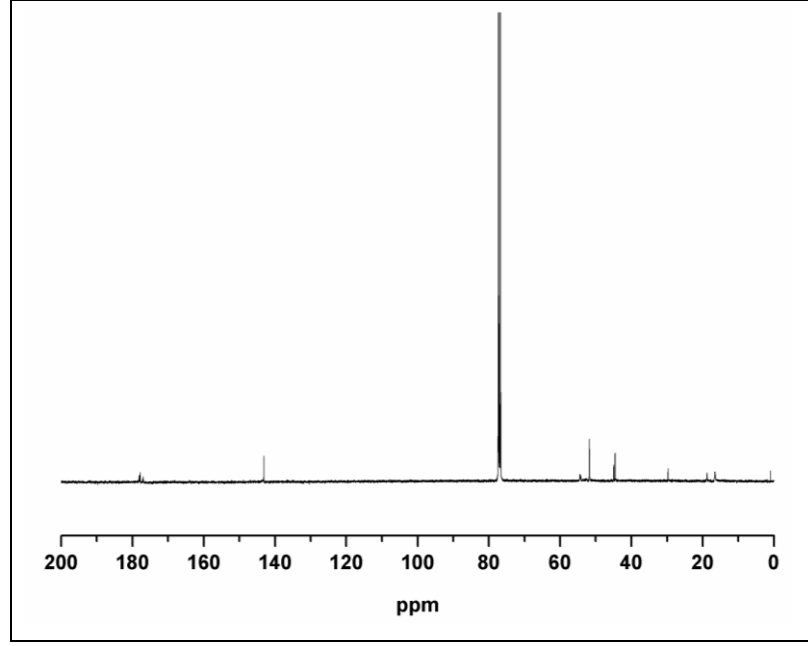
Şekil A1.8: Poli(FcPMA-*ko*-MMA)-10 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu.



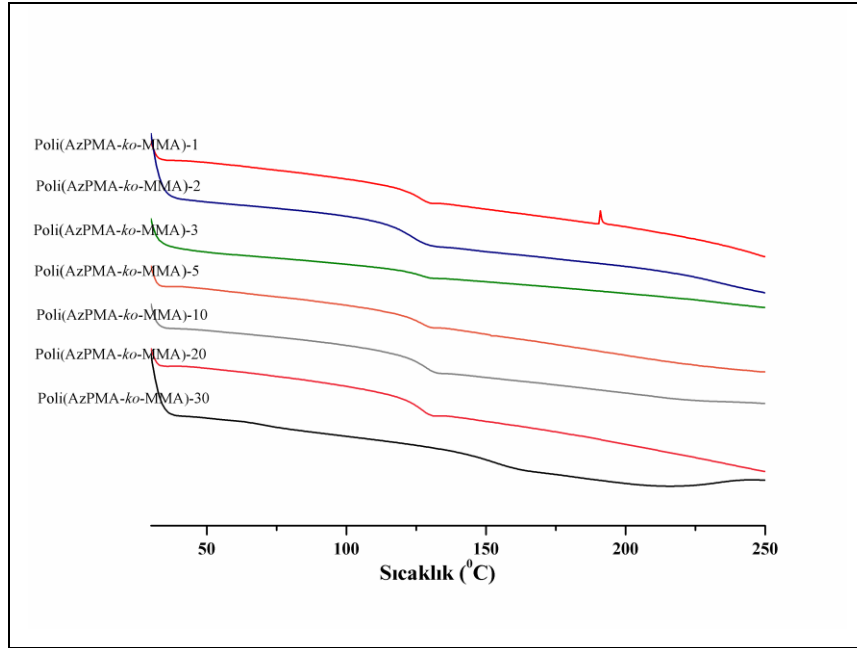
Şekil A1.9: Poli(FcPMA-*ko*-MMA)-20 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil A1.10: Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA)-1 kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil A1.11: Poli(C₆₀PMA-*ko*-MMA)-3 kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil A1.12: Poli(AzPMA-*ko*-MMA) kopolimerlerinin DSC termogramları.