

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

3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) İÇEREN
YENİ BİR DONÖR AKSEPTÖR POLİMER SENTEZİ
VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

Elif KARABIYIK

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 06/02/2014

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Elif KARABIYIK tarafından **Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR** yönetiminde hazırlanan “**3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) İÇEREN YENİ BİR DONÖR AKSEPTÖR POLİMER SENTEZİ ve ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Danışman

Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 06/02/2014

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi TÜBİTAK tarafından 110T830 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Elif KARABIYIK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgileriyle, deneyimiyle hep destek olan yardımlarını esirgemeyen, her türlü imkanı sunan ve manevi destekleriyle hep yanımda olan değerli danışmanım ve hocam Sn Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR 'e öncelikle teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarında tez süresince tecrübelerinden yararlandığım ve bilgisiyle bize hep destek olan Çanakkale 18 Mart Üniversitesi öğretim üyesi Sn. Doç. Dr. Sermet KOYUNCU 'ya ve sergili eői Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Araştırma Görevlisi Sn. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında her daim bilgilerini benle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Emre SEFER 'e ve Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ayőenur KARAÖNDER 'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni hep destekleyen bana her imkanı sağlayan sevgili babam Halil KARABIYIK 'a ve manevi desteğiyle hep benle olan sevgili annem Emine KARABIYIK 'a ve sevgili kardeőim Esra KARABIYIK 'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma süresince tüm zorluklarda manevi desteğiyle yanımda olana sevgili niőanlım Mehmet Ali KIZMAZ 'a teşekkür ederim.

Elif KARABIYIK

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Akseptör
DB	Değerlik Bandı
İB	İletim Bandı
Ag/AgCl	Gümüş/gümüşklorür
CB	İletim bandı
CHCl ₃	Kloroform
CH ₃ COCH ₃	Aseton
CH ₃ CN	Asetonitril
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₄ H ₁₀ O	Dietileter
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen
c	Işık hızı
CHCl ₃ -d	Dötero-kloroform
CV	Döngüsel voltametri
CH ₃ COOH	Asetik asit
DCM	Diklormetan
3-D	3 boyutlu
DMF	N,N-dimetil formamit
DMA	N,N-dimetil asetamit
D	Donör
DMSO-d ₆	Dötero-Dimetilsülfoksit
E_g	Elektrokimyasal bant boşluğu
E_g'	Optik bant boşluğu
elec'd	Elektrot
EtOH	Etanol
$E_{on}(ind.)$	Döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
$E_{on}(yük.)$	Döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
E	Enerji
Fc	Ferrosen
HCl	Hidroklorik asit

HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
h	Planck sabiti
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
¹ H-NMR	Hidrojen- Nükleer manyetik rezonans
I ₂	İyot
I(A)	Akım
ITO	İndiyum kalay oksit
IR	Kızıl ötesi bölge
İB	İletim Bandı
J	Joule
K ⁻	Karşıt iyon
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
Li	Lityum
LiClO ₄	Lityum perklorat
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
mV/s	milivolt/saniye
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
N ₂ H ₅ OH	Hidrazinyum hidrat
NaHCO ₃	Sodyumbikarbonat
NMR	Nükleer manyetik rezonans
nm	nanometre
OLED	Organik ışık yayan diyot
PAC	Poliasetilen
PANI	Polianilin
Pd/C	Palladyum/aktif karbon
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
PTSA	p-toluen sülfonilik asit
pLED	Polimerik bazlı ışık yayma diyotu
Pd/C	Paladyum aktif karbon
S	Siemens
sol'n	Çözelti
S ₀	Singlet temel hal

S_1	Singlet uyarılmış hal
S/cm	Siemens/santimetre
T	Sıcaklık
T_1	Triplet uyarılmış hal
TBAPF ₆	Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat
%T	yüzde geçirgenlik değeri
UV	Mor ötesi bölge
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
V	Volt
VB	Değerlik bandı
σ	Mott sıçrama modeline göre iletkenlik
σ_0 ve T_0	Mott sıçrama modelinde sırayla iletkenlik ve sıcaklık sabitleri
γ	Bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir.
λ	Dalga boyu
π	pi

ÖZET

3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) İÇEREN YENİ BİR DONÖR AKSEPTÖR POLİMER SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

ELİF KARABIYIK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

06/02/2014, 97

Bu tez çalışmasında polimer zincirinin üzerinde iki farklı tip elektron verici birime (EDOT ve karbazol) sahip bir iletken polimer sentezlenmiştir. Çıkış bileşikleri ve sonuç ürününün yapıları FT-IR, ve ¹HNMR yoluyla aydınlatılmıştır. Döngüsel voltametri sentezlenen monomerin tiyofen birimi sayesinde geniş konjugasyona sahip olduğunu ve düşük potansiyelerde mükemmel polimerizasyon aktivitesine sahip olduğunu göstermiştir. Bunun dışında karbazol yan zincirleri ve tiyofen ana zincirine sahip polimerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimyasal çalışmalarla belirlenmiştir. Elektroaktif EDOT ana zincirine ve karbazol yan gruplarına sahip sentezlenen polimerik filmin -2 V ile 2 V aralığında multi-elektrokromik özellik gösterdiği saptanmıştır. Karbazolün üzerine bağlı heksil grupları sayesinde sentezlenen polimerin CHCl₃ içerisinde kısmen çözündüğü görülmüştür. Sonuç olarak, optik ve elektrokimyasal karakterizasyon sayesinde elektron transfer mekanizması tespit edilmiş ve organik güneş pilleri (OSCs), organik ışık yayan diotlar (OLEDs), elektrokromik cihazlara uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: İletken polimerler, EDOT, Donor-akseptör tipi moleküller, Opto-elektronik teknolojisi.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF A NEW DONOR-ACCEPTOR POLYMER CONTAINING 3,4 ETHYLENEDIOXITHIOPHENE (EDOT) AND ELECTROCHROMIC APPLICATIONS

Elif KARABIYIK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor : Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

06/02/2014, 97

In this thesis, conducting polymers with two different types of electron-donor moiety (edot and carbazole) on the polymer chain were synthesized. Structure of synthesized polymer was identified via FT-IR, ¹HNMR analyses. Cyclic voltammetry revealed that 3,3'- (5,8-di-2,3-dihidrotyeno [3,4-b] [1,4] dioksin-5-il quinoxalin-2,3-diyl) bis (9-metil-9H-carbazole) (E-C6-EDOT) have excellent polymerization activity; due to extended conjugation with the attached thiophene unit and also their low oxidation potentials. Further, electrochromic properties of poly(E-C6-EDOT) containing carbazole subunit and EDOT main chains were determined by using spectroelectrochemical studies. Besides, prepared polymeric film has the multi-electrochromic feature at range of -2V to 2 V. Owing to hexyl groups linked on carbazole, polymer synthesized partly dissolved in CHCl₃. Finally, owing to optical and electrochemical characterization, electron transfer mechanism were identified and investigated to technological applicability to organic solar cells (OSCs), organic light emitting diodes (OLEDs), electrochromic devices (ECDs) etc.

Keywords: Conducting polymers, EDOT, Donor acceptor type polymers, Opto-electronic technology.

İÇERİK	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1.İletken Polimerler.....	2
1.1.1. İletkenlik.....	3
1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	4
1.2.1. Bant teorisi.....	5
1.2.1.1. İletkenlik mekanizması.....	6
1.2.2. Katkılama (Dopingleme) olayı.....	8
1.2.3. Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları.....	10
1.2.4.Atlama (Hopping) olayı.....	12
1.3. İletken Polimerlerin Sentezi.....	13
1.3.1. Kimyasal yöntem.....	14
1.3.2. Elektrokimyasal yöntem.....	15
1.3.2.1.Çözücü.....	17
1.3.2.2.Destek elektroliti.....	18
1.3.2.3.Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması.....	19
1.3.2.4.Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi.....	20
1.3.3. Fotokimyasal polimerizasyon.....	21
1.3.4. Plazma polimerizasyonu.....	21
1.3.5. Metatez polimerizasyonu.....	21
1.3.6. Piroliz.....	22
1.4. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	22
1.4.1.Optik absorpsiyon yöntemle band boşluğu hesabı.....	22
1.4.2.Elektrokimyasal yöntemle band boşluğu hesabı.....	23
1.4.3. Bant boşluğunu ayarlamak için önerilen teoriler.....	25
1.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları.....	25
1.5.1. Elektrokromik polimerler.....	26
1.5.1.1. Elektrokromik zıtlık.....	28

1.5.1.2. Anahtarlanma zamanı.....	29
1.5.1.3. Renk verimi.....	29
1.5.1.4. Renk ayarlanması.....	30
1.6. Kromizm.....	32
1.7. Elektrokromizm.....	32
1.8. Karbazol İçeren İletken Polimerler.....	33
1.9. EDOT İçeren İletken Polimerler.....	34
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	36
BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	58
3.1. Kullanılan Malzemeler	58
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri	58
3.2.1.Genel saflastırma ve ön analiz teknikleri	58
3.2.1.1.Kromatografi.....	58
3.2.1.2 Kolon kromatografisi.....	58
3.2.1.3.İnce tabaka kromatografisi (İTK).....	58
3.2.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)	59
3.2.3. ¹ H-NMR spektroskopisi.....	59
3.2.4. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-vis).....	59
3.2.5. Elektrokimyasal çalışma ünitesi	59
3.2.6. Potansiyostat - “ diyot array ” dedektörlü uv - vis spektrofotometre System.....	60
3.3. Sentez Basamakları.....	61
3.3.1. 9-hekzil-9H-karbazol (E-C6-1) sentezi (alkilleme reaksiyonu).....	61
3.3.2. 1,2-bis(9 -hekzil -9 H - karbazol-3-il) etan-1,2-dion (E-C6-2) sentezi (açilleme reaksiyonu).....	62
3.3.3. 3,3'-(5,8 – dibromokinoksalin - 2,3-diil) bis (9-hekzil- 9H- karbazol) (E-C6-3) (kenetleme reaksiyonu).....	63
3.3.4. 3,3'(5,8- di -2,3- dihidrotiyeno [3,4-b] [1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-EDOT) sentezi (still reaksiyonu) reaksiyonu)	65
3.3.5. 3,3'(5,8-di-2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3diil) bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-EDOT) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu.....	66

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	67
4.1. Sentezlenen monomerin . 3'(5,8-di-2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-4) ve basamaklarının yapısal karakterizasyonu.....	67
4.2. 3'(5,8-di-2,3-dihidrotyeno [3,4-b] [1,4] dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)(9-metil 9H-karbazol) (E-C6-EDOT) ve poli 3'(5,8-di-2,3dihidrotyeno[3,4b] [1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis (9-metil-9H-karbazol) (poli (E-C6-EDOT))'un optik ve elektrokimyasal özellikleri.....	74
4.3. Elektrokimyasal olarak polimerleştirilen (E - C6 – EDOT) monomerin davranışları ve elektrokromik özellikler.....	79
4.3.1. Spektroelektrokimyasal ölçümler (-0,4 ; -2,0 V aralığı).....	80
4.3.2. Spektroelektrokimyasal ölçümler (-0,4 ; 1,2 V aralığı).....	81
4.3.3. Spektroelektrokimyasal ölçümler (1,2 ; 2,0 V aralığı).....	82
4.3.4.Krono-Amperometri ölçümleri.....	83
BÖLÜM 5- SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	86
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş	VI

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimer, üzerinde uygun fonksiyonel grup ya da grupları bulunduran monomerlerin az ya da çok düzenli bir şekilde kovalent bağlarla birleşerek oluşturdukları yüksek mol kütleli bileşik ya da moleküllerdir. Polimerler elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda kullanılmışlardır. Ayrıca kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer önemli üstünlükleridir. Doğal polimerik maddeler, hammadde azlığı, ham maddelerin işlenmesinde yaşanan sorunlar, endüstriyel kullanımda ortaya çıkan problemler, ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin zayıf olması gibi dezavantajlarından dolayı yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Hızla gelişen teknoloji ile polimer hayatımızda önemli bir yere sahip oldu. 1920-1930 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger “Makromolekül” hipotezini ortaya attı ve ispatladı. Bu tarihten sonra polimer kimyası dünyada bir devrim yarattı ve güncel hayatın içinde kullanılmaya başlandı (Staudinger, 1922-1964). Polimerlerin üstün mekanik özelliklerine, iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar ile, polimerlerin endüstrideki kullanım alanları genişlemiştir (Kobayashi ve ark., 1984). 1977’ de Shirakawa ve arkadaşları, konjüge bağ düzenine sahip bir polimerin iyotla doplanarak iletken özellik kazanabileceği çalışmasıyla, polimerlerin teknolojisinde hızlı bir gelişmemişlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). "Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid iletken polimer çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır. Böylece iletken polimer araştırmacıların ilgisini çekmiş ve iletken polimer üzerine çalışmalar artmıştır.

Elektrokromik malzeme olarak inorganik bazlı malzemelere nazaran iletken polimerlerin birçok üstünlüğü vardır. Döndürme, püskürtme veya baskı yöntemleriyle ile büyükçe yüzeylere kaplanabilme, tek bir malzeme ile birden çok rengin elde edilmesi, yüksek redoks kararlılığı ve defalarca anahtarlanabilmenin yanında düşük anahtarlanma zamanına sahip olması gibi üstünlüklerdir. Bu üstünlükleri nedeniyle elektrokromik cihazlarda (Schwendaman, 2002), optik ekranlarda (Bange, 1990), elektrokromik camlarda (Pennisi, 1990), elektrokromik aynalarda (Mortimer, 1997) ve kamuflaj malzemelerinde (Chandrasekhar, 2002) olarak kullanılmaktadırlar.

1.1 İletken Polimer

Polimer 1950 yılların kadar yalıtkan özellikleriyle tanınmaktaydı. İletken polimerler konusundaki bilimsel çalışmalar 1950’lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10-5 S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler 1970’lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Staudinger 2000 yılında çalışmasından dolayı Kimya dalında Nobel Ödülüne layık görülmüştür. Böylece yeni bir araştırma alanı ortaya çıkmıştır. Bu iletken polimerler düşük maliyetle elde edilebildiğinden ve yalnızca başlangıç birimi tasarlanarak elektronik, iletkenlik, dayanıklılık, optik gibi bazı özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı alan etkili transistörlerde (FET), fotodiyot teknolojisinde, moleküler elektronik cihazlarda, lazer teknolojisinde, fotovoltaiik cihazlarda, LCD monitörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır.

Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi her zaman çok kullanışlı olduğu anlamına gelmez. Bu yüzden günümüzdeki çalışmalarda kontrolü bir şekilde elektronu bir uçtan diğerine taşıyabilen, aynı zamanda esnek, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı iletken polimerlerin sentezi üzerine devam etmektedir. İletken polimerlerin uygulamaları temelde üç sınıfta toplanabilir. Birinci kategoride, iletken polimerlerin nötral formları kullanılır ve bu formdaki yarı-iletken ve lüminesans özelliklerinden faydalanılır. Birkaç örnek verirsek; organik fotovoltaiik sistemlerde katı elektrolit (boşluk aktarım materyali) olarak, alan etkili transistörlerde yarı-iletken materyal olarak kullanımlarıdır (Star ve diğ., 2004). İletken polimerlerin kullanıldıkları ikinci kategori ise doplanmış şekilde kullanımlarıdır. Doplanmış iletken polimerler özellikle, kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılırlar. İletken polimerlerin kullanıldığı son kategori ise tersinir bir şekilde yükseltgenip indirgenebildiklerinden ve bu dönüşüm sırasında renk değiştirmelerinden dolayı, pil elektrotlarda, mekanik hızlandırıcılarda, sensör teknolojisinde, ilaç salınımlarında ve özellikle elektrokromik materyallerde kullanılmaktadırlar (Scott ve diğ., 1997).

İletken polimerler hem kimyasal yolla hem de elektrokimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal sentezin, film üzerine direkt polimerizasyon ve daha saf polimer elde edilmesi gibi birçok bakımdan kimyasal senteze göre üstünlüklerinin bulunmasına karşın, elektrokimyasal yolla hazırlanan polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik indeksini kontrol etmek zordur. Bu sebeple 1985-1990 arasındaki çalışmalarda elektrokimyasal sentezin optimizasyonu hedeflenmiştir (Roncalli ve ark., 1989 ve 1990).

1.1.1. İletkenlik

Elektrik akımı ya elektronik ya da iyonik olarak iletilir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik adı verilir. İletkenliğin birimi S cm⁻¹’ dir. Bir iletken içerisinde akımın ne kadar rahat aktığının bir göstergesidir.

Elektriksel iletkenlik:

İletkenlik ohm kanunu ile tanımlanır ve iletkenlik direncin karşıtıdır.

$$V = I.R \quad (1.1)$$

I : dirençten geçen akım (amper)

V : direncin uçları arasındaki potansiyel (V)

R : iletkenin direnci (ohm)

R-1 : G: iletkenlik

Burada orantı sabiti de R’dir. (Ohm) biriminde gösterilmektedir. Burada r direncini bulmak için direncin uçları arasına bilinen bir voltaj uygulanır ve geçen akım ölçülür.

Direncin tersine (R⁻¹ =G) iletkenlik denir. Ohm kanununa dayalı bir kanundur ve tersinmez termodinamikle alakalıdır.

İletkenlik G ile, direnç R ile , gerilim V ile ve akım şiddeti I ile gösterilirse,

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V} \quad (1.2)$$

Bütün maddeler ohm kanununa uymaz. Yarı iletkenler faz boşalması ohm kanunundan saparlar. Ohm ik maddede direnç numunenin l uzunluğu ile doğru orantılı ve numunenin kesit alanı A ile ters orantılıdır.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (1.3)$$

Özdirenç; birim uzunluk ve kesit alana sahip bir iletkenin elektrik akımına karşı ne ölçüde direnç göstermenin özellikleriyle ilgilidir. A kesit alanı ve ℓ medenin uzunluğu ve σ öz iletkenliğine sahip bir bir iletkenin iletkenliği

$$G = \frac{\sigma A}{\ell} \quad (1.4)$$

Buradaki öz iletkenlik öz direncin karşıtıdır. Şayet ρ özdirenç ise

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

ρ

(1.5)

Öziletkenlik ; yük taşıyıcıların yoğunluk miktarına (n) ve onların madde içinde ne kadar hızlı kızılı hareket edebildiğine (μ hareketlilik) bağlıdır.

$$\sigma = n \mu e$$

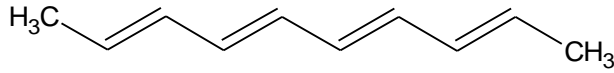
(1.6)

Burada $-e$, elektronun yüküdür.

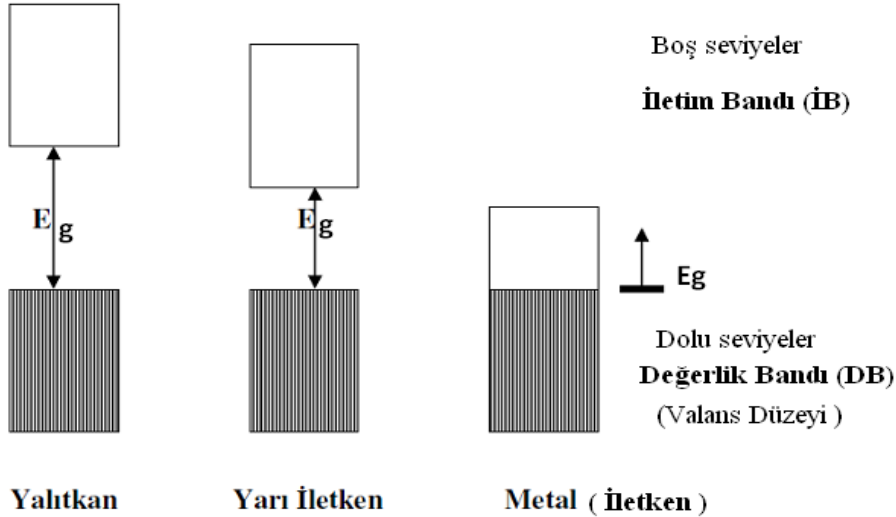
Öz iletkenlik ve öz direnç tamamen maddenin yapısal özellikleriyle alakalıdır. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik bant teorisi yardımı ile açıklanabilir.

1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletken polimerlerdeki elektronları iletmesi için temel yapısal özelliği tümünün polimer zinciri boyunca uzanan tek ve çift bağlardan oluşan bir yapıya sahip olmalıdır. Konjuge çift bağlar içermesidir (konjuge π -sistemi)(Şekil1.1).



Şekil 1.1. Konjüge çift bağ (-trans-poliasetilen).



Şekil 1.2. Bant teorisinin gösterimi.

İletkenlik, bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Bant teorisine göre, en düşük enerjili boş banda iletim bandı (İB) ve en yüksek enerjili dolu banda da değerlik bandı (DB) denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, bant boşluğu (E_g) adı verilen değeri verir. Elektronların

bu hareketi madde iletkenliği meydana getirir. Elektronları dolu banttı boş banda geçebilme kabiliyetine göre maddeler iletken, yarı iletken ve yalıtkan özelliği gösterirler. Bir materyalin iletkenliği kısmen dolu olan değerlik bandı arasındaki boşluğun az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır (Şekil 1.2). Kısmen elektrigi iletirorsa o zaman yarı iletken denir (1-4 eV). Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşı gelir (Blasse ve Grabmaier, 1994), bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir.

Yalıtkan polimerler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, Arrhenius tipinde bir esitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/Kt} \quad (1.7)$$

k : Boltzmann sabiti;

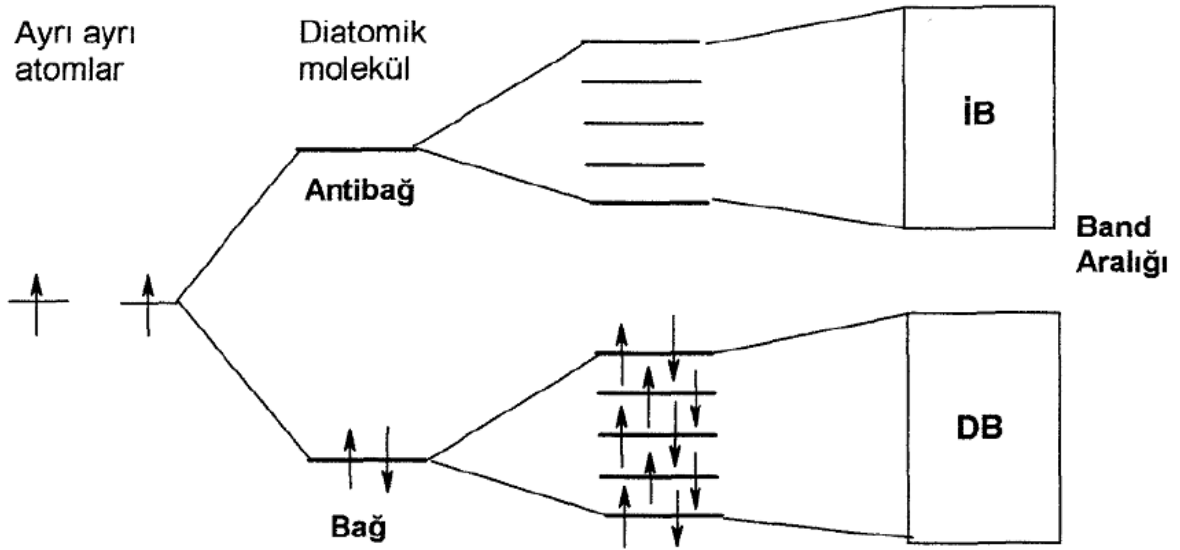
T : Mutlak sıcaklık

σ : İletkenlik (S cm⁻¹)

σ_0 : Sabit; E_a

1.2.1. Bant teorisi

Elektrigi, elektronik yolla ileten poliasetilen gibi bazı moleküllerin iletkenliği tam açıklanamamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan bant kuramı ile açıklanmaktadır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H₂), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri görülmektedir (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşumu (Şahmetlioğlu, 2004).

1.2.1.1. İletkenlik mekanizması

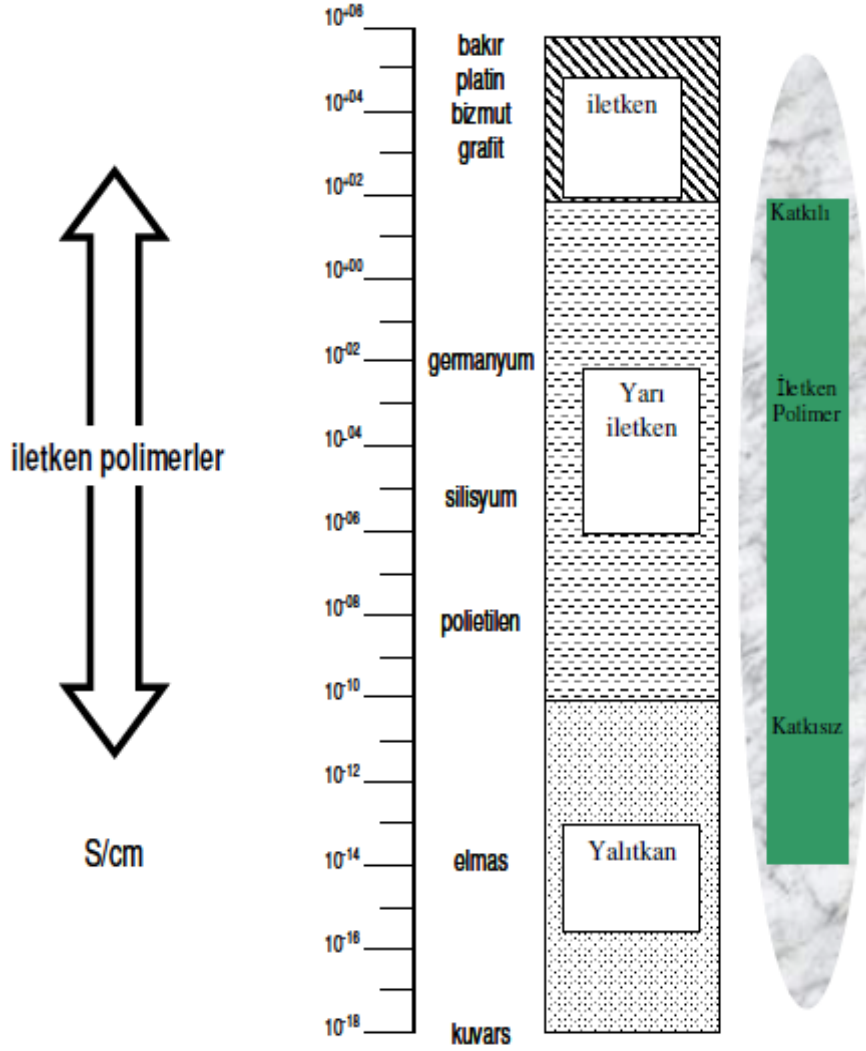
İki farklı enerji düzeyi ortaya çıkar. Oluşan bu bağlara , iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu da aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyi eklenir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya valens bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler. Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır (Dağ 2010).

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya band aralığı, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Saçak 2004).

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band esigi bu geçise izin vermeyecek kadar genistir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya voltajın etkisi band esigi kavramı ile açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı-iletken sekinde ayırımında band esik enerjisinin büyüklüğü yeterli degildir. Yalıtkanlarda band aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarı-iletkenler arasındaki farklardan yalnızca birisidir. Kesin ayırım için baska özelliklerin de incelenmesi gerekir (Saçak, 2004).

Elektrik iletkenligi metallere oranla düşük olan maddelere yarı iletken maddeler denir. Yarı iletken maddeleri metallerden ayıran en belirgin özellik, iletkenliklerinin sıcaklıkla degisimidir. Metallerin iletkenlikleri artan sıcaklıkla azalırken, yarı iletken maddelerin ise sıcaklıkla iletkenlikleri artar (Tunalı ve Özkar, 1999) (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. İletkenlik cetveli.

Bir konjuge polimerin elektriksel iletkenliği, yalıtkanlık veya yarı iletkenlik değerlerinden ($10^{-10} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), metalik iletkenlik değerlerine ($1 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) kadar artırılabilir.

Bütün iletken polimerlerdeki ortak özellikler göz önüne alındığında, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1.1). Fakat, polimerik materyalin iletkenlik özelliği göstermesi için konjügasyon yeterli değildir. Konjügasyona özelliğinin yanında, elektronca zengin ya da fakir yük taşıyıcılarının polimere ilave edilmesi gerekir. Bu ilave işlemi doplama işlemi ile yapılır

1.2.2. Katkılama (Dopingleme) olayı

Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleştirilir (Trung ve ark., 2005).

Band aralığının artması ile taşıyıcı derisimi üstel olarak azalmaktadır. Saf halde konjüge polimerler büyük band aralıklarına sahip olduğundan dolayı taşıyıcı derisimi normal sıcaklıkta çok düşüktür. Bu nedenle, konjüge polimerlerin zincir yapıları iletme için uygunsu da düşük taşıyıcı derisimi nedeni ile düşük iletkenliğe sahiptirler. Bu polimerleri elektriksel iletken yapabilmek için, konjuge U bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek gerekmektedir. Bu işleme “dop etme” denir (Cowie, 1991).

Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Dop edici maddeler ve dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Mazeikene ve Malinauskas, 2000).

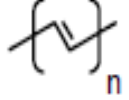

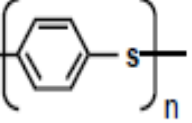
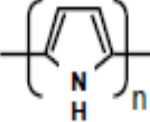

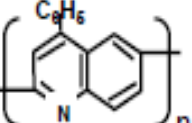
Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü doping olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Randriamahazaka ve ark., 2005). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar.

Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler (Bernasik ve ark., 2005):

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi.

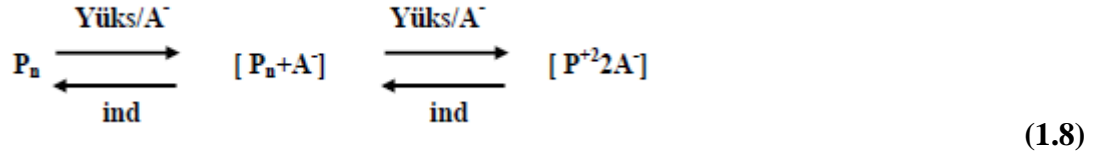
Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

Çizelge 1.1. Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

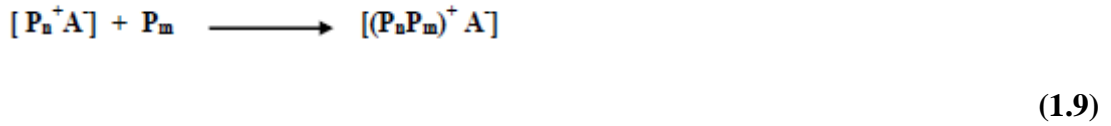
Polimer	Yapısal formülü	Doping	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Poliasetilen		(I ₂ , Br ₂ Li, AsF ₅ , Na)	10 ⁴
Poli-p-fenilen		(AsF ₅ , Li, K)	10 ²
Poli-fenilensülfür		(AsF ₅)	1
Polipirol		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻)	500-7,5x10 ³
Politiyofen		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻)	10 ³
Poli(fenil-kinolin)		(Sodyum naftalür)	50

1.2.3. Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları

Yükseltgen/indirgen süstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doping yapılarak, polimerlerin iletkenlikleri birkaç kat arttırılabilir (Cataldo ve Maltese, 2002; Anunziata ve ark., 2005). Bir polimerin doping edilmesi, elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmasıyla yada polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile olur. Yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi oluşabilir (Sarı B., 1998).



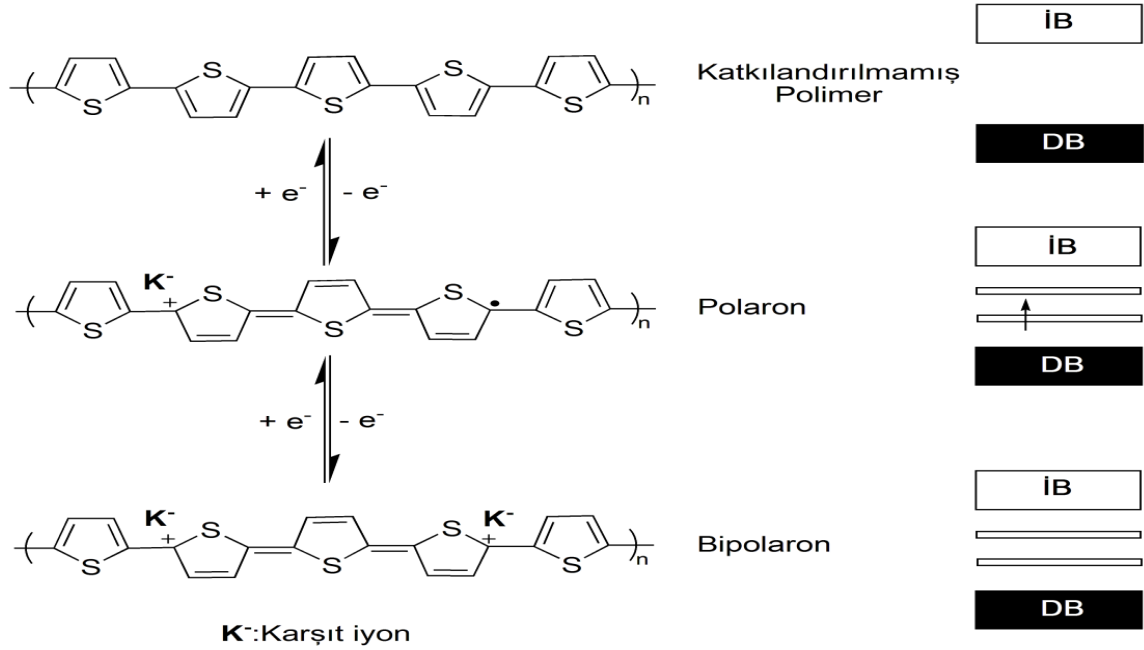
Yukarıda P_n polimer zincirinin bir kısmını, P_m : polimeri gösterir. Bundan dolayı ilk basamakta, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamakta ise ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumunu gösterir. Buna ilaveten ilk redoks reaksiyonundan sonra yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük taşınması kompleksleri oluşabilir.



Pi bağları oluşturan polaronların radikal kısımları ve bundan geri kalan katyonlar zincir boyunca fazlaca hareketliliğe sahiptir. Bu zincir boyunca hareketlilik arttıkça iletkenlik de doğru orantılı olarak artmaktadır. Bundan dolayı yükseltgenme seviyesi artmasıyla birlikte iletkenlik de o derece artmaktadır. Doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, iletkenliği arttırılabilir (Khanna ve ark., 2005).

Polimerin yükseltgenmesi ve dop olmasıyla Polaron ve bipolaronlar oluşmaktadır. Bu olayın nedeni yükseltgenme basamağında polimerden elektronların çıkarılması ve polimer içinde yer alan dopant iyonun, yapıyı pozitif yüklü yapmasındandır. Bunun için doping işleminde farklı spin yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelir. (Kittel, 1986). Doping işlemi esnasında dopant miktarının arttırılmasıyla polaron sayısı artacaktır. Hipolaronlar, polaronlar birbirleriyle etkileşmesiyle olur. İki radikal birleşerek

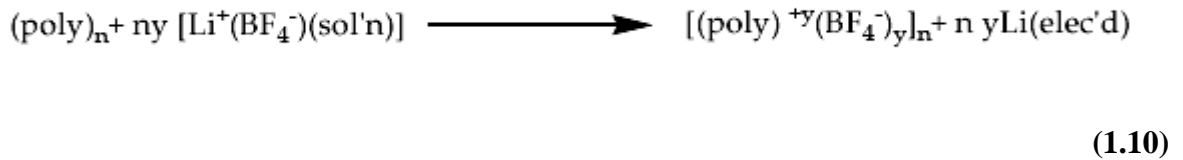
yeni bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Ayrıca bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Polaron ve bipolaron oluşumu politiyofen için (Şekil 1.5.)’ de gibi gösterilir.



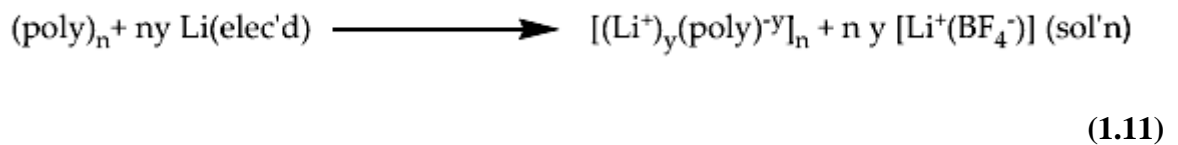
Şekil 1.5. Politiyofen için polaron ve bipolaron oluşumunun gösterimi.

Doping yönteminin kontrol edilmesi için en ideal yol Elektrokimyasal dopinglemedir. Bu durum şu şekilde açıklanır, elektrokimyasal doping işleminde, elektrot, konjüge polimerden elektron alır veya polimere elektron verir ve aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difuze olurlar (MacDiarmid ve Heeger,1979). Elektrokimyasal doping aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir:

p-tipi:



n-tipi:



Burada sol'n çözelti ve elec'd elektrodu simgelemektedir.

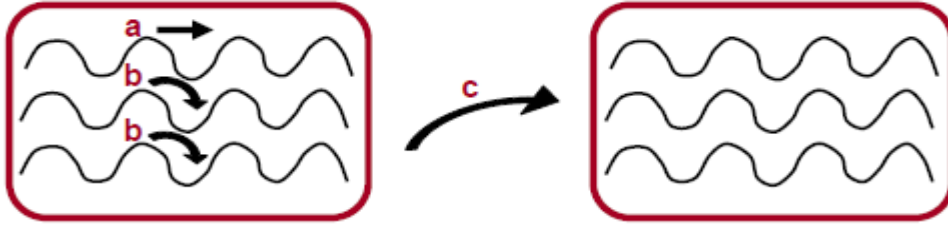
1.2.4. Atlama (Hopping) olayı

Atlama (hopping) faktörü, İletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, ancak polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklar. Atlama olayı, zincirler arası yük transferine ve yük taşıyıcılarının bir molekülden diğerine hareketine denilmektedir. Bu durum, indirgenme ve yükseltgenme ile iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişi ile açıklanmaktadır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır.

- 1-Zincir boyunca yük transferi
- 2- Zincirler arası yük transferi
- 3- Bloklar arası yük transferi.

Yük transferi zincir boyunca polimerin konjügasyon etkisine bağlı iken, zincirler arası transferi polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, yalnızca zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincirin bloklar arasında elektronların taşınması ile de meydana gelmektedir (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi a) Zincir boyunca yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Bloklar arasında yükün taşınması. (tez yazım kuralına göre bu bilgileri ekle yukarıdaki sıralama ile karışıyor).

Bu sebeple, yüklerin tüm hareketleri, bloklar arası, zincir-içi, zincirler-arası hareketler olarak sıralanabilir. Bu üç özellik, polimer içindeki hareketlilik oluşturur. Yani, hareket, μ , ve buna bağlı iletkenlik, hem mikroskobik (zincir-içi ve zincirler arası) ve hem de makroskobik (blok-arası) değerlerle belirlenir.

Birçok atlama (hopping) modelleri ortaya konmuştur. Bunlardan biri de Mott atlama modeline göre, iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)]^\gamma \quad (1.12)$$

formülü ile verilir.

Burada, σ_0 ve T_0 sabitler ve γ bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir.

Boyuta bağlı olarak bu sayı, atlama (hopping) yöntemi yolu ile aşağıdaki formül ile bulunur (Lyons, 1994).

$$\gamma=1/1 + d \quad (1.13)$$

Burada boyutluluğun, yük taşıyıcılarına uygun bir tür transferini ifade ettiği düşünülmelidir. Birçok polimerik materyalin elektronik iletkenliği 3 boyutlu (3-D) olup, doğrusal log σ vs. T^{1/4} bağımlılığı sıçrama yönteminde transfer için geniş bir aralıkta kullanılır (Epstein ve ark., 1998; Rieke ve ark., 1995).

1.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler aşağıdaki teknik yöntemler kullanılarak sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Fotokimyasal polimerleşme
4. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
3. Emülsiyon polimerleşmesi
4. Katı-hal polimerleşmesi
5. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

İletken polimerlerin sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu polimerizasyon metodlarından daha çok kullanılanları elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur. Bu yöntemlerin tümünde dikkate edilecek husus, π -elektron konjugasyonunun arttırılmasıdır. Polimerizasyon kimyasal veya elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilebilir. Eğer yüksek kalitede film elde edilmek isteniyorsa, elektrokimyasal yöntem uygundur. Bundan dolayı uygulanan potansiyel kontrol edilebilir. Buna ilaveten, filmin kalınlığı döngü sayısı belirlenerek ayarlanabilir. Bütün bunların yanı sıra, elektrokimyasal polimerizasyon sonrası, polimerin karakterize edilmesi de kolaydır; polimer elektrot yüzeyine kaplandıktan hemen sonra redoks davranımı incelenebilir. Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer bir avantajı da az miktarda monomerle çalışmanın mümkün olmasıdır. Fakat eğer fazla miktarda polimer gerekiyorsa (bilimsel, teknolojik ve/veya endüstriyel uygulama alanları için) kimyasal polimerizasyon çok daha uygun bir yöntemdir (INZELT, 2008).

1.3.1. Kimyasal yöntem

Kimyasal polimerleşme; diğer iletken polimer sentez yöntemlerine göre fazlaca kullanılan bir metottur. Kimyasal olarak, kondenzasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu sonucu yalıtkan olarak elde edilen polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle doplanarak iletken hale getirilirler. Bu yöntemle, monomer uygun bir çözücüde çözülerek (Bereket ve ark., 2005), katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimer sentezlenir. Uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması kimyasal yöntemde önemlidir. Mesela polianilin farklı tuzlar ((NH₄)₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇, KIO₃, FeCl₃, KMnO₄) kullanılarak sentezlendiğinde, elde edilen polimerlerin farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Cao ve ark., 1989). Kimyasal yöntemle konjuge polimerlerin tümü sentezlenebilmektedir. Poli(p-fenilen) sentezinde de dopant olarak CuCl₂ ve katalizör olarak AlCl₃ kullanıldığında elektriksel iletkenlik göstermemesine karsın dopant olarak AsF₅ veya Li kullanıldığında 0,3-500 S cm⁻¹ arasında değişen iletkenlik gösterdiği görülmüştür (Toshima, 1995). Pirol'ün FeCl₃-metanol ortamında kimyasal polimerizasyonu ile yaklaşık 200 S cm⁻¹ iletkenlik gösteren polimer sentezlenmiştir (Machide, 1989).

Kimyasal polimerizasyon yükseltgenme polimerizasyonu ile ya da geçiş-metalleri destekli polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilir. Geçiş-metalleri destekli polimerizasyon için birçok mekanizma söz konusudur: Still, Suzuki, Yamamoto, Kumada, Rieke McCullough “Cross-Coupling” tepkimeleri ve Grignard Metatez tepkimesi. Dolayısıyla herbirinin birer avantajı ve kullanım sebebi söz konusudur. Örneğin, Still tepkimesi ile oldukça düşük bant aralıklı (0.7 eV kadar) polimerler sentezlenebilirken, Suzuki tepkimesi ise genellikle suda çözünebilir polimerlerin ve polimer elektrolitlerin sentezi için kullanılır (JONES, 2007). Yükseltgenme polimerizasyonunun mekanizması elektrokimyasal polimerizasyonla aynıdır.(bu mekanizmayı öğren) Ayrıca her ikisinde de polimerizasyon radikal katyonun oluşması ile başlar, yalnızca başlatıcılar farklıdır. Birisinde kimyasal yükseltgeyici olayı başlatır, diğerinde ise uygulanan potansiyel, ama elektrokimyasal olanı daha kontrol edilebilir. Demir(III) klorür (FeCl₃) (BEAUJUGE, 2008), amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) (WANG, 1994; İÇLİ, 2009), ve antimonipentaklorür (SbF₅) (JONES, 2007) kimyasal polimerizasyonlarda sıkça kullanılan yükseltgenlerdir. (NH₄)₂S₂O₈ suda çözünen bir yükseltgendir, bu sebeple suda çözünen monomerler için uygundur.

1.3.2. Elektrokimyasal yöntem

Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyelin verilmesi ile elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleşir. Polimerizasyon ya çoklu döngü verilerek (döngülü voltametri, CV) ya da sisteme sabit potansiyel (controlled potential coulometry) veya sabit akım (chronoamperometry) verilerek gerçekleştirilir. Genellikle tercih edilen yöntem sabit potansiyel yöntemidir. Çünkü elde edilen polimerin kalınlığı mC cinsinden bilinebilir. Yani elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi yapılırken, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrolit yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilmektedir. Yani polimerler, yükseltgenmiş hallerinde, iletken olarak elde edilirler. Polimer filmlerinin kalınlık ve yapısı ise elektroliz süresince kontrol edilebilir (Kossmehl ve Schopf, 1997).

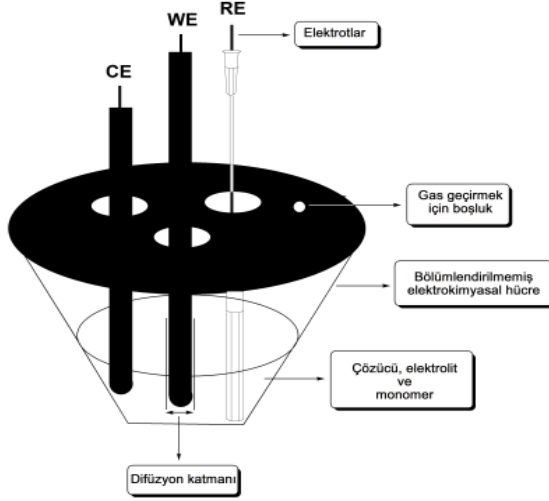
Diğer yöntemlerden daha çok tercih edilmesinin nedeni elektrokimyasal yöntem elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi kolay olduğundan dolayıdır. Bununla birlikte katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Polipirol, politiyofen, polianilin gibi polimerler sentezlenebilir (Kumar ve Scharma, 1998). Elektrokimyasal teknik kullanılarak Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle iletken polimerler oluşturulabilir. (Çizelge 1.2) ' de birkaç aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan, 1999).

Çizelge 1.2. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri

MONOMER	YÜKSELTGENME POTANSİYELİ (V)(SCE)
PİROL	1,20
BİPİROL	0,55
TERPİROL	0,26
TİYOFEN	2,07
BİTİYOFEN	1,31
AZULEN	1,05
PİREN	0,91
KARBOZOLL	1,3
ANİLİNE	0,71

Elektrokimyasal analiz esnasında sabit potansiyel elektrolizinde üç elektrot kullanılır: referans elektrot (reference electrode, RE) , çalışma elektrodu (working electrode, WE), karşıt (yardımcı) elektrot (counter or auxiliary electrode, CE) (Şekil 1.7.). Yapılan Ölçüm esnasında, referans elektrot ile çalışma elektrotu arasında potansiyel farkı ayarlanıp takip edilirken çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım değeri

ölçülür. Hücre içine konulan sulu ve susuz ortamdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamagramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşmesi gerçekleştirilmektedir. Bu durumda dikkat edilmesi gereken husus, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde solvent olarak, destek elektrolit veya elektrodların reaksiyon vermemesi olacaktır. Monomerin indirgenmesi yada yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal kation zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır (Borole ve ark., 2002).



Şekil 1.7. Elektrokimyasal çalışma hücresi. Çalışma elektrodu (working electrode, WE), karşıt (yardımcı) elektrot (counter or auxiliary electrode, CE), referans elektrot (reference electrode, RE).

Kullanılacak olan çalışma elektrotunun türü aşağıdaki kriterlere göre değişir.

- yapılacak olan çalışmanın amacına,
- monomer tipine,
- elde edilen polimerin elektrot yüzeyindeki kararlılığına göre belirlenebilir.

Mesela, korozyon çalışmaları için genellikle çelik elektrot kullanılırken, SPEL analizleri için şeffaf olması sebebiyle ITO elektrot kullanılır. Karbon, altın (Au) ve platin (Pt) elektrotlar ise kullanıldıkları potansiyel aralıklarında inert metaller oldukları için tercih edilirler.

Karşıt elektrot seçimi de çalışma tipi ve koşullarına göre belirlenir. Genelde Pt elektrot tercih edilir. Burada en önemli husus, karşıt elektrotun alanının çalışma elektrotuna oranla daha büyük olmasıdır. Gerekçe ise ileride bahsedilecek olan çalışma elektrotuna madde akışının potansiyel farkı yolu (migration) ile olmasını engellemektir. Referans elektrot olarak Ag tel, Ag/AgCl and standart kalomel elektrotlar (SCE) kullanılır. İç referans (internal reference) olarak da ferrosen çözeltisi tercih edilir (Cihaner, 2011).

1.3.2.1. Çözücü

Kullanılan çözücü monomeri çözmelidir ve elde edilen polimer de bu çözücüde çözünmemelidir. Polimer, yüzeyine akmadan kaplanmalıdır. Bazı durumlarda bu iki özellik aynı anda tek bir çözücü ile elde edilemez. Bu durumda çözücü karışımları kullanılır.

Geniş potansiyel aralığı ve yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon= 37$) nedeniyle , asetonitril (ASN) sık sık kullanılan bir çözücüdür. Asetonitrilden sonra daha çok kullanılan diğer çözücüler ise dimetil formamit ($\epsilon= 37$), diklorometan (DKM) ($\epsilon= 9$), tetrahidrofuran ($\epsilon= 7$), nitrobenzen, etanol, nitromethan, benzonitril ($\epsilon= 25$), propilen karbonattır ($\epsilon= 64$). Bazı çözücüler karışımlar şeklinde kullanılır.

Örneğin, bu çözücüler içerisinde ASN ve DKM bazı durumlarda karışım şeklinde kullanılır. Bununla birlikte, bazı durumlarda çözücü ortamında suyun az miktarda bulunması tercih edilirken (mesela pirol"ün polimerizasyonu sırasında), bazı durumlarda ise hiç bulunmaması tercih edilir (mesela tiyofenin polimerizasyonu sırasında) (WISE, 1998). Potansiyel penceresi veya bilinen adı ile çalışma aralığı çözücü seçiminde önemli bir parametredir.

(Çizelge 1.3)"de elektrokimyasal polimerizasyon/analizde sıkça kullanılan bazı çözücülerin potansiyel pencereleri verilmiştir. Bu değerler, çözücüye de bağlı değildir. Kullanılan referans elektrot, çalışma elektrotu, destek elektroliti de az veya çok bu değerler üzerinde etkindir.

Örnek olarak, bu çizelgede verilen değerler Pt çalışma elektrotu, SCE referans elektrotu ve tetra-n-bütül amonyum perklorat destek elektroliti kullanılarak verilmiş sonuçlardır (WISE, 1998). Çözücünün saflığı ve kuruluşu da redoks penceresi üzerinden etkindir. Eğer çözücü kafi derece de saf ve kuru olmazsa çalışma aralığında istenmeyen tepkimeler gözlenebilir.

Çizelge 1.3. Sıkça kullanılan çözücülerin çalışma aralıkları (WISE, 1998)

ÇÖZÜCÜ	YAKLAŞIK ÇALIŞMA ARALIĞI (V) SCE'A KARŞI
ASETONİTRİL (ASN)	+2.7 'DEN -3.2'YE
DİMETİL FORMAMİT (DMF)	+2.0 'DEN -1,8'E
PROPİLEN KARBONAT (PK)	+2.0 'DEN -2.0'A
DİKLOROMETAN (DKM)	+1,8 'DEN -1.7'YE
SU	+1.1'DEN -0,8'E

Kimyasal senteze göre elektrokimyasal polimerleşmesinin bazı üstünlükleri vardır:

- Reaksiyon oda sıcaklığında meydana gelir.
- Polimer filmleri direkt olarak elektrot yüzeyinde meydana getirilir.
- Homojen filmler oluşur.
- Film kalınlığı kontrol etmek için uygulanan gerilim veya akım değiştirilebilir.
- İstenen iyon ve polimer doplaması, film oluşumuyla aynı zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- Saflaştırma işlemlerine ihtiyaç duyulmaz.
- Aşı kopolimerleri ve kopolimer elde edilir

Monomersiz ortamda analize başlamadan yada elektrokimyasal polimerizasyon öncesinde, çözücü ve elektrolitin döngülü voltametri alınır (background). Bunun amacı, çözücü ve elektrolitin yeteri kadar temiz olduğundan emin olmak ve eğer bilinmiyorsa çözücünün çalışma aralığını belirlemektir. Bu analiz süresince sistemden geçen akım $1\mu\text{Acm}^{-2}$ 'den fazla olmamalıdır (DUBOIS, 2003).

1.3.2.2. Destek elektroliti

Elektrokimyasal tepkime, elektrokimyasal hücrenin tamamında gerçekleşmez; bu tepkimeler çalışma elektrotunun yaklaşık 3-8 A^oluk bir alanda gerçekleşir. Tepkimenin olduğu bu alana “difüzyon katmanı” (diffusion layer) denilir. Monomerlerin bu alana gelmiş “madde akışı” (mass transfer) yoluyla olur. Madde akışı ise üç şekilde olur: Difüzyon, potansiyel farkı sebebiyle (migration) ve konveksiyon. Difüzyonun nedeni, elektrokimyasal tepkime sonrasında difüzyon tabakasında konsantrasyon değişimiyle konveksiyon çoğunlukla karıştırma ile sağlanır.

Randles-Sevcik Eşitliğine göre, elektrokimyasal polimerizasyon/analiz anında olayın sadece difüzyon kontrollü olması istenir. Konveksiyon ve potansiyel farkı sebebiyle göç, bu olay sayesinde engellenir. Karıştırma yapılmazsa konveksiyon önlenmiş olur, potansiye fark sebebiyle göç ise destek elektrolit ilave edilerek önlenir.

$$\dot{I}_p = kn^{3/2} AC(VD)^{1/2} \quad (1.14)$$

\dot{I}_p : Sinyal akım değeri

k : Sabit

n : Aktarılan elektron sayısı (gnellikle 1)

A : Elektron alanı (cm²)

C : Derişim (mol/mL)

V : Tarama hızı (Volt/s)

D : Difüzyon katsayısı (cm²/s)

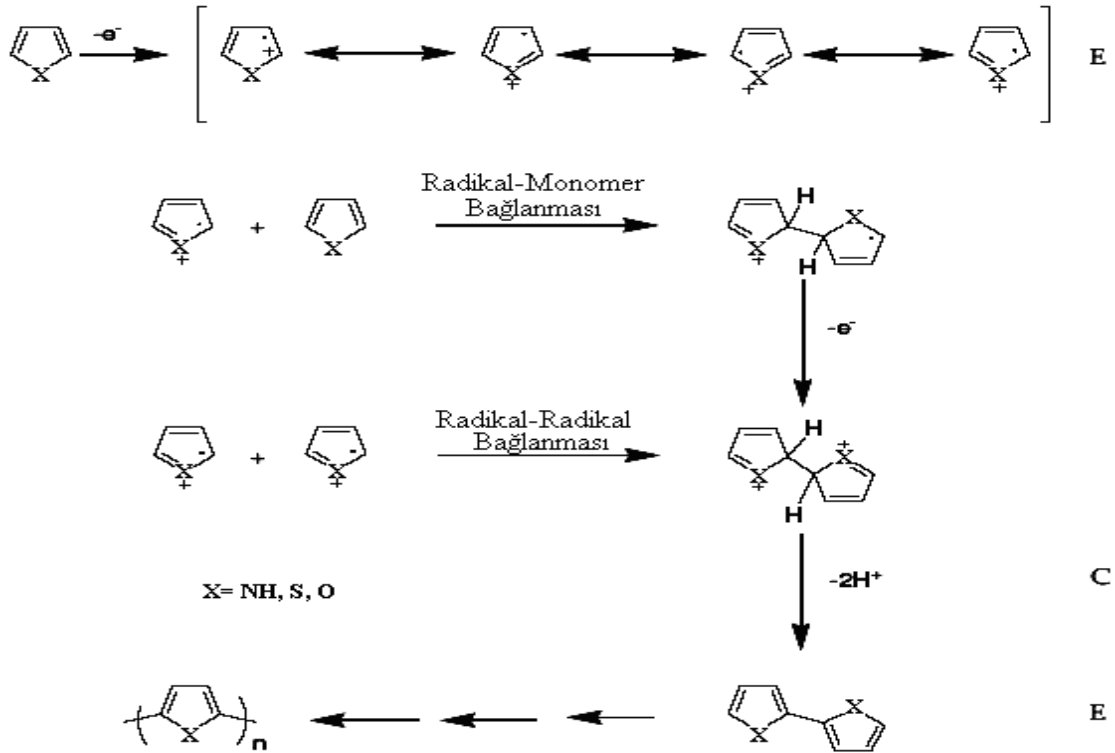
Destek elektrolitin amacı, sadece potansiyel farkı nedeniyle gerçekleşen göçü önlemek değil, aynı zamanda katkılandırma esnasında zıt iyon olarak da görev yapar. Tetrabütilamonyum tetrafloroborat, potasyum klorür (KCl), Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAH), lityum perklorat (LiClO₄), (TBABF₄) ve potasyum nitrat (KNO₃) çoğunlukla kullanılan destek elektrolitlerdir.

Bu yapılan araştırmalar göstermiştir ki destek elektrolitin şekli, örneğin polimer filminin elektrot yüzeyinde oluşma hızını, iyonun büyüklüğü etkilemektedir. Ayrıca, kullanılan elektrolit, meydana gelen polimer filminin yapısını da etkilemektedir. Örneğin, BF₄-ya da ClO₄- içeren polianilin filmlerinin Cl⁻ veya NO₃⁻ içerenlere oranla daha sıkı yapıda oldukları gözlemlenmiştir (INZELT, 2008).

1.3.2.3. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Pirol, tiyofen, selenofen, furan gibi heterohalkaların anodik bağlanma yoluyla elektrokimyasal polimerizasyonuna ait tepkime mekanizması (Şekil 1.8.)' da verilmiştir. Birinci basamakta elektrokimyasal (E), monomer yükseltgenerek radikal katyon haline gelir. Monomerin çözültiden difüzyonu, elektron-transfer tepkimesine göre daha yavaş olması nedeniyle, oluşan yüksek derişimdeki radikaller, devamlı elektrot yüzeyi etrafında bulunurlar. İkinci basamak, bağlanmanın iki değişik şekilde ilerlemesi nedeniyle biraz karmaşıktır. Bağlanma, iki radikal katyonun birleşmesi sonucu ya da heterohalkalı monomere radikal katyonun eklenmesi ile devam eder. İki radikalın bağlanarak, Radikal-radikal bağlanması, ilk önce dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve sonrasında iki

protonun kaybedilmesi sonucu tekrar aromatik dimer yapının oluşması aşamalarını içerir. Kimyasal basamak ile aromatik yapının tekrar kazanılması ile gerçekleşir (C). Potansiyel sebebiyle monomer, dimere oranla daha zor yükseltgenerek, radikalik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde ilerler. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, monomer, radikalik katyonla reakte olarak diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötr dimer meydana getirir. Bu dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelişi ve ortamdaki bir monomerle etkileşimi sonucu trimer yapı meydana gelir ve bağlanmanın böyle devam etmesi sonucu da polimer zinciri uzar. Elektrolitik ortamda oligomerin çözünmez hale gelişi ve elektrot yüzeyinde çökmesi ile polimerleşme tamamlanır (Pagani ve ark., 1993; Audebert ve ark., 1995). Elektrokimyasal polimerizasyon, genel bir E(CE)n mekanizmasına göre devam eder



Şekil 1.8. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.

1.3.2.4. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi

Bazı uygulamalar için, heteroatom içeren iletken polimerlerin sentezinde, substitüsyon çok önemlidir. İyonik iletkenliğini, polimerin çözünürlüğünü, bant boşluğunu, yapısını ve diğer bileşiklerle kompozit oluşturabilme özelliğini, polimerin yan zincirindeki substitüentin pozisyonu ve karakteri (elektron alan-akseptör veya elektron veren-donör) etkiler. Heteroatom içeren polimerlerin, yapısındaki elektronegatif S, N ve O gibi atomlar sebebiyle zincirler arası etkileşim çok fazladır ve bu sebeple çözünürlükleri

azdır. Ancak bu çeşit monomerler 3 pozisyonlarından uzun alkil zincirleri ile substitüe edilirse, zincirler arası mesafe, polimerizasyon sonunda artacağından dolayı, çözünürlük artar (Inganas ve diğ., 2003).

Heteroatom içeren polimerlerin elektron yoğunluğu, elektron salıcı veya elektron çekici grupların meydana getirdiği elektronik etki sebebiyle değişir. Eğer bu tür monomerler siyano (CN), aldehit (CHO) veya nitro (NO_2) gibi elektron çekici gruplarla substitüe edilirse, substitüe edilmemiş moleküle göre daha yüksek potansiyelde yükseltgenirler; bu yüzden de elektropolimerleşmeleri zorlaşır. Elektrodonör gruplar için bu olay tam tersidir. Yani, elektrodonör gruplarla substitüe edilen heteroatom içeren monomerler, halka içerisindeki elektron yoğunluğunun artmasından dolayı daha düşük potansiyelde yükseltgenerek, elektrokimyasal polimerizasyona uğrarlar.

Substitüent yükseltgenme potansiyelini etkilediğinden dolayı, molekülün temel hal enerji seviyesini düşürür ya da artırır ve buna göre bant boşluğu değeri de değişir. Örneğin; politiyofenin bant boşluğu değeri 2.0 eV iken, tiyofenin 3,4 pozisyonlarından etoksi grupları ile substitüe edilmesi ile açığa çıkan, poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)' in bant boşluğu değeri 1.6 eV' dur (Reynolds ve Irvin, 1998).

1.3.3. Fotokimyasal polimerizasyon

Fotonlardan yararlanarak polimerizasyon reaksiyonu başlatılır.. Pirol fotoduyarlayıcı olarak rutenyum (II) komplekslerini kullanarak sentezlenebilir. Fotoaydınlanma altında rutenyum (II) rutenyum (III) e yükseltgenir ve polimerizasyon bir elektron transfer yükseltgenme süreci ile başlar.

1.3.4. Plazma polimerizasyonu

Uygun substratta kuvvetlice bağlanan ultra ince düzgün tabakalar (50-100 Å) hazırlayan bir tekniktir.

1.3.5. Metatez polimerizasyonu

Monomerdeki bütün çift bağların aynı şekilde gözlenebilmesi nedeniyle diğer bütün polimerizasyonlardan farklıdır. Ziegler Natta polimerizasyonundan geliştirilmiştir, kullanılan katalizörler benzerdir.

Metatez polimerizasyonu üç şekildedir.

- a) siklo olefinlerin halka açılması metatezi (ROMP)
- b) akrilik- akrilik ya da sikliklerin metatezi
- c) diolefinlerin metatezi

1.3.6. Piroliz

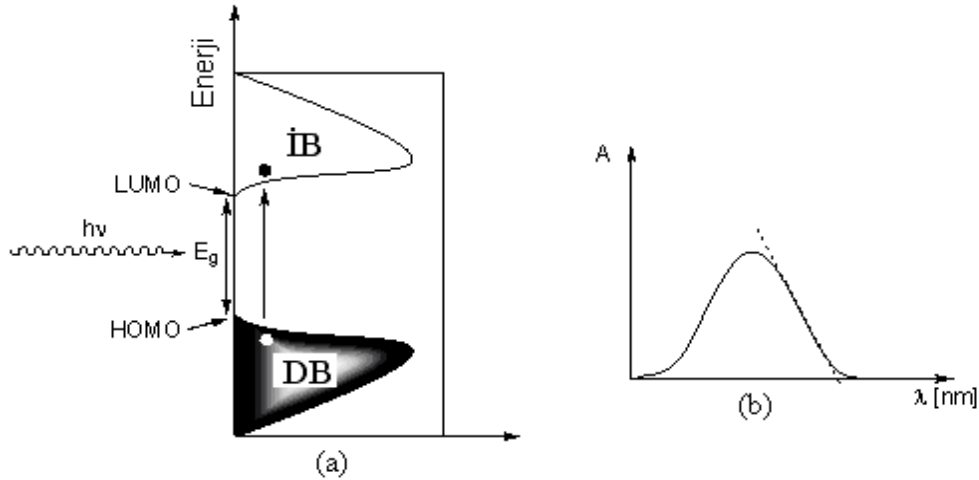
Kullanılan en eski yaklaşımlardan birisi olan piroliz; eklenmiş aromatik yapılar oluşturmak için ısıtma ile polimerden heteroatomların çıkarılması şeklinde gerçekleşir. .

1.4. İletken Polimerlerin Bant Boşluğu Ayarlama Yöntemleri

1.4.1. Optik absorpsiyon yöntemle band boşluğu hesabı

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Yarı iletken konjuge polimerlerin çoğu band boşluk değeri 4 eV dan 0.5 eV'a kadar değişen görünür bölge ışığından etkilenir. Yeteri kadar bir enerjiyle ışık molekül tarafından absorplandığında (Şekil 1.9. (a) ve (b)) görüldüğü gibi bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer.

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküller için en önemli parametrelerden birisi bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO'dan LUMO seviyesine çıkarmak için gerekli en düşük enerji, optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir. Bant boşluğunun artış ya da azalışı iletken polimerlerde, absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye veya kırmızı bölgeye kaymalara sebep olur. Uyarılmış halden temel hale geçer elektron ise ışımali ya da ışımsız olarak geri döner. Polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe teğet çizilerek ile optik band boşluğu bulunur. Bu teğet ve apsisin kesişim değeri ise molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 1.9. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.

Elde edilen sonuç dalga boyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Dalga boyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliğinden yararlanılabilir.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.15)$$

E:enerji (J)

h: Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js)

c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹)

λ : dalga boyunu (m)

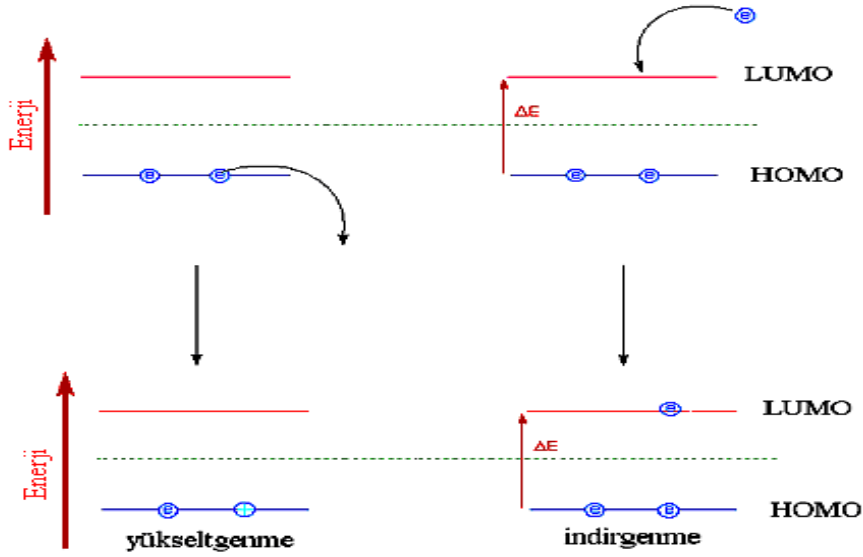
Bilindiği gibi 1eV, 1.602×10^{-19} J'e eşittir ve bir çevrim eşitliği ile hesaplamalar yapıldığında aşağıdaki denklem band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(\text{eV}) = \frac{1240.8}{\lambda (\text{nm})} \quad (1.16)$$

1.4.2.Elektrokimyasal yöntemle band boşluğu hesabı

Bu yöntemle band boşluk değeri hesaplanabilmektedir. Ancak HOMO ve LUMO'nun enerjistik değerleri ayrı ayrı saptanmaktadır. Elektrokimyasal band boşluğu değerleri ve iletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, döngüsel voltametri yöntemi ile belirlenebilir. Döngüsel voltametri yöntemi ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebileceği belirlenir. Enerji bandlarının enerjilerinin bu yöntemle belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir.

İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden dolayı döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO pozisyonuna elektron alacağından dolayı döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 1.10).



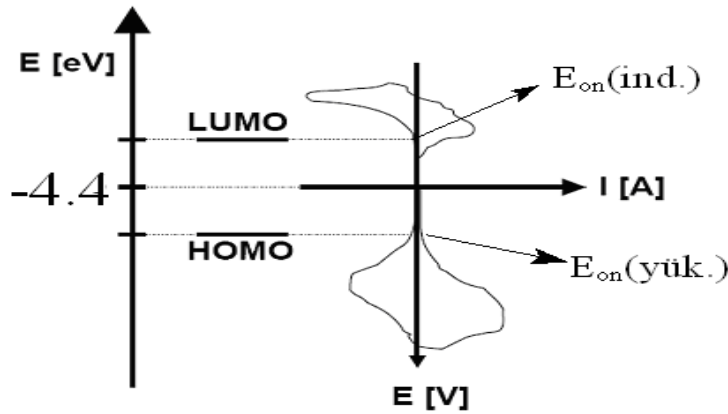
Şekil 1.10. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Yu ve ark. tarafından önerilen hesaplama yöntemi kullanılabilir (Yu ve ark., 1996).

$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{on}}(\text{ind.}) - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4.8) \quad (1.17)$$

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{on}}(\text{yük.}) - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4.8) \quad (1.18)$$

Burada; $E_{\text{on}}(\text{ind.})$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{\text{on}}(\text{yük.})$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Bu değer sonuçlarının enerjistik olarak karşılıkları Şekil 1.11’ de gösterilmiştir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



Şekil 1.11. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları.

1.4.3. Bant boşluğunu ayarlamak için önerilen teoriler

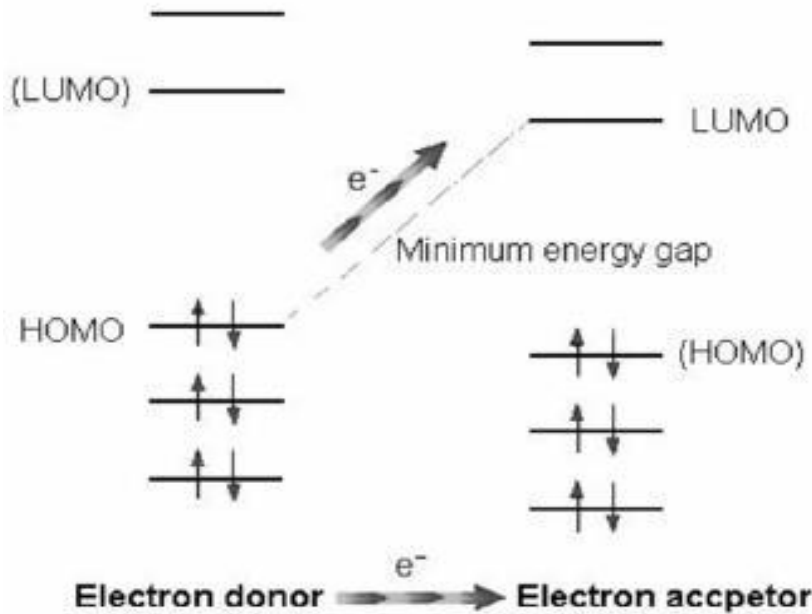
Bant boşluğunu ayarlamak için kullanılan dört değişik yöntem bulunmaktadır.

1. Bağ Uzunluğunun Değişimi
2. Düzlemsel Sistemlerin Oluşturulması
3. Aromatik Grupların Eklenmesi
4. Donör Akseptör Grupların Etkisi

Donör akseptör grubu etkisiyle bant boşluğunu ayarlamabilmektedir. Bu sayede uygun bant boşluğuna ait monomerler elde edilmektedir.

1.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları

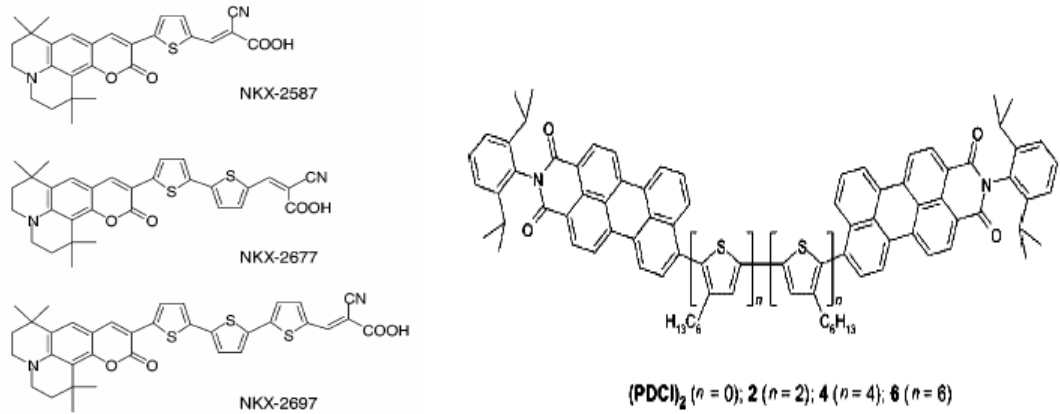
Küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hollere (-p tipi veya -n tipi) ulaşabilme yeteneklerinden ötürü, düşük bant boşluğu donör-akseptör polimerleri önemlidirler. HOMO enerji düzeyinin güçlü bir donör molekülünden düşük, bir akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör ve akseptör birlikte kullanılarak yeni bir molekül sentezlenmesi sonucu oluşan yeni HOMO enerji düzeyi, donörün HOMO düzeyine ve LUMO enerji düzeyi de akseptörün LUMO düzeyine yakın olacağından, elde edilen donör-akseptör molekülün HOMO/LUMO boşluğu (bant boşluğu) azalır. (Şekil 1.12.) Yani güçlü bir donör ile akseptörün kombine edilmesi ile bant boşluğu daha az olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (Van Mullekom, 2001). Elde edilen bu polimerler, polimerik, elektrokromikler, fotovoltaiçler ve ışık yayan diyotlar (PLED) da kullanılırlar.



Şekil 1.12. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.

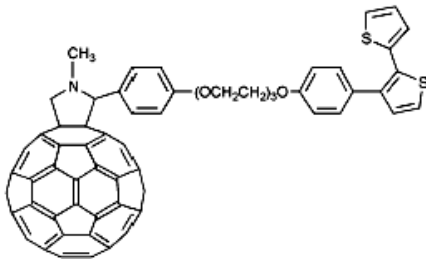
Elektrokromik materyallerdeki polimer zinciri üzerinde elektro-donör ve elektro-akseptör grupların bulunması değişik elektronik geçişleri sağlayacağından, uygulanan pozitif ve negatif potansiyel ile çok geniş bir renk skalasının polimer filmi üzerinde görülmesi mümkündür (Sönmez, 2005).

Literatürde polimer zincirindeki pozisyonlarına göre, donör-akseptör tipi moleküller iki şekilde adlandırılmaktadır. Birinci adlandırmada, donör grup ile akseptör grup polimerin ana zinciri üzerinde düzenli ya da düzensiz olarak tekrarlanmaktadır. Bu şekildeki polimer ya da moleküllere literatürdeki adıyla “*dyad*” ya da “*triad*” moleküller denir. Buna örnek olarak aşağıdaki moleküller verilebilir. (Chen ve ark., 2005; Cremer ve ark., 2005; Muellen ve ark., 2005).



(1.19)

İkinci adlandırmada ise akseptör molekül, donör polimer zincirinin yan grubunda yer almaktadır ve bu şekildeki polimer ya da moleküller “*double cable*” olarak adlandırılmaktadır. Literatürdeki tiyofen-fulleren *double cable* polimeri aşağıda gösterilmiştir (Cravino ve diğ., 2000).



(1.20)

1.5.1. Elektrokromik Polimerler

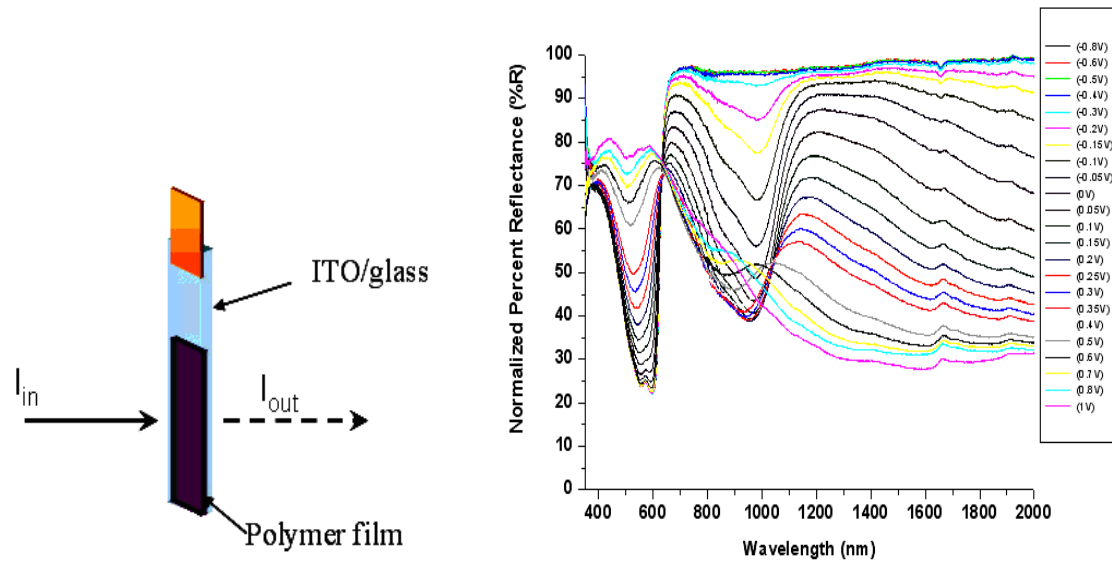
Elektronik malzeme olarak iletken polimerler de gelecekte önemli olacak malzemelerdir. Çünkü inorganik malzemelere göre birçok üstünlükleri vardır. Örneğin; işlenebilirlik, renk ayarlanabilmesi, tek bir madde ile birçok rengin bir arada elde edilmesi,

yüksek redoks kararlılığı, hızlı anahtarlanabilme gibi (SKOTHEIM, 2007). Elektrokromik ekranlarda bir polimerin kullanılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- Renk değişiminin gözlenebilir olması.
- Renk değişimi elektrokromik cihazın tamamında homojen olmalı ve uygulama alanına bağlı olarak yeterince hızlı olmalıdır.
- Elektrokromik cihaz redoks halleri arasında defalarca anahtarlanabilmelidir (yaklaşık 106 kez).
- Malzeme açık hava koşullarında kararlı olmalı ve toksik olmamalıdır (WISE, 1998).

İletken polimerler, son zamanlarda ekranların ve ışık yayan diyotların (LED), fotovoltaik sistemlerin, yakın kızılötesi (NIR) araçların ve elektrokromik araçların uygulamalarında kullanılacak en önemli malzemelerdir. Polimerlerin diğer elektrokromik materyallere göre en önemli üstünlüklerinden biri ise, polimer zincirinin kolayca modifiye edilip kullanıma hazır hale gelebilmesidir.

Elektrokromik polimerlerin optik özellikleri spektroeletrokimya ile incelenir. Görünür bölge spektrumunda bu elektrooptik değişimler, materyalin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşum sonucu meydana gelir. Bunun yüzden polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve sonrasında polimer filminin absorbansı, uygulanan her voltaj değeri için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler.

Çizelge 1.4.Yaygın olarak bilinen bazı elektrokromik polimerlerin özellikleri (Wise, 1998)

POLİMER	RENK DEĞİŞİMİ	UYGUN POTANSİYEL(V)	ANAHTARLANABİLME KARARLILIĞI
POLİANİLİN	SARIDAN YEŞİLE	2	~10 ³ KEZ
POLİTİYOFEN	KIRMIZIDAN MAVİYE	2	~10 ³ KEZ
POLİPROPİLEN	SARIDAN KOYU MAVİYE	1.5	~10 ³ KEZ
POLİİZOTİYANAFTALİN	MAVİDEN AÇIK SARIYA	-	~10 ³ KEZ

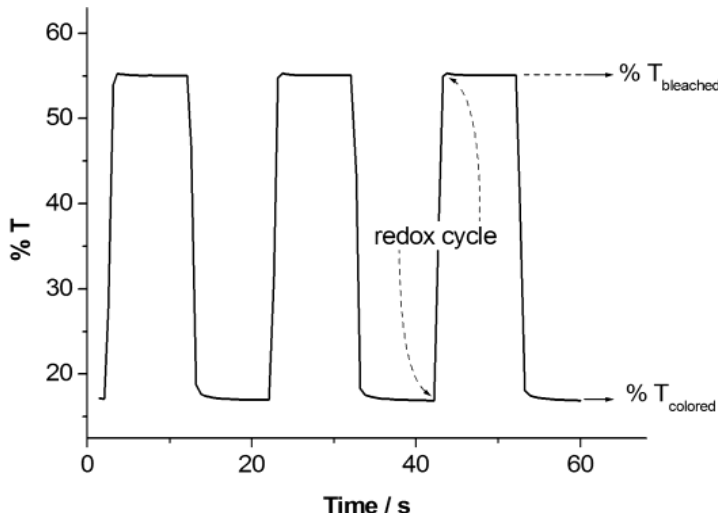
Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit (WO₃) ve iridyumdioksit (IrO₂) (Granqvist, 1999) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Sonralarda ise, viyolojenler, metalofalosiyeninler ve iletken polimerler gibi organik materyaller elektrokromik uygulamalarda daha önem kazanmıştır (Sönmez ve ark., 2005; Schwendeman ve ark., 2002) (Çizelge 1.4). Organik materyallerin en önemli avantajlarından biri, elektrik akımı verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu materyallere ait farklı renklerin gözlenebilmesidir (Sichel ve ark., 1977; Argun ve ark., 2004). Polimerik elektrokromikler ile son 10 yıldır yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, onların endüstrideki kullanımları halihazırda yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu vs. gibi bazı önemli parametreler söz konusudur.

Elektrokromik malzemelerin kalitesi elektrokromik zıtlık, anahtarlanma zamanı ve renk verimi gibi parametreler ile belirlenebilir (Jones, 2007). Ancak bütün bu parametreler elde edilen polimer filminin kalınlığına ve morfolojisine bağlıdır. Bu nedenle, değer verilirken polimer filminin kalınlığı, soğurma bandının yoğunluğu veya ne kadar mC kaplandığı verilmelidir. Bu değerler, kronoabsorptometri /kronokulometri tandem analiz yöntemi ile in situ SPEL analizi ile ölçülür.

1.5.1.1. Elektrokromik zıtlık

Optiksel zıtlık oranı, polimer filminin spesifik bir dalga boyunda redoks değerleri arasında anahtarlanırken elde edilen geçirgenlik farkına denir. Bu oran, elektrokromik malzemeler için önemli bir özelliktir ve malzeme yükseltgenmiş ve nötr halleri arasında anahtarlanırken, sabit λ_{max} değer(ler)inde kronoabsorptometri ile ölçüm yapılır. Elde edilen sonuçlardan, malzemenin renksiz olduğundaki yüzde geçirgenlik (% Tbleached) değerinden, renkli olduğundaki yüzde geçirgenlik değeri (% Tcolored) çıkarılarak optiksel zıtlık oranı hesaplanır (Şekill 1.14).

$$\Delta\%T = (\% T_{bleached}) - (\% T_{colored}) \quad (1.21)$$



Şekil 1.14. Herhangi bir polimer için spesifik bir dalga boyunda kronoabsorptometri deneyi.

1.5.1.2. Anahtarlanma zamanı

Anahtarlanma zamanı (cevaplama zamanı), elektrokromik polimerin redoks olayı boyunca rengini değiştirmesi için gerekli olan süreye denir. Elektrokromik polimerden istenen anahtarlanma zamanı, uygulama alanına bağlı olarak değişiklik gösterir. Örneğin, elektrokromik pencereler için bu değer dakika seviyesinde olması gerekirken, elektrokromik ekranlarda saniye seviyesinde olmalıdır. İnsan gözü en fazla % 95 zıtlığı algılayabildiği için hesaplamalar buna göre yapılır.

1.5.1.3. Renk verimi

Renk verimi (CE), polimerin katkılandırılma/geri-katkılandırılma sırasında optik yoğunluğundaki (ΔOD) değişimine bağlı bir parametredir. Genellikle η ile ifade edilir ve birimi cm^2/C' dir. Ölçümü tandem kronokulometri/kronoabsorptometri yöntemi ile yapılır. CE' yi hesaplamak için öncelikle ΔOD hesaplanır.

$$\Delta OD = \log (T_{\text{bleached}}/T_{\text{colored}}) \quad (1.22)$$

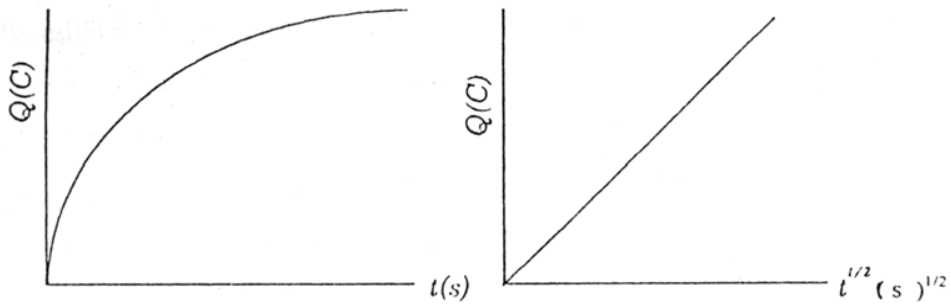
$$\eta = \Delta OD/Q \quad (1.23)$$

Q : Redoks olayı boyunca sistemden alınıp verilen toplam yük yoğunluğu (C cm⁻²)

En önemli sorun kullanılan yöntemle ilgili olarak elde edilen η değerinin değişiklik göstermesi önemlidir. Bu yöntem tandem kronokulometri/kronoabsorptometri ölçüm yöntemidir ancak başka yöntemler de geliştirilmiştir. Bunlardan birisinde redoks olayı esnasında sistemden geçen toplam yükten Faradik yükün çıkarılması ile CE hesaplanır. Bu yöntemle elde edilen CE verilerine bakıldığında, diğer yöntemlere oranla aynı polimer için daha yüksek CE değeri bulunduğu görülmüştür. Ancak bu yöntem yenidir ve yaygın değildir (BEAUJUGE, 2010; FABRETTO, 2007-2008).

$$|Q| = \frac{2nFD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (1.24)$$

Toplam yükün zamana karşı grafiğe çizilir. Cottrel eşitliğinin integrali, difüzyon ortamında toplam yük ile zaman arasındaki bağlantıyı verir (Şekil 1.15.). Q-t^{1/2} grafiği çizildiğinde, grafiğin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı bulunabilir.

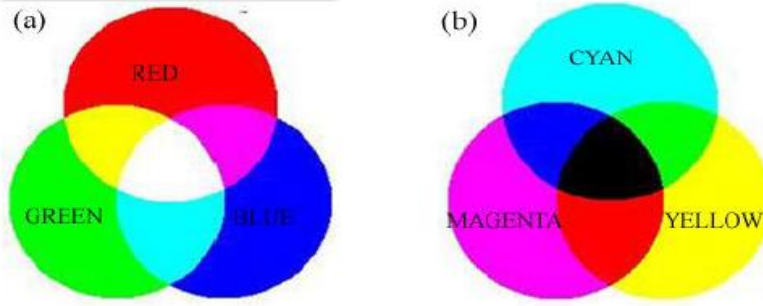


Şekil 1.15. Toplam yük ve zaman arasındaki ilişki.

1.5.1.4. Renk ayarlanması

PEKlerin çoğu nötral hallerinde mavi veya kırmızı renktelerken, RGB (red-kırmızı, green-yeşil, blue-mavi) renklerin üçüncü ayağı olan yeşil renkte çözünür polimer ve CMY (cyan-camgöbeği, magenta-mor, yellow-sarı) renklerinden de camgöbeği renginde çözünür polimer sayısı çok azdır (Şekil 1.16.). RGB ve CMY renklerinin önemi, renk karıştırma teorisine (“color mixing theory”) göre bu gruptaki renklerden ikisi doğru miktarlarda

karıştırılarak, ara renkler elde edilebilir olmasıdır (siyah ve beyazı elde etmek için üç rengin karıştırılması gerekir.) (SONMEZ, 2004-2005) (Şekill 1.16).



Şekil 1.16. (a) RGB ve (b) CMY renkleri.

Yeşil rengin nötral halde elde edilmesi zordur. Bunun sebebi yeşil rengin elde edilebilmesi için polimerin nötral halde en az iki adet soğurma bandına ve bu bantlardan birisinin 500 nm“den daha küçük, bir diğ erinin ise 600 nm“den daha büyük bir soğurma bandına sahip olması gerektiğ indendir. Bu iki soğurma bandının redoks olayı esnasında aynı zamanda birlikte azalıp birlikte artması gerekmektedir. Bu D-A yaklaşımı (HAVINGA, 1993). Elde edilen organik malzemenin bant aralığınının (Eg) ayarlanmasını sağ lamanın yanı sıra (XU, 2007; ZHU, 2005; CHEN, 2005; HEENEY, 2005) Reynolds (BEAUJUGE, 2008-2009-2010) ve Toppare (DURMUS, 2007-2008; GUNBAS, 2008; BALAN, 2008) tarafından da yapılan çalışmaların gösterdiğ i gibi görünür bölgede renk ayarlanmasını da sağlamaktadır. Ancak ileri teknolojik ekranlarda bu iki renk grubu (RGB ve CMY) hala kullanılamamaktadır.

RGB polimerlerin sadece yeşil renk eksiğ inin tamamlanmasının yeterli olmadığını, aynı zamanda çözünür polimer (BEAUJUGE, 2008; SONMEZ, 2005) elde etmenin gerekliliğ ini de düşünerek, bu çalışmada D-A tipi çözünür/işlenebilir polimer elde etmek önemlidir.

Bu amaçla, farklı elektronik dağılımı olan D- ve A- grupları kullanılarak monomerler elde edilmiş ve bu monomerlerde elde edilen polimerlerin nötral haldeki renkleri ve elektrokromik performansları incelenmiştir. Bu hususta belirtilmelidir ki, literatürde çok sayıda elektrokromik polimer tasarımına dair araştırma olsa da bu şekilde yapı-özellikler ilişkisini inceleyen çok az sayıda araştırma vardır (SKOTHEIM, 2007; FORREST, 2004; BEAUJUGE, 2009; REESE, 2004; MONK, 2007; ARGUN, 2004). Ayrıca, tasarımı yapılan bu yeni D-A tipi sistemler işlenebilir mavi renkli polimerin elde edilmesini sağlamış (BALAN, 2008) ve dolayısıyla ileride D-A yaklaşımı mavi renkli polimerin endüstriyel ve teknolojik uygulamasına olanak sağlayabilecektir (Cihaner, 2011).

1.6. Kromizm

Kromizm, malzemenin farklı dış etkilere maruz kalması sonunda renk değiştirmesidir. Genel anlamı ile kromizm bir malzemenin renginin sıcaklık, dışarıdan uygulanan bir potansiyel, ışık veya bir çözücü sebebiyle tersinir olarak değişmesidir (LECLERC, 1999).

Üç farklı şekilde yapılır.

1. Fotokromizm (UV ışık ile)
2. Elektrokromizm (Elektrik akımıyla)
3. Termokromizm (ısı ile)

1.7. Elektrokromizm

Elektrokromik özellik gösteren malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulamasıyla renk değiştirmesine denir. Bu renk değiştirme sırasında malzemede optik olarak yansıtması(R) , ışık geçirgenliği(%T) ve emiliminde(α) farklılıklar oluşabilir.

Bu farklılıklar organik ve inorganik malzemeler için farklı mekanizmalara bağlı olarak gelişmektedir. İnorganik malzemelerde(oksitler) H,Li,Na,K gibi bir iyonun malzemenin kristal yapısı içerisinde uygun bir boşluğa girerek burada katodik ya da anodik bir tepkime ile renklenmeyi oluşturur.

En çok çalışılan elektrokromik oksitler arasında tungsten oksit(wolfram oksit,WO₃),niyobyum oksit(Nb₂O₅),vanadyum oksit(V₂O₅), zirkonyum oksit(ZrO) ve molibdenyum oksit(MoO₃) bulunmaktadır.

Genel olarak, bu malzemelerin geçirgen halden renkli ve geçirgenliği azalmış şekle dönüşümünü aşağıdaki formül ile gösterilebilir:



ReO_y: Metal oksit

M: H, Li, Na, Mg,K gibi bir iyonu

M_nReO_y: Oluşan bronz

Elektrokromizmin anlamı sadece potansiyel uygulanırken renkte gözlemlenen farklılık değil, aynı zamanda malzemenin geçirgenliğindeki de değişimdir.

1.8. Karbazol İçeren İletken Polimerler

Mat beyaz bir monomer olan Karbazol 2 Bifenilamin, 2-nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilir. Alkol, benzen, toluen ve susuz asetik asitte kristellendirilebilir. Erime noktası 245°C dir. UV ışığa maruz kaldığında kuvvetli floresans ve uzun floresans ve uzun fosforesans gösterir. Bir özelliği de suda çözünmez. Kinolin, piridin, aseton, eter, benzen ve mutlak alkolde çözünür. Petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte kısmen çözünür. UV ışığa duyarlı fotoğrafik levhaların yapımında kullanılır.

Karbazol, aromatik heterosiklik bir bileşik, C₁₂H₉N molekül formülüne sahiptir. Karbazol ilk kez 1957' de poli (N-vinil karbazol)' ün fotoiletken olduğunun Hoegl tarafından keşedilmiş ve 1970 yılında IBM tarafından fotokopi makinalarında 2,4,7-trinitrofloren (TNF) ile birlikte fotoiletken malzeme olarak kullanılması ile bilim çevrelerinin ilgisini çekmiştir. Bu olaydan sonra birçok karbazol içeren polimer sentzelenerek bilimsel literatürde yer almıştır.

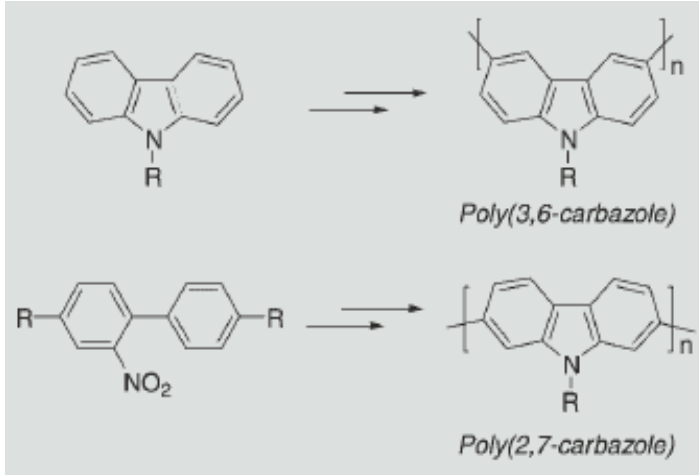
Poliasetilenin keşfi ile iletken polimerlere yönelik çalışmaların başlaması ve konuya olan yoğun ilgi, dikkatleri aromatik heterosiklik yapılar üzerine çekmiştir. 1980' lardan günümüze birçok konjüge polimer, örneğin; poli(p-fenilen)ler, poli(p-fenilenvinilen)ler, politiyofenler, polipiroller, polianilinler, poliflorenler ve polikarbazoller yoğun olarak araştırılmıştır. Bu karbazol bileşiği aşağıdaki ötürü oldukça ilgi çekmektedir (Grazulevicius ve ark., 2003):

- Karbazol bileşiği çok kolay şekilde elde edilebilir ve ucuzdur.
- Karbazol bileşiği çok kolay bir şekilde radikal katyon (hol) oluşturur ve bu hali oldukça kararlıdır.
- Bazı karbazol türevleri oldukça yüksek yük taşıma kapasitesine sahiptir.
- Karbazol bileşiği N- konumundan sübstütiye edilebildiği gibi, 3^o ve 6^o pozisyonlarından sübstütiye edilerek poli(3,6-karbazol)ler ve 2^o ve 7^o pozisyonlarından sübstütiye edilerek de poli (2,7-karbazol)ler elde edilebilir.
- Karbazol içeren bileşikler yüksek termal ve foto kararlılığa sahiptir.

Günümüzde, fotovoltaiik sistemler, fotorefraktif materyaller ve organik elektrolüminesans araçlarda, karbazol içeren polimerlerin organik ışık yayan diyotlar önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Karbazol molekülünün hem düşük dalga boyunda emisyon yapabilmesi, hem de 3,6, 2,7 ve N- pozisyonlarından rahatlıkla fonksiyonlandırılabilmesinden dolayı literatürde çok geniş bir şekilde yer almaktadır. Özellikle 2,7 sübstitüe karbazol polimerlerinin 3,6

süstitüe karbazol polimerlerine göre elektron transferi açısından büyük üstünlüğü mevcuttur. Son yıllarda özellikle Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda 2,7 süstitüe karbazol polimerlerinin fotoelektronik teknoloji için çok daha verimli olabilecekleri saptanmıştır (Leclerc ve ark., 2009).



(1.26)

Ana zincirinde karbazol içeren polimerler, karbazol molekülünün kolayca radikal kation (polaron) oluşturma özelliğinden dolayı kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilirler. Karbazol molekülünün elektropolimerizasyonu konusunda birçok çalışma olmasına rağmen elektrokromik malzemelere uygulanması açısından literatür oldukça zayıftır.

1.9. EDOT İçeren İletken Polimerler

3,4-Etilendiositiyofen sıvı, yoğun bir madde, EDOT olarak bilinir. Toluende çözünür. Kaynama noktası 193 °C(lit.)' dir. C₆H₆O₂S formülüne sahiptir. Yoğunluğu 25 °C sıcaklığında 1.331 g/m 'dır. 2-8°C sıcaklığında depolanmalıdır.

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ise yaygın bir şekilde bilinen, ticarileştirilmiş, ortalama bir bant aralığı değerine (1.65 eV) olan, mavi renge sahip ve etilendioksi köprüleri içeren elektrokromik bir polimer olmasına rağmen çözündüğünden dolayı işlenebilir değildir. Buna ek olarak PEDOT düşük yükseltgenme potansiyeline, yüksek kararlılığa, nötr halde koyu mavi/menekşe renge ve yükseltgenmiş halinde ise yüksek şeffaflığa sahip bir PEK'dir. Bu üstün özelliklerin sebebi yapıda bulunan oksijen atomu ve bu atomun konumuyla ilgilidir. Polimerizasyon için sadece tiyofen halkasının 2,5-pozisyonlarının açık olması doğrusal bir polimer yapısını mecbur kılarken, oksijen atomu ile aromatik halkada bulunan S atomu arasında gerçekleşen molekül içi etkileşim sebebiyle polimer zincirinin esnek olmayan bir yapı (self-rigidification) sahip olur. Bunun yanı sıra, oksijen atomunun aromatik halkaya sağladığı elektron zenginliği de göz önünde

bulundurulmalıdır (SKOTHEIM, 2007). Reynolds ve grubu tarafından çözünebilir, mavi ile oldukça şeffaf arasında renk değiştiren bir elektrokromik malzeme çok yakın bir zamanda sentezlenmiştir (AMB, 2010). Literatürde sayısı az olan camgöbeği (BEAUJUGE, 2009) ve siyah (BEAUJUGE, 2009) elektrokromik polimerlerin elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilmesi için de bir tasarım yapılması gerekmektedir.

BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1970’li yıllarda ilk kez A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa organik polimerlerin konjuge bağ düzenindeyken elektronlar üzerinden elektriği iletebileceği, üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu polimerlerin iletken özellik gösterebileceklerini bulmuşlar ve 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). Polimer zincirindeki serbest elektronlar veya yükler, doplamanın miktarına değişmektedir. İletkenlikde bunun miktarına göre değişir. Fakat dopantın belli bir miktarından sonra polimerinin iletkenliğinde bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Doplamayla elde edilen en yüksek iletkenliğe sahip iletken polimer, Cu veya Ag‘ün iletkenliğine yakın olan bir değerde (10^5 S/cm) 2000 yılında elde edilmiştir. Bu araştırmaların sonucunda n iletken poliasetilen 2000 yılında yapılan doplama ile elde edilmiş olup her 5 karbonda bir yük oluşumu sağlanmıştır (Şahin, 2009).

Polimerlerin iletkenlik özelliklerinin bulunmasıyla; elektronik ya da optoelektronik aletlerin yapımı, organik transistörler (Horowitz,1998), ışık saçan diyotlar (Kim ve ark.,1995 ve Chan ve ark.,1995), hafıza cihazları (Ma ve ark.,2000 ve Musrush ve ark.,2003)], biyosensörler (Meruvina ve ark.,2007; Nogueira ve ark.,2006; Porta ve ark.,1998), modifiye elektrotlar (Liu ve ark.,2001) radar dalgalarına karşı görünmez olan araçlar (uçak veya denizaltı) (Boehme ve ark.,2001) ve elektrokromik cihazlar (Schwendeman ve ark. 2002) gibi birçok uygulama alanında etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

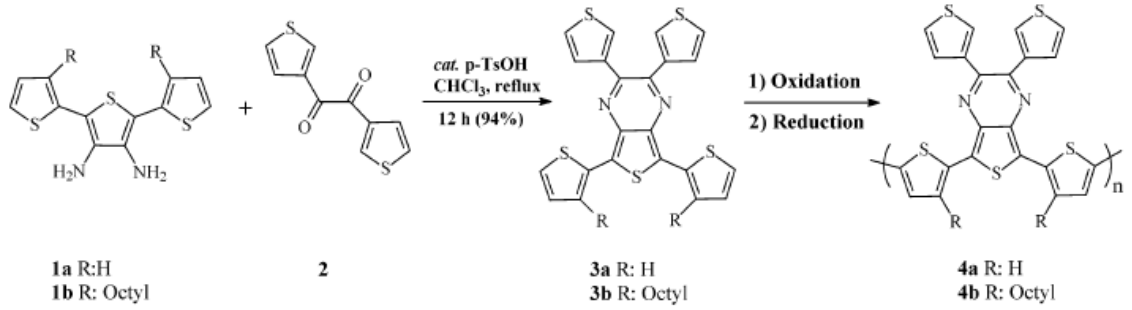
İletken polimerlere akım uygulanmasıyla elde edilen absorbans değişikliklerine elektrokromizm denilmekteydi ve bu elektrokromik malzemelerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için kararlılık, hızlı cevap verme süresi, optik yoğunluk, yüzde geçirgenlik, çok yüksek renklenme verimi ve kimyasal yapının kolayca modifiye edilebilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir (Gazotti,1998). Sentezlenecek monomerlerde özellikle elektron verici ve elektron alıcı grupların bulunması, üretilen iletken polimerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini belirlemektedir (Güllü ve ark.,2011).

Elektrolüminesant konjuge polimerler ilk olarak 1990 yılında sentezlendikten sonra, polifenilenvinilen kullanılarak polimerik bazlı ışık yayma diyotu (pLED) hazırlanmıştır (Holmes ve ark., 1990; Holmes ve ark., 1998). Ardından polimerik bazlı ilk güneş pili ise 1992 yılında çift tabakalı (Antoniadis ve ark., 1992), 1993 yılında tek tabakalı olarak üretilmiştir (Sarıçiftçi ve ark., 1993). Alan etkili transistörlerde (FED), fotodiyot

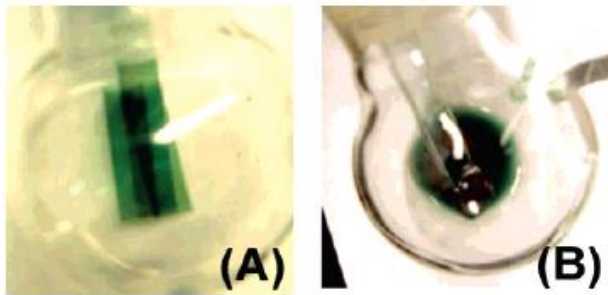
teknolojisinde, lazer teknolojisinde, LCD monitörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır (Nogueira ve ark., 2004).

Elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre, film üzerine direkt polimerizasyon ve daha saf polimer eldesi gibi birçok üstünlüklerinin bulunmasına rağmen, elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik indeksini kontrol etmek zordur. Buna bağlı olarak, elektropolimerizasyonla elde edilen polimerin çözünürlüğü çok düşük olması nedeniyle uygulama alanları sınırlıdır. Bu sebeple 1985-1990 arasındaki çalışmalarda elektrokimyasal sentezin optimizasyonu hedeflenmiştir (Roncali ve ark., 1989; Roncali ve ark., 1990).

Gürsel Sönmez ve çalışma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, sentezlenen monomerin yapısında uzun alkil zincirlerinin eklenmesiyle elektropolimerizasyon sonucunda çözünebilir bir polimer elde edilmiştir. Bu polimerin kimyasal yapısı ve çözündüğü aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.1.a-b).



(2.1)



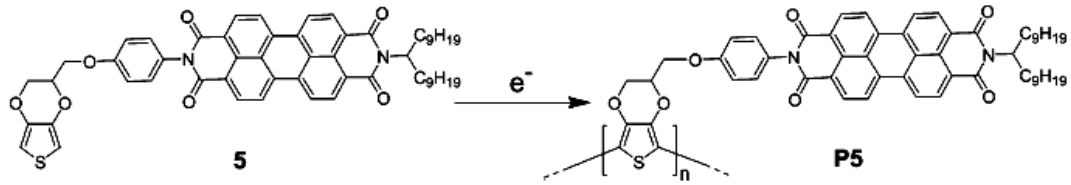
Şekil 2.1.a-b Elektropolimerizasyon sonucunda çözünebilir polimer (Sönmez, 2005).

2004 yılına kadar elde edilemeyen ilk nötral yeşil renkli konjuge polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri üzerinde çalışmıştır ve çok büyük bir ilerleme kaydedilmiştir. Uzun yıllardır yeşil polimerin elde edilememesinin nedeni görünür bölgede yeşil renge ait absorpsiyonun gözlenebilmesi çok güçtür (Sönmez ve ark., 2004). Bu

polimerin potansiyel basamaklarında 10.000 kez dönmesiyle aşırı kararlı olduğu anlaşılmış ve böylece polimerik elektrokromiklerde üç ayaklı (RGB) renk skalası elde edilmiştir. Bu da konjuge polimer zincirinin modifikasyonu ile birçok farklı renkte polimer elde edilebilir kılınmıştır ki bunu Reynolds ve grubu bunun üzerine çalışmıştır. (Sapp ve ark., 1998; Kumar ve ark., 1998). Birbirinden farklı polimerler kullanılarak onların nötral, ara ve uyarılmış basamaklarına ait pek çok renk elde edilmektedir. (multi-elektrokromik malzemeler) (Thompson ve ark., 2000).

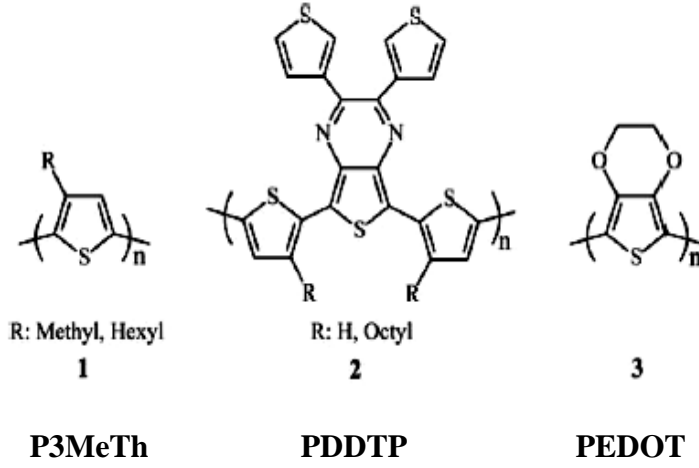
Toppare ve grubu ise nötral halde yeşil renkte olan polimerlerin elektrokromik cihazlarda kullanılabilmesi için çözünürlük problemine alkil zincirleriyle ilavesiyle çözmüş ve elde edilen polimerlerin ticarileştirilmesine katkıda bulunmuştur (Bulut ve ark., 2010).

Bauerle ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada donör yapıdaki EDOT yan zincirine perilendimit akseptör yapı süstitüe edilerek elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlgili literatürde elektrokimyasal ve optik karakterizasyon yapılmasına rağmen elde edilen polimerik filmin elektrokromik özelliği incelenmemiştir (Segura ve ark., 2005).

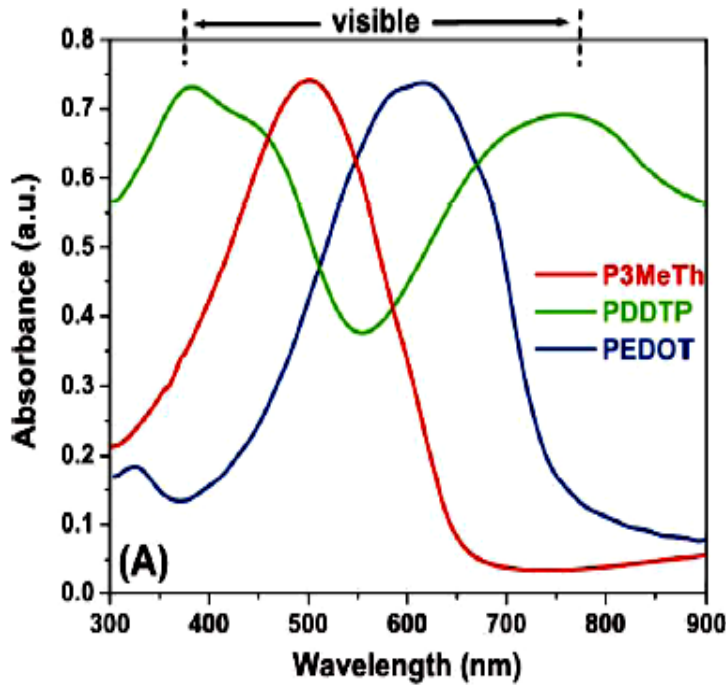


(2.2)

Gürsel Sönmez' in 2005 yılındaki çalışmalarında sentezlenen 2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiyeno[3,4-b]pirazin (DDTP) monomeri iki kromofora sahiptir. DDTP'nin elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile tertiyofen birimi nötral basamakta yeşil ışık yayınlamış ve böylece yükseltgenme başamağında yeşil ışığı geçirmiştir. DDTP' nin dioktil ile süstitüsyonu sonucu sentezlenen, poli {5,7-bis(3-oktil-tiyofen-2-il)-2,3-ditiyofen-3-il-tieno-[3,4-b]pirazin} çözünebilir yeşil renkli bir elektrokromik konjüge polimerdir. Bu çalışmalarda yeşil polimerik elektrokromik polimerlerin, diğer kırmızı [örneğin poli-{2-metoksi-5-(2'-etilhegziloksi)-p-fenilenvinilen}] ve mavi (örneğin, poli-(3,4-etilendioksitiyofen) polimerler ile birleştirilmesi temel renk skalasını (RGB) tamamlamaktadır (Sonmez, 2005).

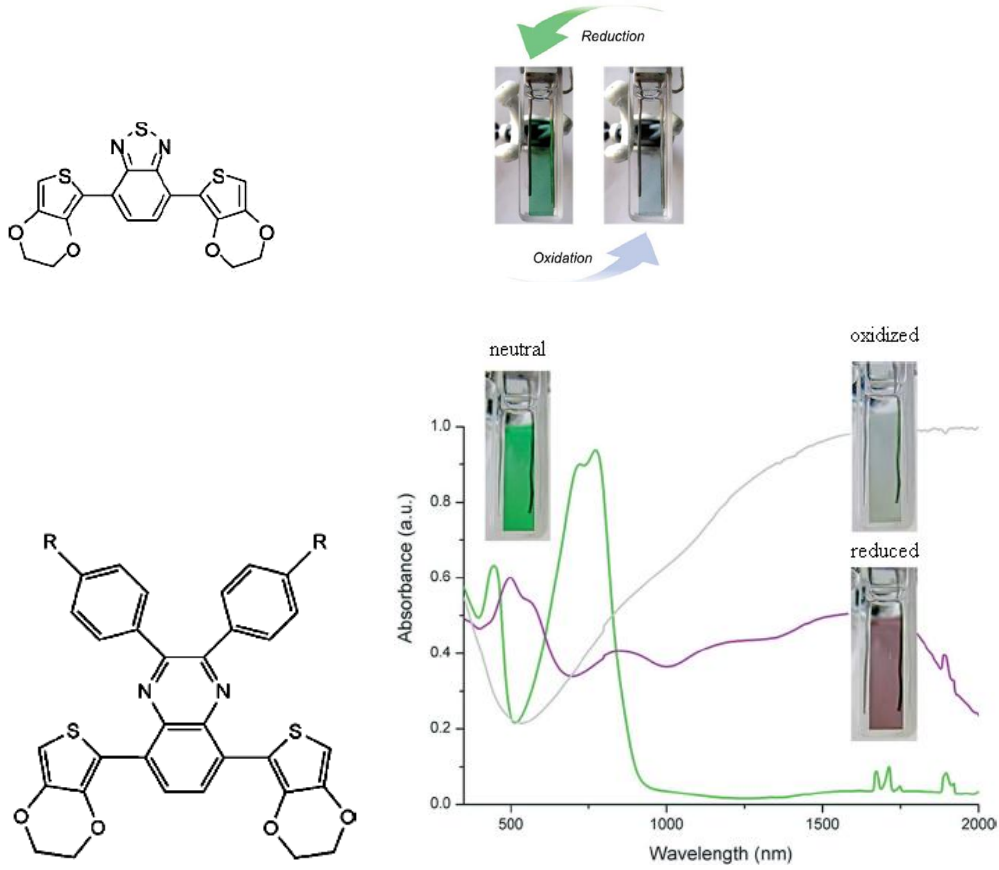


(2.3)



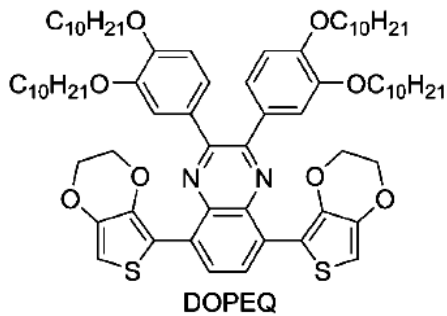
Şekil 2.2. 2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiylenol[3,4-b]pirazin (DDTP) absorban-
dalgaboyu grafiği.

Toppare, EDOT içeren donör-akseptör tipi yapılarla, Gürsel Sönmez'in sentezlediği moleküllere göre, çok daha iyi verime sahip yeşil renkli polimerler sentezlemiştir. Gürsel Sönmez'in bu çalışmaları literatürdeki önemli dergilerde kapak makaleler yayımlamıştır (Toppare ve ark., 2007; Toppare ve ark., 2008). Bu yeşil renkteki polimerlerin yapıları da görülmektedir.



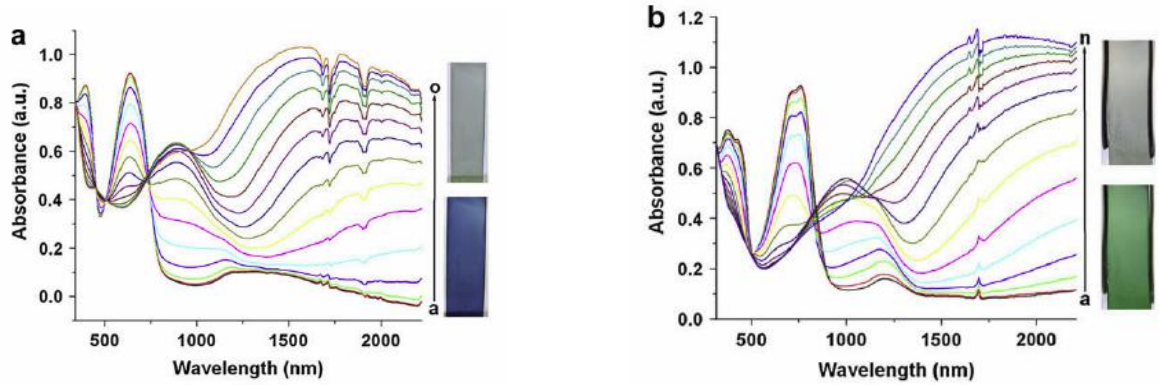
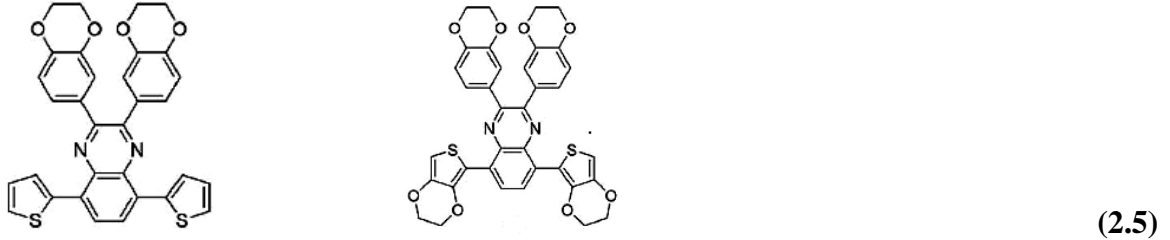
Şekil 2.3 EDOT içeren donör-akseptör tipi polimer molekülünün dalgaboyu absorbas grafiği (Toppare ve ark., 2007; Toppare ve ark., 2008).

Bir başka çalışmada Toppare ve çalışma grubu çözünebilir türde uzun alkil zinciri içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimer sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bu polimerin filminin nötral basamakta yeşil renkteyken yükseltildiğinde tamamıyla geçirgen olduğu ve bu durumun RGB elektrokromik malzemelerin ticarileşebilmesi için büyük bir adım olduğundan bahsedilmiştir (Bulut ve ark., 2010).



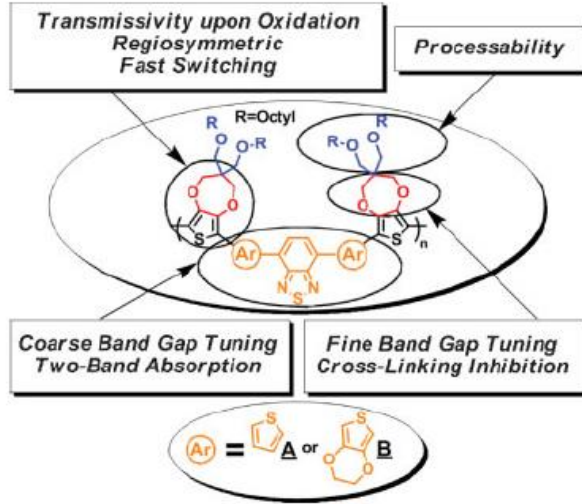
(2.4)

Toppare ve çalışma grubu daha sonra quinoksalin merkezli iki farklı elektroaktif monomer sentezlenmiş. Amacı ana zincirdeki donör grupların değiştirilmesi ile absorbe edilen renk değişimini incelenmiştir. Tiyofen grubu bağlandığında elektropolimerizasyon sonucunda nötral formda mavi renkli film elde edilirken, EDOT grubu bağlandığında ise nötral basamakta mavi renkte film elde edilmiştir (Tarkuc ve ark., 2009).



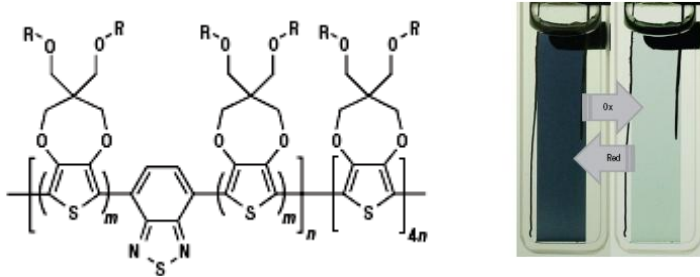
Şekil 2.4. Quinoksalin merkezli EDOT içeren donör-akseptör tipi polimer molekülünün dalgaboyu absorbas grafiği (Tarkuc ve ark., 2009).

Reynolds ve çalışma grubu, kimyasal olarak polimerleşebilecek türde yeşil renkli monomer sentezlenmiş ve spreyle kaplama yöntemiyle ITO/cam yüzeyine kaplanarak elektrokromik özelliği incelenmiştir. Yeşil renkli bu filmin, oksidasyon sırasında renksiz olduğu, hızlı renk değişim zamanına sahip olduğu, uzun alkil zincirlerinden dolayı çözünür bir polimer ve dolayısıyla işlenebilir olduğu görüşmüştür. Donör ve akseptör gruplardan oluşması nedeniyle iki ayrı absorpsiyon bandının bulunduğu ve band boşluğunun kolaylıkla ayarlanabildiği sonuçlarına varılmıştır (Beaujuge ve ark., 2008).

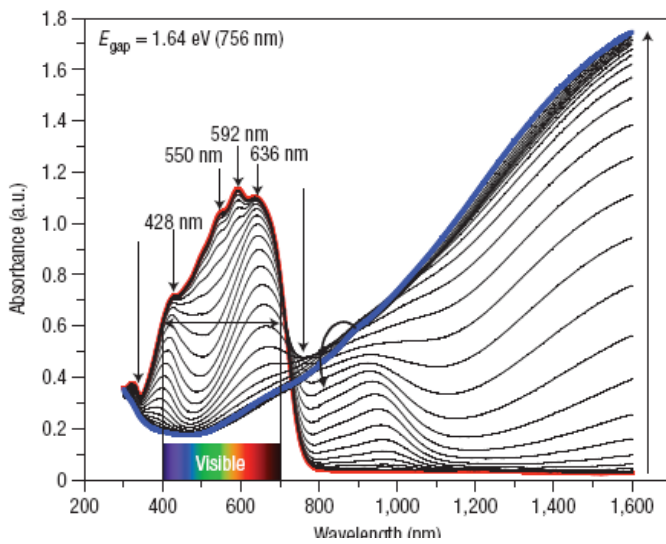


(2.6)

Reynolds ve çalışma grubu çalışmaları sonucunda ilk kez nötral basamakta siyah renkli film elde edilmiştir. Filmin yükseltgenmesiyle tamamen geçirgen film haline geldiği saptanmıştır. Bu çalışma “Nature Materials” dergisinde yayınlanmıştır. (Reynolds ve ark., 2008).

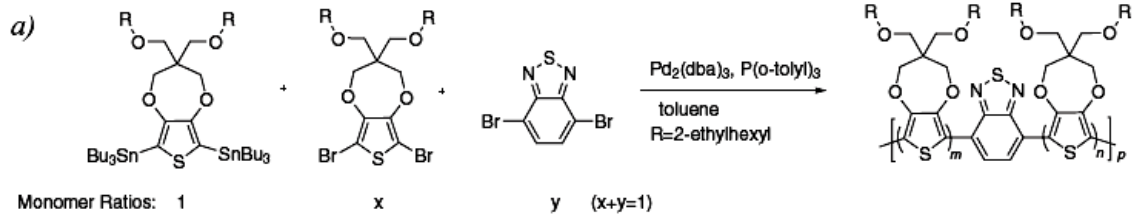


(2.7)

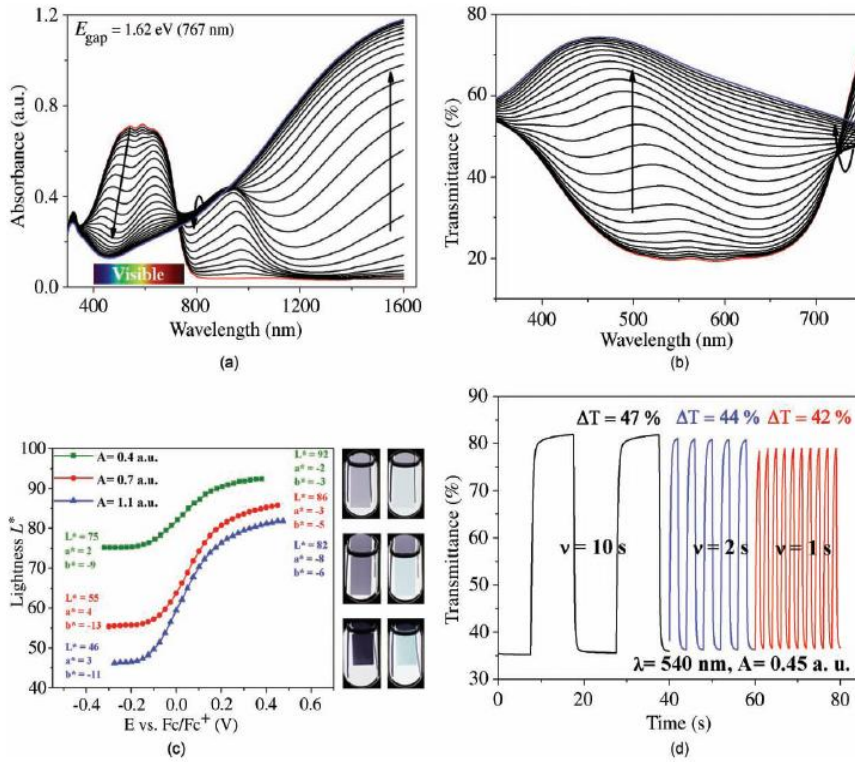


Şekil 2.5. İlk nötral basamakta siyah renkli filmin dalgaboyu absorbas grafiği (Reynolds ve ark., 2008).

Reynolds ve çalışma grubu farklı donör-akseptör molekülleri sentezleyerek siyah ve şeffaf geçiş arasındaki kontrast farkını oldukça arttırmışlardır. Elektrokromik olarak incelemiştir (Shi ve ark., 2010).

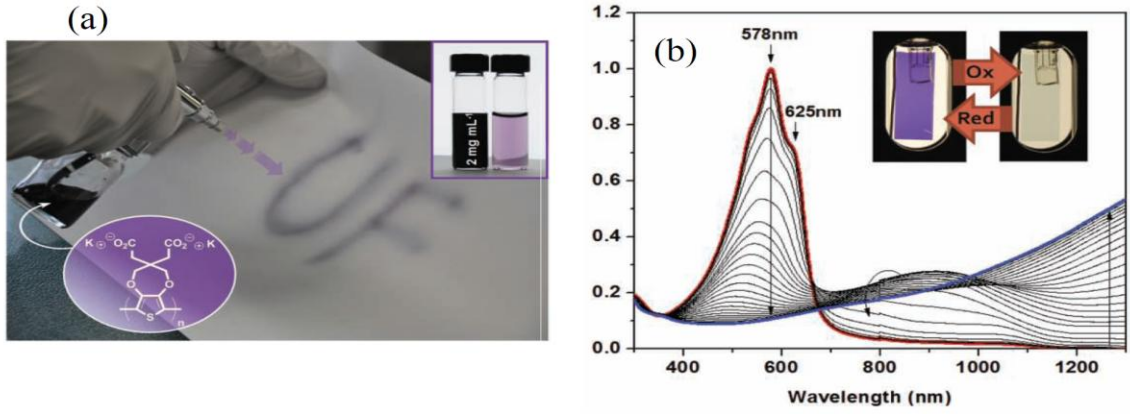


(2.8)



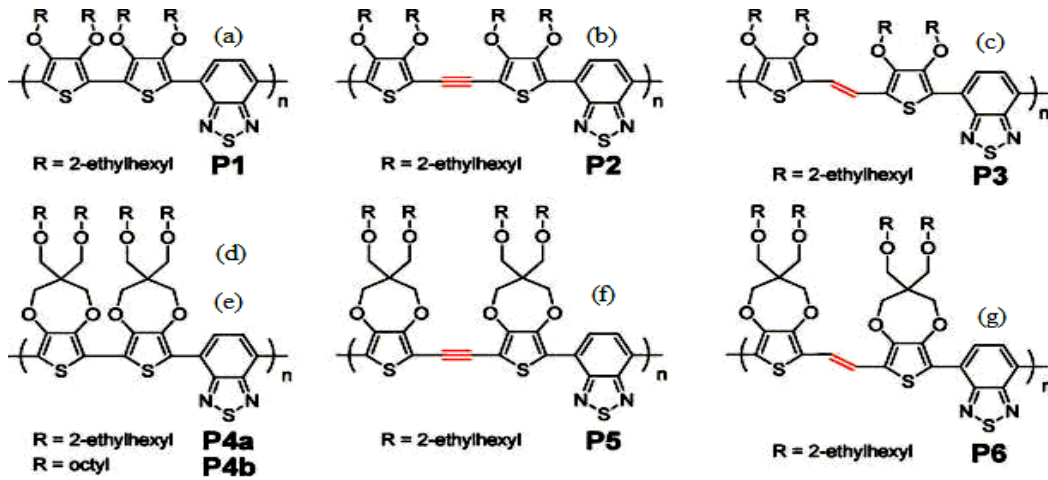
Şekil 2.6. SPEL analizi a,b,c ve d grafikleri (Shi ve ark.,2010).

Reynolds ve çalışma grubu suda çözünebilir polimer elde etmişlerdir. 3,4-propilendioksitiyofen (ProDOT) yapısının yan grubunun fonksiyonlandırılmasıyla elde ettikleri yapının spektroeletrokimyasal çalışma sonucunda polimerin elektrokromik değişim sırasında çok yüksek bir kontrast oranına sahip olduğu tespit edilmiştir (Beaujuge ve ark, 2010 a).

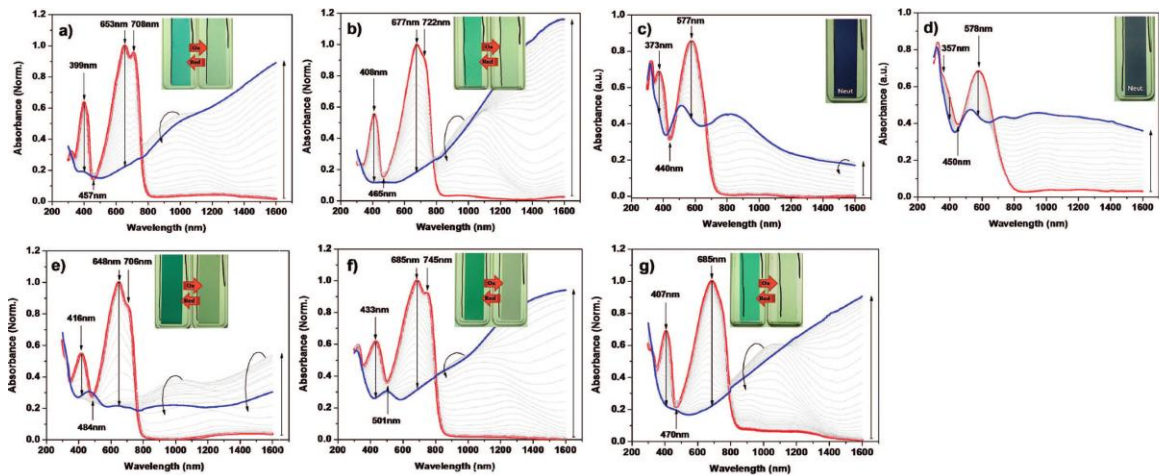


Şekil 2.7. a) polimer, b) Absorbans-dalgaboyu grafiği (Beaujuge ve ark, 2010).

Reynolds ve çalışma grubu konjuge donör ve akseptör birimlerinin türüne ve alkil zincirin uzunluğunun etkisini ve elektrokromik davranışını incelemiştir (Beaujuge ve ark, 2009).

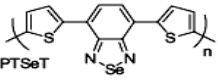
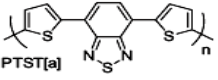
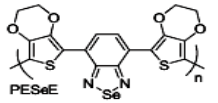
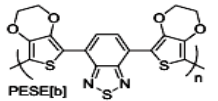


(2.9)



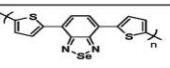


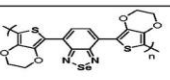


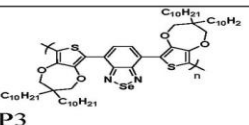


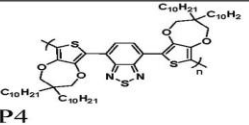


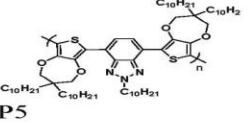


Şekil 2.8. Sentezlenen a,b,c,d,e,f,g monomerin absorbans-dalgaboyu grafikleri (Beaujuge ve ark, 2009).

Cihaner ve Algi'nın yaptığı çalışmalarda ana zincirde benzoseleninidiazol akseptör, tiyofen veya EDOT donör kullanılarak elde edilen elektrokromik polimerlerin sentezi yapılmış ve elektrokromik malzemelerle kıyaslaması yapılmıştır (Cihaner ve Algi, 2008a).

Polymers	$E_{m,p}^{ox}$ [V]	$E_{m,1/2}^{red}$ [V]	$E_{p,1/2}^{ox}$ [V]	$E_{p,1/2}^{red}$ [V]	$\lambda_{max,1}$ [nm]	$\lambda_{max,2}$ [nm]	$\lambda_{max,3}$ [nm]	E_g [eV]
 PTSeT	1.25	-1.12	0.93	-	350	600	-	1.46
 PTST[a]	1.13-1.15	-0.95	1.08	-1.25	320	560	-	1.50
 PESeE	0.85	-1.22	-0.09	-1.24	343	448	796	1.05
 PESE[b]	1.22-1.25	-1.10	0.14	-0.96	428	755	-	1.19

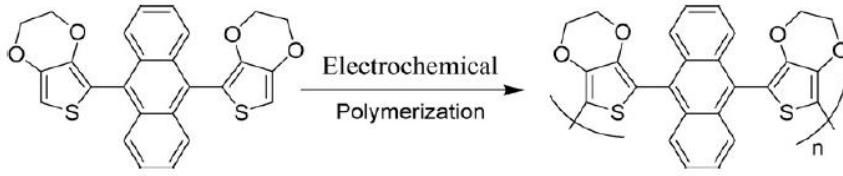
(2.10)

Cihaner ve grubunun yaptığı çalışmada polimer ana zincirindeki konjuge donör ve akseptör çeşidine bağlı olarak temel haldeki renk değişimi ve elektrokromik performans üzerindeki etkileri, incelenmiştir (İçli ve ark., 2010).

Polymer	$E_{m,a}^{ox}$	$E_{m,1/2}^{red}$	$E_{p,1/2}^{ox}$	$\lambda_{max,1}$	$\lambda_{max,2}$	$\lambda_{max,3}$	Neutral State	Oxidized State
 P1	1.21	-1.17	0.93	350	600	-		
 P2	0.84	-1.22	-0.09	343	448	796		
 P3	0.98	-1.23	0.66	343	419	700		
 P4	1.00	-1.36	0.48	408	685	-		
 P5	1.02	-1.31	0.56	585	-	-		

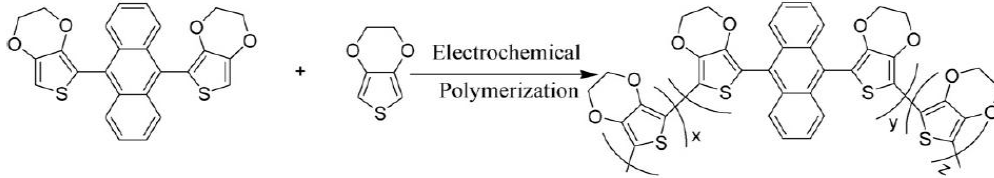
(2.11)

L Toppare ve arkadaşları 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) içeren yeni bir polimer DTAT elde etmişlerdir. Bu polimerin optik özellikleri, absorpsiyon spektrumu ve kinetik, incelenmiştir. 776 nm'de 1.57 eV - spektroeletrokimyasal analizleri ile P (DTAT) (* Geçiş nedeniyle) bir elektronik bant boşluk sahip olduğunu göstermiştir. Bu, tam olarak indirgenmiş formunda san bir renk ve tam olarak oksitlenmiş halde mavi bir rengi vardır. Tam konjüge omurgasına bir EDOT dahil edilmesi ile DTAT oluşmuş ve kopolimerizasyon sonuçlarını optik davranışını etkileyerek farklı renklerde sonuçlanan bir spektroeletrokimyasal çalışma sonucunda nötr durumda bordo, orta durumda gri ve kırmızı durum ve de okside durumda mavi renk görüldü. İkinci tip tamamlayıcı bir renkli polimerik ECD inşa edilmiştir ve özellikleri incelenmiştir. Renk değişiklikleri bordo, kırmızı ve mavi arasında gözlenmiştir.



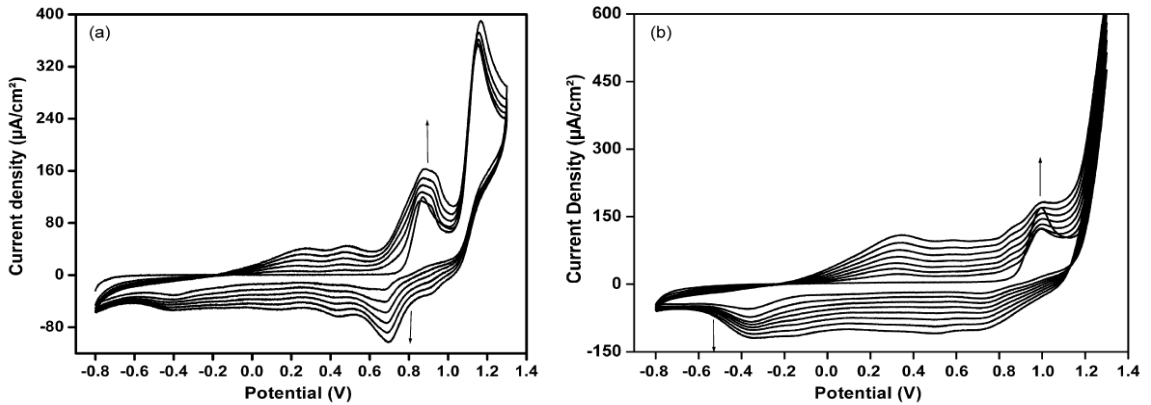
(2.12)

ACN LiClO₄ (0,1 M) / içinde DTAT Elektrokimyasal polimerleşme.



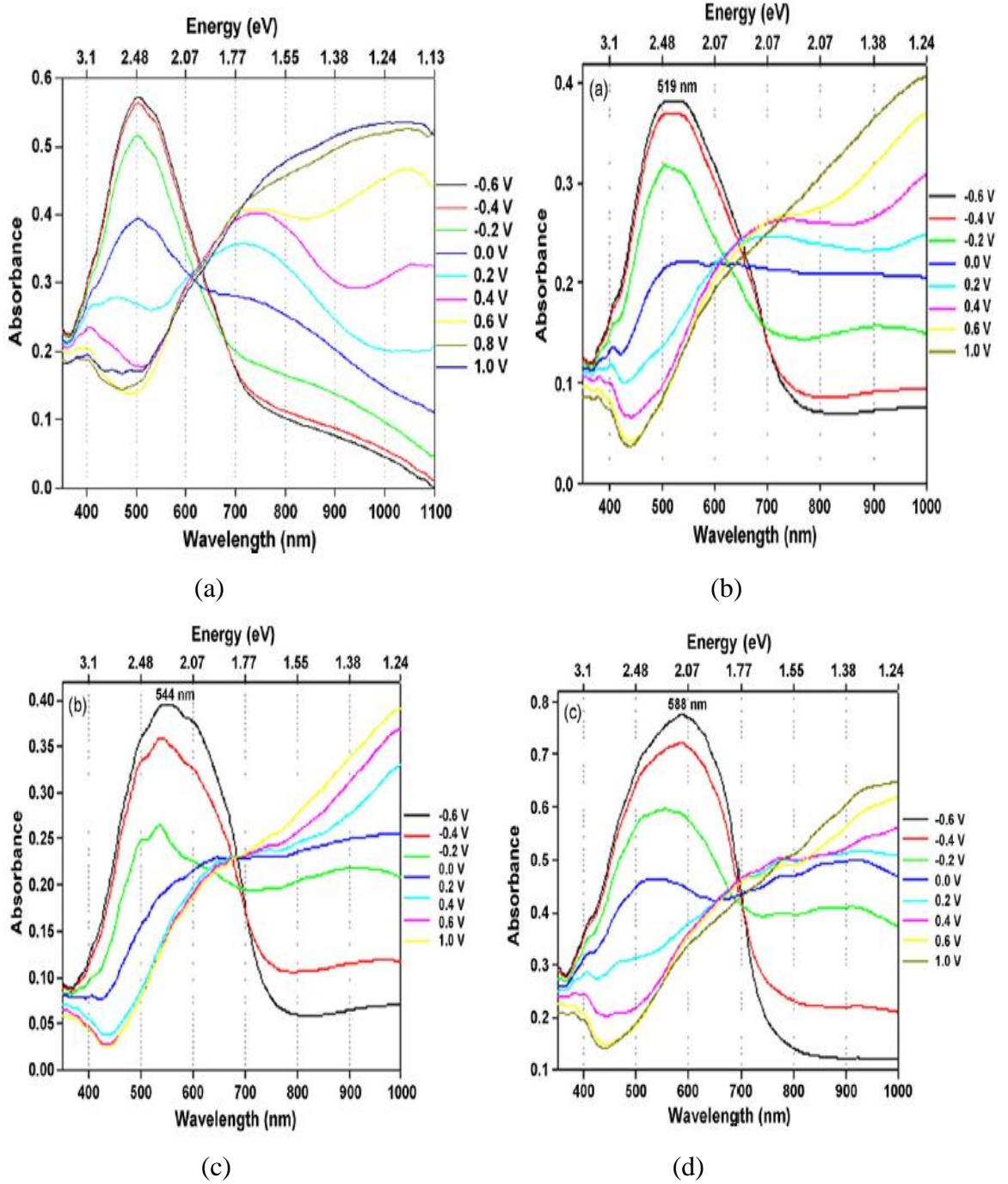
(2.13)

EDOT ile DTAT Elektrokimyasal kopolimerizasyonu.



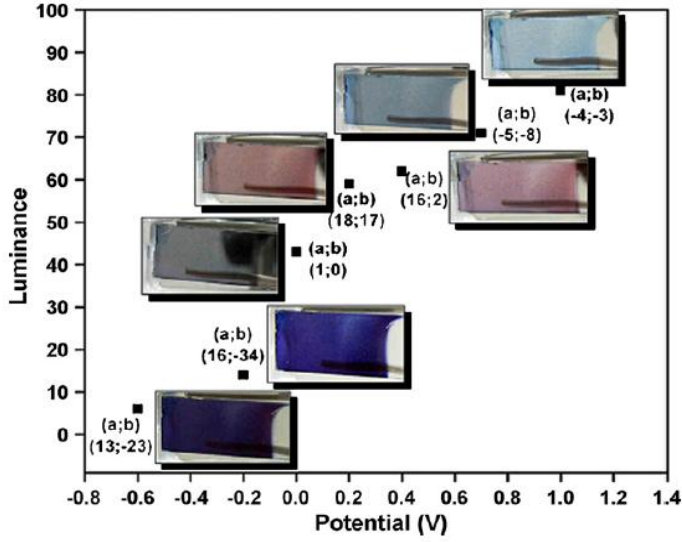
Şekil 2.9. a) (DTAT) ve 0.1 M LiClO₄/ACN elektrolit-solvent çift in

b) P (DTAT-ko-EDOT) elektro siklik voltogramda.

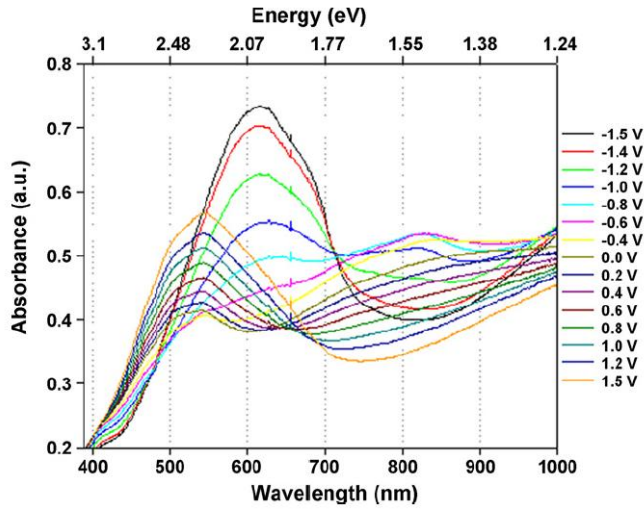


Şekil 2.8. (a) Optoelektrokimyasal 0.1M LiClO₄/DCM içinde P (DTAT) spektrumu.

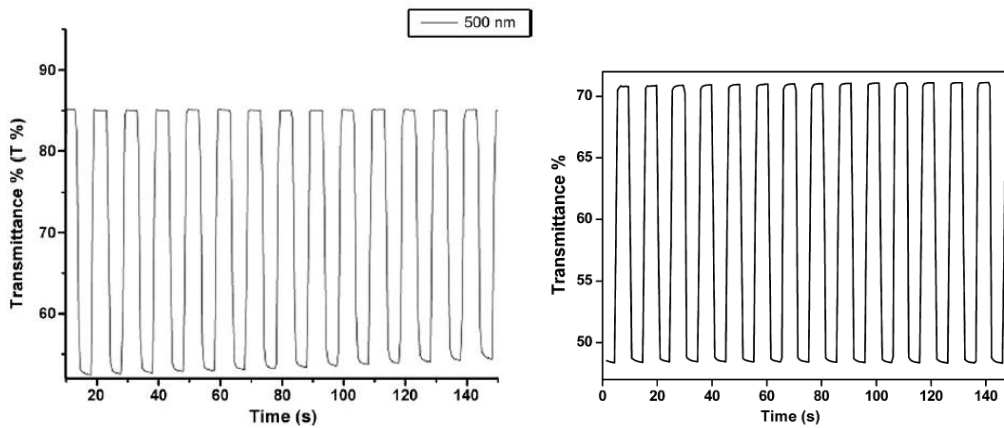
Spektroelektrokimyasal olarak (b) 0.9V, (c) 1.1V ve (d) 1.3V arasında sentezlenmiştir, kopolimerleridir.



Şekil 2.11. P (DTAT-ko-EDOT) filme potansiyel uygulamaya bağlı olarak parlaklık değişimini vermektedir (a, renk tonu, b, doygunluk).



Şekil 2.12. P (DTAT-ko-EDOT) / PEDOT cihazın Optoelektrokimyasal spektrumu.

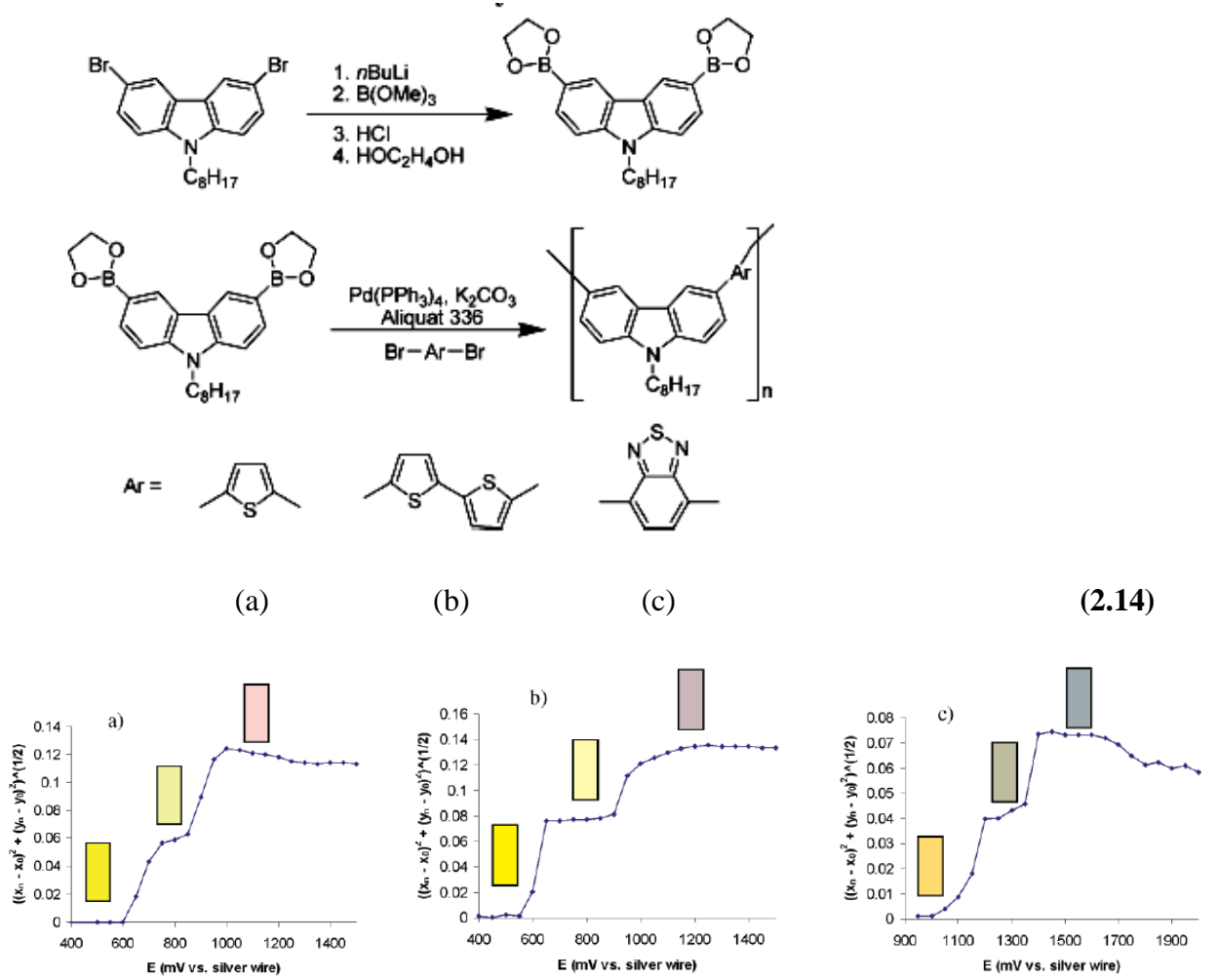


(a)

(b)

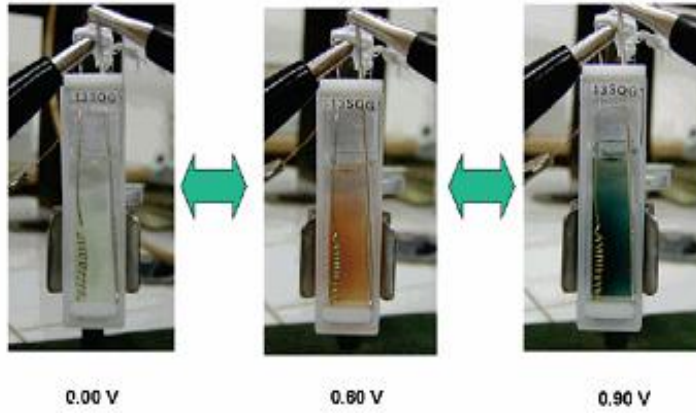
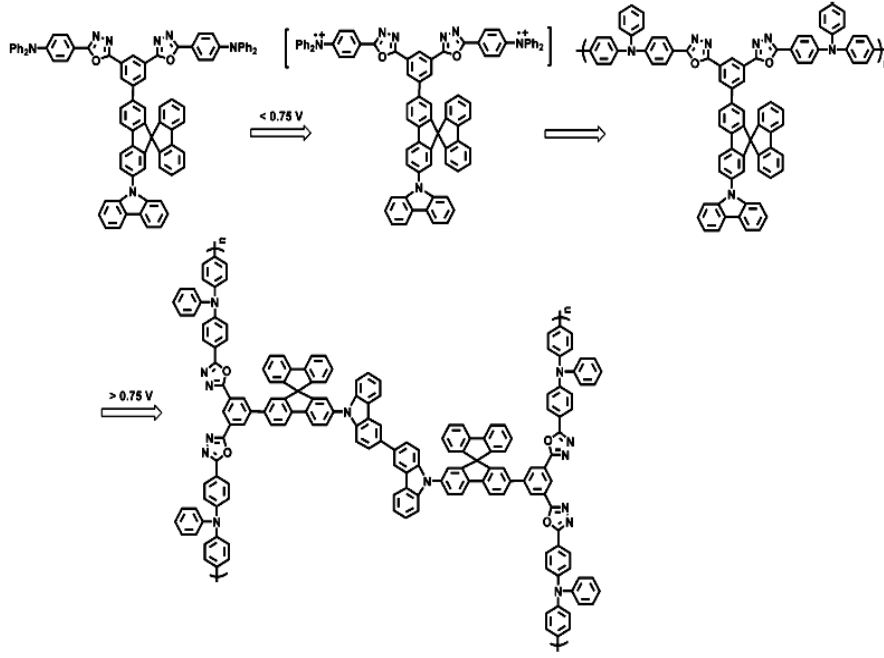
Şekil 2.13. (a)Elektrokromik 500 nm'de P (DTAT) için anahtarlama (b)P (DTAT-ko-EDOT) / PEDOT cihazının kinetik çalışması.

Reynolds ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ana zincirinde karbazol bulunduran bir dizi polimer sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen moleküller ve elde edilen renkler aşağıda gösterilmiştir (Reynolds ve Witker, 2005).



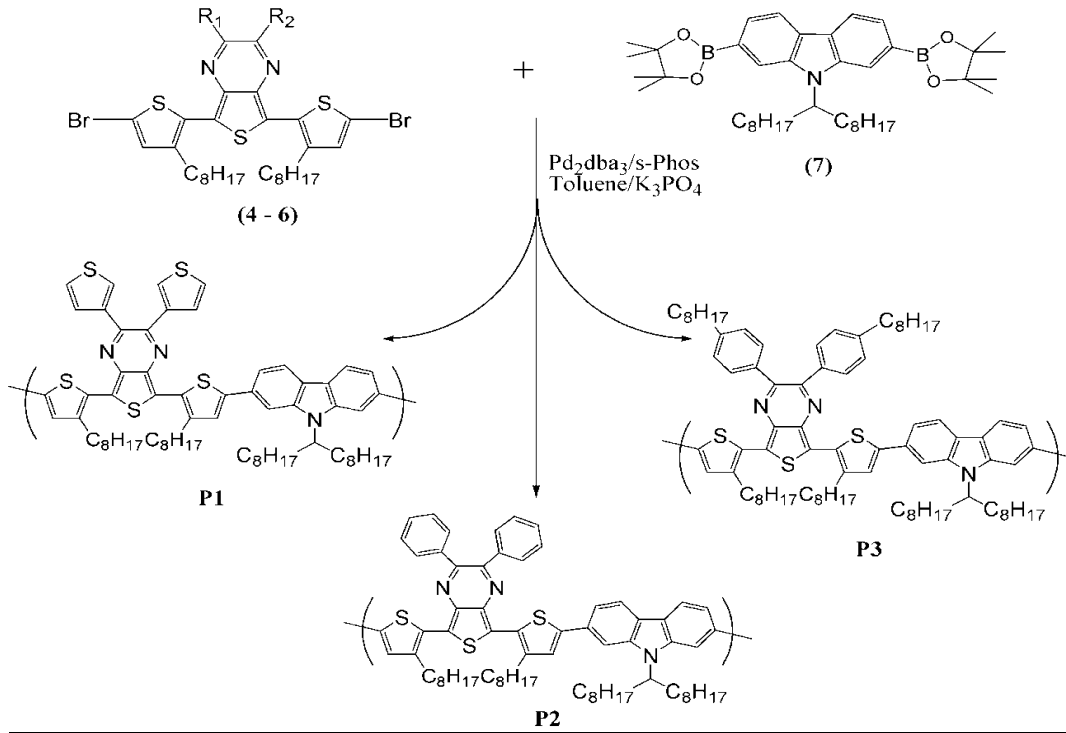
Şekil 2.14. Monomerlerin dalgaboyu /absorbans grafiği (Reynolds ve Witker, 2005).

Natera ve grubunun çalışmasında iki farklı polimerleşebilecek uç bulunduran (karbazol ve difenilamin) bir donör-akseptör tipi bir monomer sentezlenmiştir. Bu iki farklı ucun farklı potansiyellerde yüksetgenmesinden faydalanarak farklı potansiyellerde voltajın etkisiyle bir monomerden iki farklı renkteki polimer filmi elde edilmiştir. Spektroelektrokimyasal davranışlarının da farklı olduğu saptanmıştır (Natera ve ark., 2007)

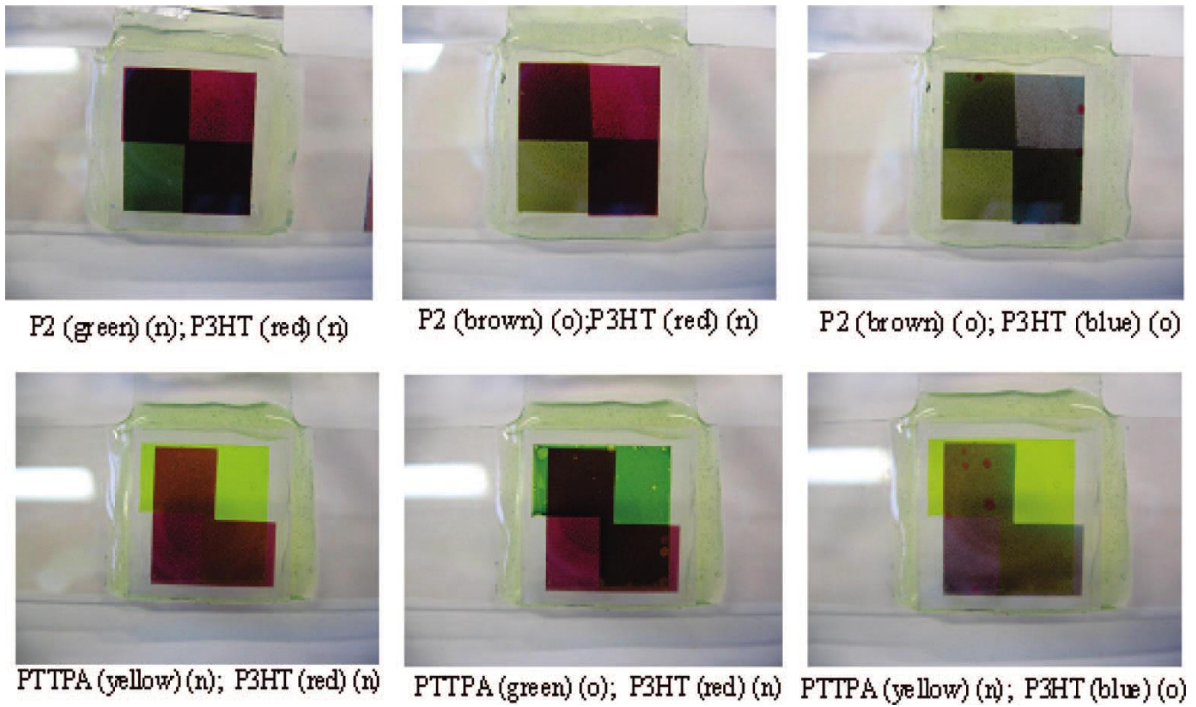


Şekil 2.15. Üç ayrı volt değerinde polimerin aldığı renkler (Natera ve ark., 2007).

Leclerc ve grubunun çalışmalarında ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör tipi konjuge polimerler sentezlenmiştir. Temel haldeki yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere dönüşmesinden dolayı bu polimeri askeri kamuflaj malzemesi olarak kullanılabileceklerini göstermiştir (Beaupre ve ark., 2009).

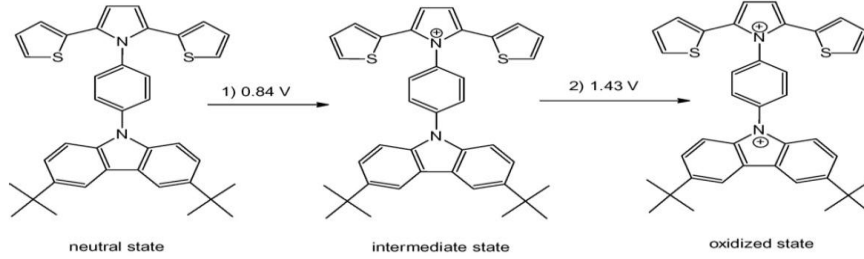


(2.16)

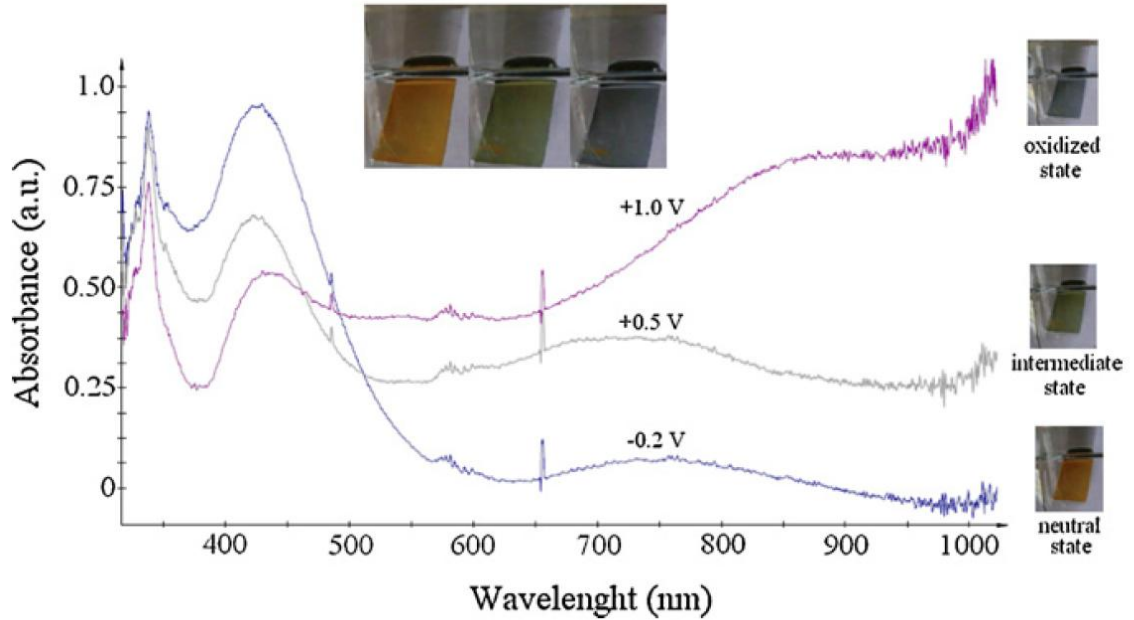


Şekil 2.16. Zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör tipi konjuge polimerlerin yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere gözlenmesi (Beaupre ve ark., 2009).

Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında tiyofen-pirol-tiyofen türü molekülün yan zincirine ikinci bir elektroaktif grup olan tertbütil-karbazol grubunun süstitüsyonuyla, turuncu-yeşil-mavi arasında renk değiştiren multi-elektrokromik özellikteki polimer elde etmişlerdir (Koyuncu ve ark., 2009a).

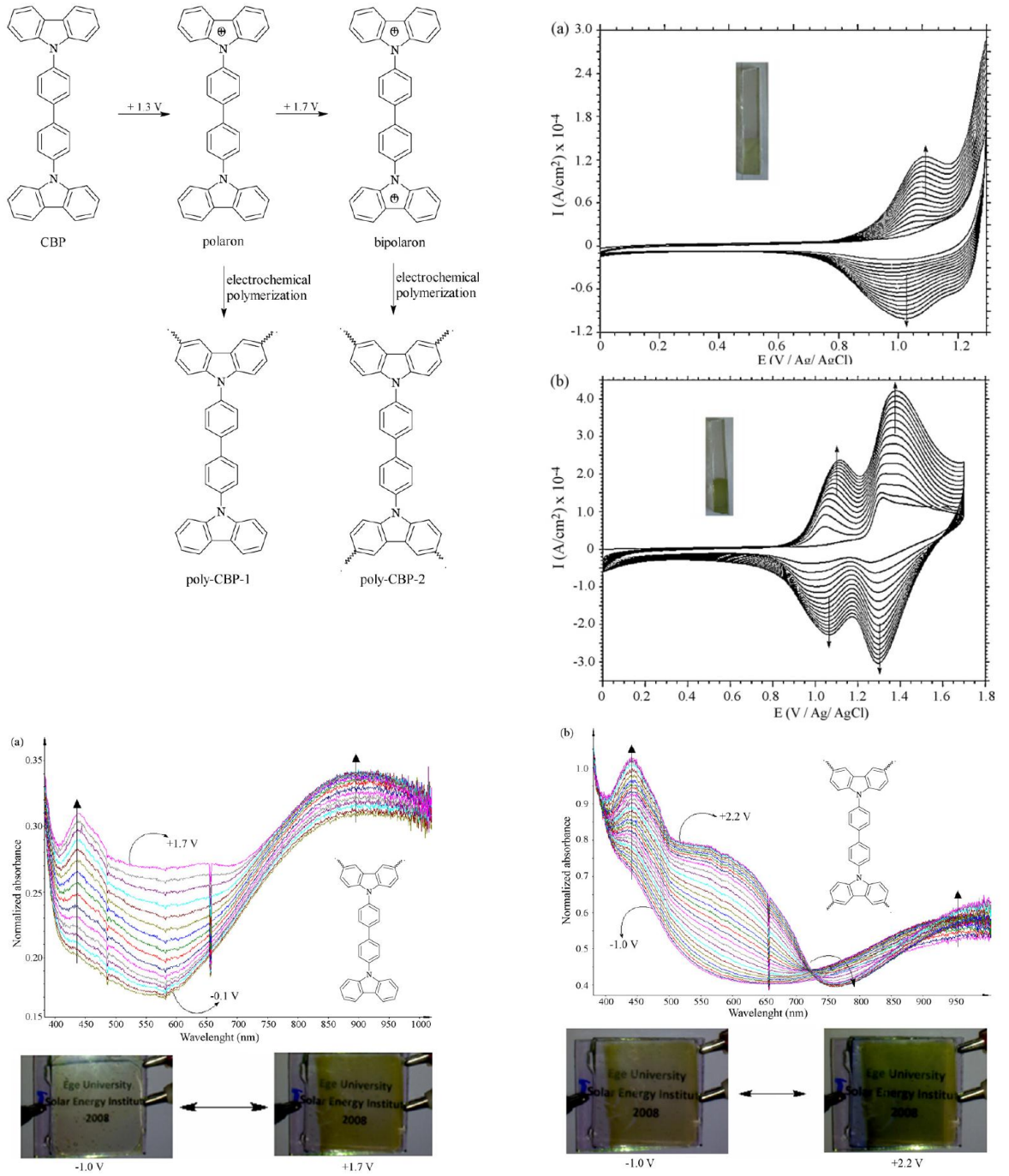


(2.17)



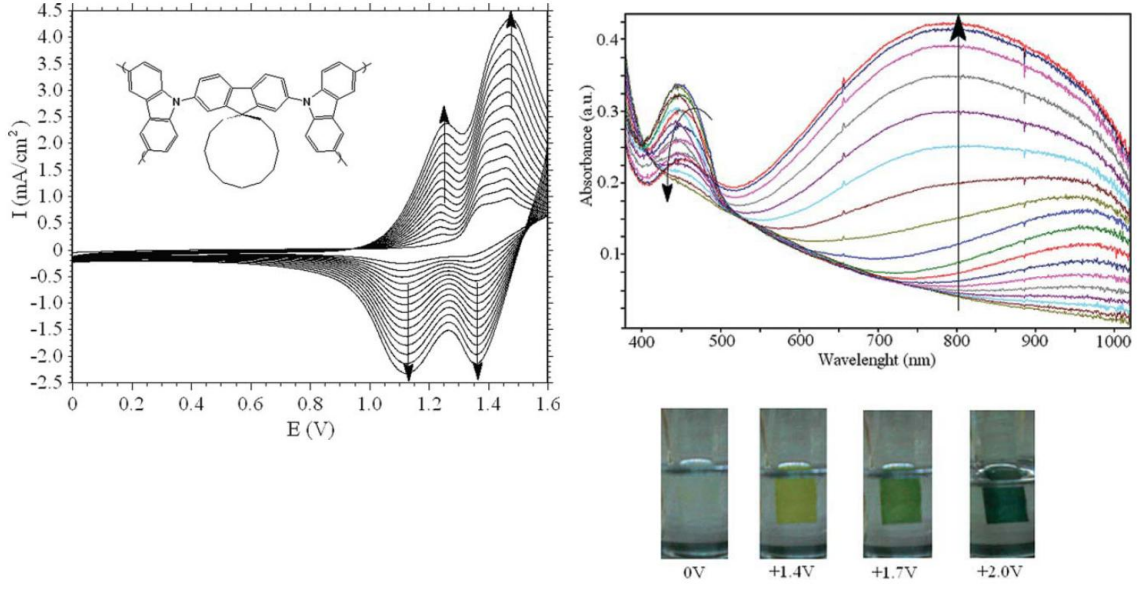
Şekil 2.17. Sentezlenen polimerin absorpsiyon /dalgaboyu grafiği (Koyuncu ve ark., 2009a).

Koyuncu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada bifenil köprülü bikarbazol türevi sentezlenmiş ve elektrokimyasal yolla ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Yapının iki basamakta yükseltgenmesinden dolayı farklı potansiyelerde tarandığında iki farklı ürün elde edilmiş ve elde edilen ürünlerin farklı elektrokromik davranışlar gösterdikleri tespit edilmiştir (Koyuncu ve ark., 2009 b).



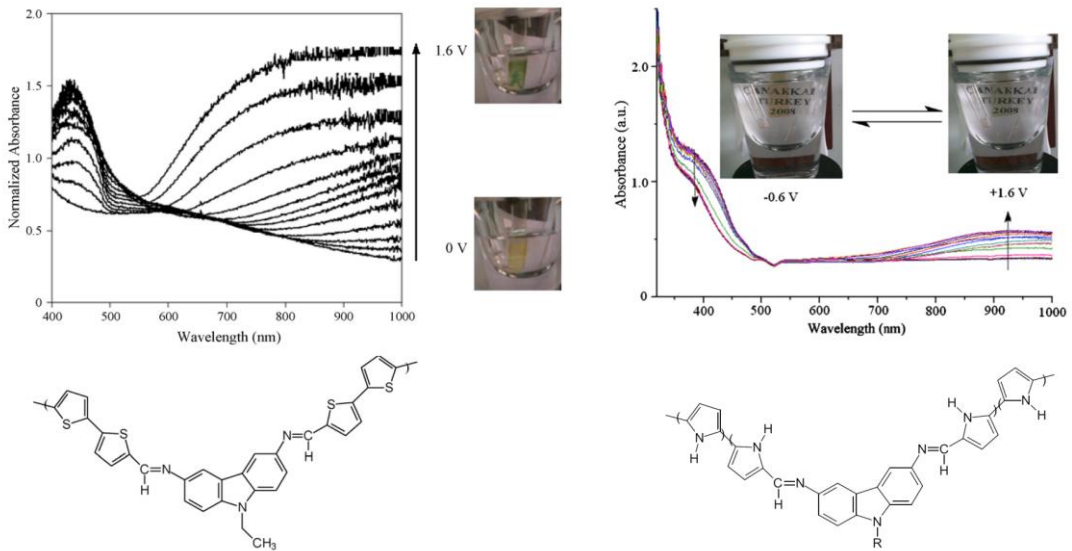
Şekil 2.18. Sentezlenen polimerin absorpsiyon /dalgaboyu grafiği (Koyuncu ve ark., 2009 b).

Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada bikarbazol yapısına ikinci bir elektroaktif grup olan floren köprü grubunun ilave edilmiştir. Bu spiro alkil grup ile fonksiyonlandırılması sonucunda, şeffaf renkleki polimerin, uygulanan pozitif potansiyelle yeşilin birçok tonunu gösterdiği ve kontrast değişiminin oldukça arttığı belirlenmiştir (Usluer ve ark., 2011).



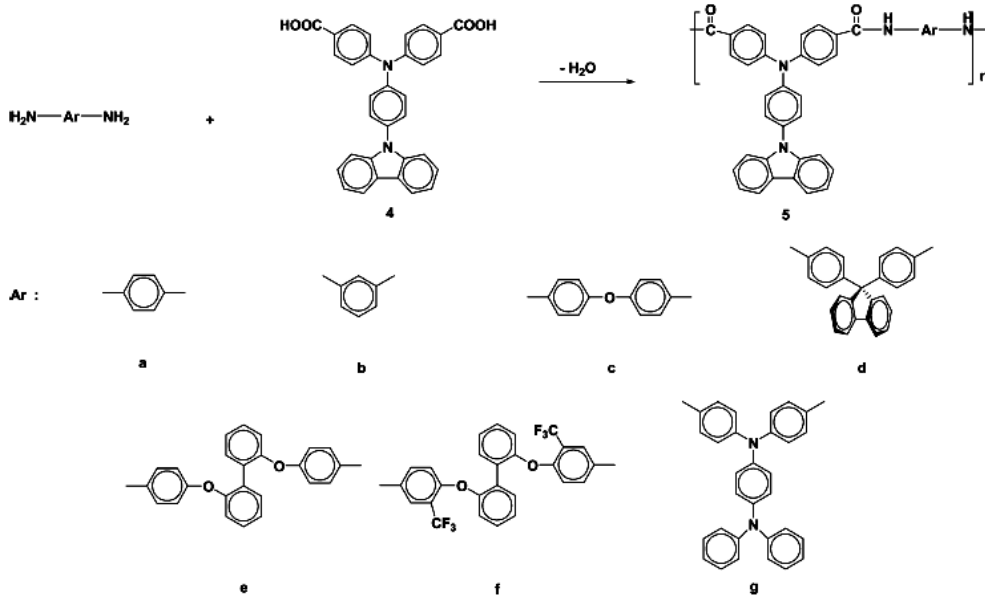
Şekil 2.19. Sentezlenen polimerin absorpsiyon /dalgaboyu grafiği (Usluer ve ark., 2011).

Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları iki farklı çalışmada farklı uzunlukta alkil gruplarına sahip imin köprülü tiyofen-karbazol-tiyofen ve pirol-karbazol-pirol türü elektroaktif monomerler sentezlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla İTO/Cam yüzeyine polimerleştirildiklerinde elektrokromik özellik gösterdikleri belirlenmiştir(Koyuncu ve ark., 2009c ve İş ve ark., 2010).

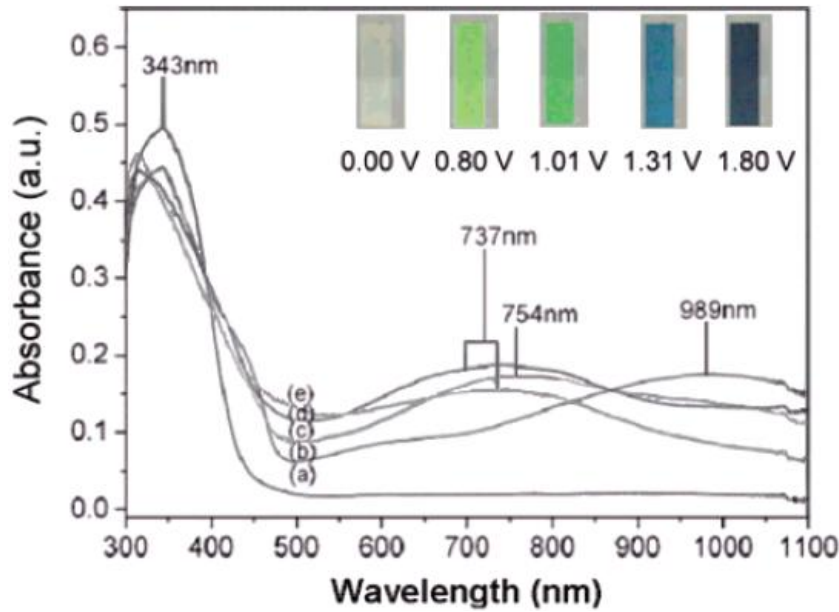


Şekil 2.20. Sentezlenen polimer ve absorpsiyon /dalgaboyu grafiği (Koyuncu ve ark., 2009c ve İş ve ark., 2010).

Hsiao ve çalışma arkadaşları, yan grupta karbazol içeren farklı yapıda aromatik poliamitler sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin yapısındaki iki veya daha fazla elektroaktif grup bulunmasından nedeniyle farklı yükseltgenme basamaklarına sahip oldukları ve buna bağlı olarak da multielektrokromik özellik gösteren polimerler oldukları tespit edilmiştir (Liou ve ark., 2006).

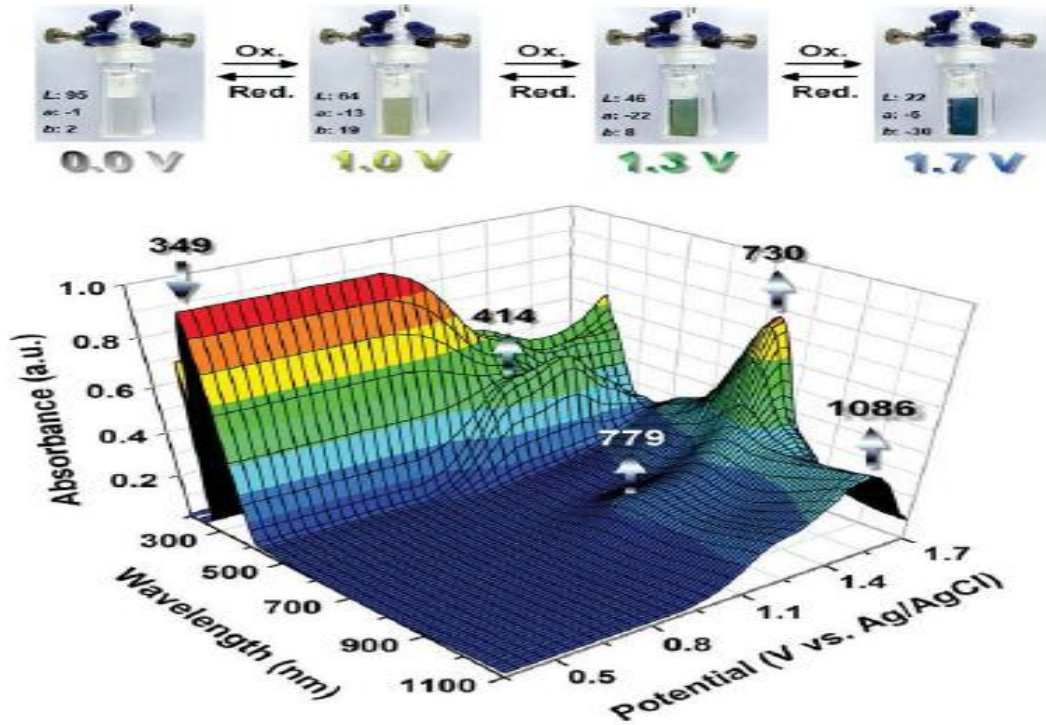
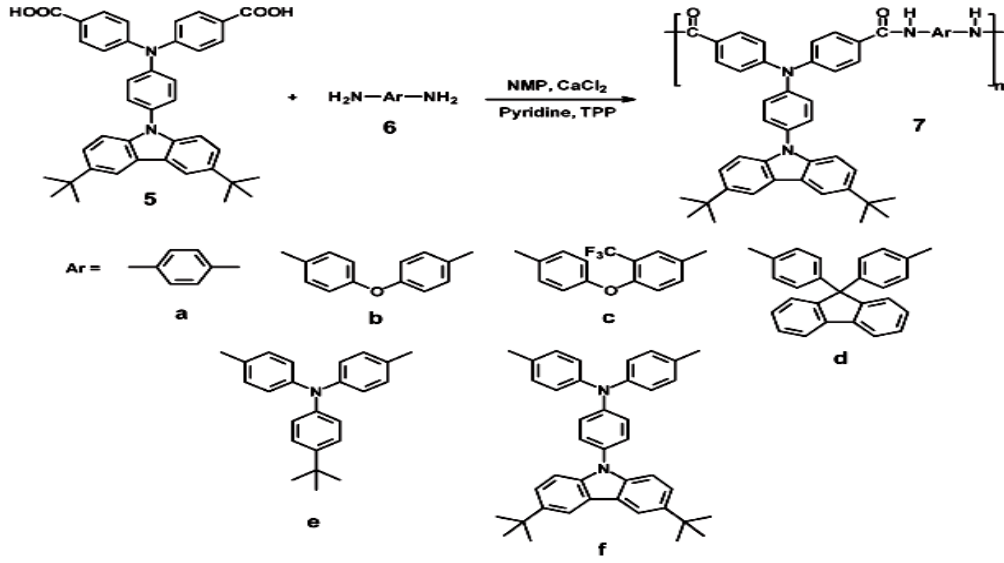


(2.18)



Şekil 2.21. Sentezlenen polimer ve absorpsiyon /dalga boyu grafiği (Liou ve ark., 2006).

Hsiao ve çalışma grubunun yaptığı bir diğer çalışmada yan grupta karbazol yerine tertbütil karbazol grubunun kullanılmasıyla elektrokromik performansın artırıldığı tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2010).



Şekil 2.22 . Sentezlenen polimer ve absorpsiyon/dalgaboyu/ potansiyel grafiği (Wang ve ark., 2010).

Özetle, EDOT ve ana zincirde konjuge pozisyonda donör-akseptör birimler içeren polimerler literatürde çalışılmış olsa dahi bu tür polimerlerin ikinci bir elektroaktif yan grubun ilave edilmesi ile yaralı özellikler gösterebileceği açıktır..Bu nedenle ana zincirde karbozol –donör içeren akseptör köprülü (knoksalin) ve yan grupta akseptör olarak EDOT içeren monomerinin sentezi elektrokimyasal polimerizasyonu ve elektrokromik özelliklerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu tür polimerlerin, donör ve akseptör birimlerinin bağımsız olarak hareket etmesi nedeniyle, uygulanan pozitif veya negatif potansiyel ile farklı yükseltgenme ve indirgenme basamağına sahip olmalarından dolayı, birden çok renge dönüşerek multielektrokromik özellik gösterdikleri literatür araştırmaları sonucunda tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Karbazol, tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAHF₆), Oksalil klorür, sodyumbikarbonat (NaHCO₃), 18-Crown-6, bromobütan, bromohekzan,2- tiyofen boronik asit, Hidrojen bromür, kloroform (CHCl₃), toluen (C₆H₅CH₃), diklorometan (DCM), etanol (C₂H₅OH),(HBr) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. N,N-dimetilformamit (DMF), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), dietileter (C₄H₁₀O), aseton (CH₃COCH₃), asetik asit (CH₃COOH), metanol (MeOH), sodyum bor hidrür, alüminyum klorür, potasyum hidroksit (KOH), , magnezyumsülfat (MgSO₄),PTSA, Sodyum karbonat, sodyum bikarbonat Merck; Benzotiyadiazol, Fluka Acros, firmalarından temin edilmiştir. 3,6dibromobenzen_1,2 diamine, tribütüikalay-edot, , difenilfosfino palladyumdiklorür (still katalizörü), argon gazı kullanılmıştır.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1.Genel saflastırma ve ön analiz teknikleri

3.2.1.1 Kromatografi

Kromatografi karışım maddelerinin, biri sabit bir diğeri hareketli faz olmak üzere, birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemine denir.

3.2.1.2 Kolon kromatografisi

Fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olan kolon kromatografisi yöntemi, hem ana ve yan ürünlerin ayrılmasında hem de bunların saflaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorban olarak Silika jel'den faydalanılarak yapılmıştır. Adsorbana emdirilen saflaştırılacak karışımlar kuru ve katı olarak kolona özenli bir şekilde aktarılmıştır. Tespit edilen uygun çözücü sistemleri “sabit elusyon” ve “gradient elusyon” metodları ile kolondan geçirilmiş ve sabit/değişen hacimler halinde fraksiyonlar olarak toplanmıştır.

3.2.1.3 İnce tabaka kromatografisi (İTK)

İnce Tabaka Kromatografisi reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli olarak yoğunluklarını tespit etmek, kolon kromatografisi için uygun elusyon sistemini belirlemek ve yapılan kolon esnasında toplanan fraksiyonların ön analizini gerçekleştirmek amacını gütmektedir. Analizler sırasında hazır silika plakalarından faydalanılmıştır.

3.2.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Perkin Elmer Spektrum-One model spektrofotometresi (ÇOMÜ) yapılan reaksiyonların takibinde kullanılmıştır. Reaksiyonlarda beklenen bağ oluşumu ve bağ kaybolması gibi değişimleri bu yöntemle takip edilmiştir.

3.2.3. ¹H-NMR spektroskopisi

NMR (AÜ) (Bruker Avance DPX-400) model cihazından alınan verilerle çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları aydınlatılmıştır. Çözücü olarak CHCl₃-d (dötero-kloroform) veya DMSO-d₆ (dötero-dimetilsülfoksit) kullanılmış ve 250 C’de TMS (teterametil silan)’ın iç standart olarak kullanılmıştır.

3.2.4. Mor ötesi-görünürBölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-vis)

UV-vis spektrofotometresi (Specord S600 model) (ÇOMÜ), sentezlenen moleküllerin çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiğini belirlemede ve bu dalga boylarındaki geçişlerin optik band boşluğunun (Eg[?]) hesaplanmasında kullanılmıştır. 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda geçirgen kuartz küvetlerde alınmıştır. Çözücü olarak kloroform (CHCl₃) ve ya DMF kullanılmıştır.

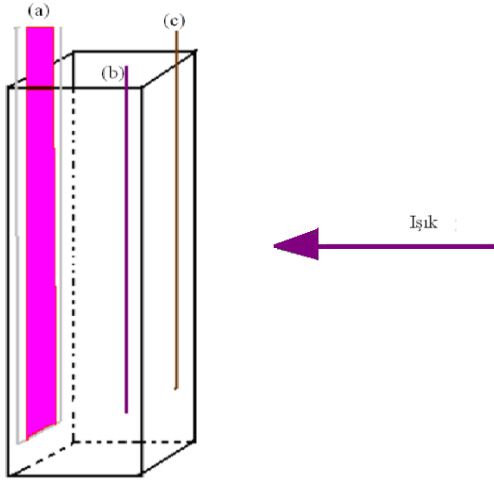
3.2.5. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Potansiyostat-Galvanostat (Biologic SP 50) elektrokimyasal çalışma ünitesi (ÇOMÜ) moleküllerin çözeltide uygulanan potansiyel ile molekülde oluşan yükseltgenme ve indirgenmelerin oluştukları potansiyeller aralığını ve ne tür mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Oluşan bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO) ve uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) belirlemede kullanılmıştır. Bu verilerle de ve elektrokimyasal bant boşluğu (Eg) değerleri hesaplanmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camısı karbon elektrot kullanılmıştır. Çalışmalarda destek elektrolit; asetonitril, kloroform/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük haline göre sadece kloroformda çözülmüş 0.1 M tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Ölçüm aralığı en geniş çözücü olmasından nedeniyle sentezlenen moleküller çözündükleri durumda asetonitril ilk tercih edilen çözücü olmuştur. Yapılan ölçümlerle önce destek elektrolit argon gazı ile doyurulmuştur. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.

3.2.6. Potansiyostat-“diyot array” dedektörlü uv-vis spektrofotometre sistemi

UV-Vis spektrofotometrenin (Analytic Jena Speedcord S600) model ,“diyot-array” dedektörlü, çok hızlı (saniyede 10 ile 12 ölçüme kadar) ve gün ışığından etkilenmeden açık ortamda ölçüm yapabilme gibi üstün özellikleri vardır. Bu özellikleri nedeniyle elektropolimerizasyon ile elde edilen polimerik fimlere uygulanan potansiyele bağlı olarak, nötral, yükseltgemiş ve indirgenmiş formdaki absorpsiyon bandlarındaki değişimler anlık olarak gözlenebilmiştir (spekro-elektrokimyasal çalışmalar).

UV-Vis absorpsiyon kuveti (kuvarts) içerisine çalışma elektrotu olarak elektropolimerizasyon yoluyla iletken polimer kaplanmış İTO cam film, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmasıyla hazırlanmış hücre Spektroelektrokimyasal bir hücredir. Destek elektrolit olarakda asetonitril’de çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorfosfat (TBAPF6) çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyostata bağlanan hücre UV-Vis spektrofotometresinin ışık yolu üzerinde yerleştirilmiştir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal hücre.

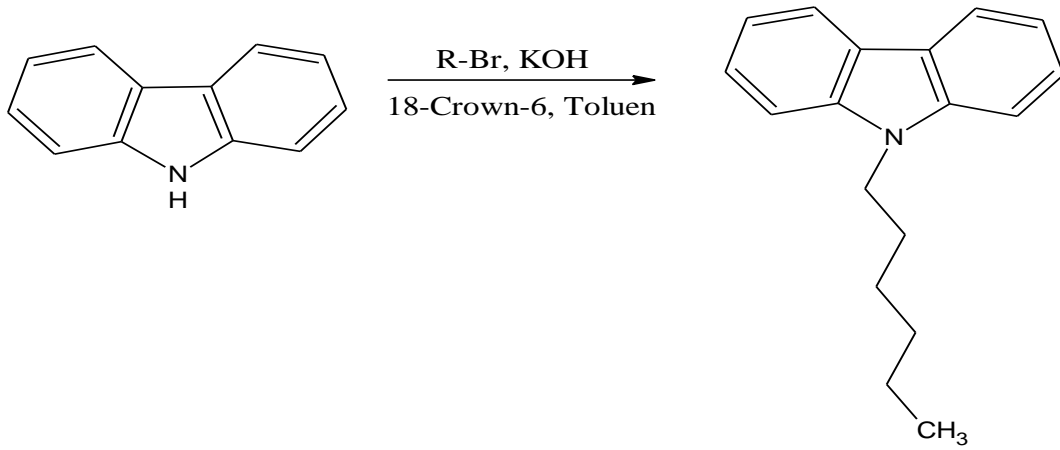
- (a) iletken polimer kaplı İTO/cam çalışma elektrotu
- (b) gümüş tel referans elektrotu
- (c) platin tel yardımcı elektrotu

3.3. Sentez basamakları

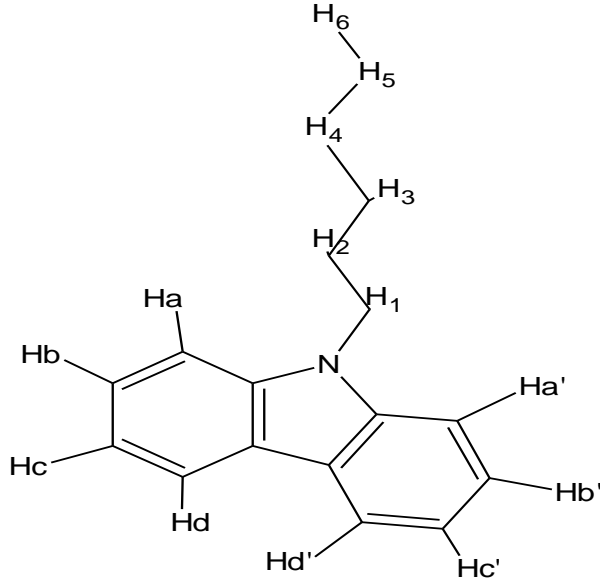
İki farklı tür donör grup olan polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu polimerlere farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin etkisi incelenmiştir. 9-hekzil-9H-karbazol (Ek-C6-1), 1,2-bis(9-hekzil-9H-karbazol-3-il)etan-1,2-dion (E-C6-2), 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hekzil-9H-karbazol) (E-C6-3), 3,3'-(5,8-di-2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2,3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-EDOT), tüm moleküllerin sentezi bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sentetik prosedürler ve moleküllerin karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı verilmiştir.

3.3.1. 9-hekzil-9H-karbazol (Ek-C6-1) sentezi (Alkilleme reaksiyonu)

Çift boyunlu balonda, karbazol (10 g, 60 mmol), KOH (5 g, 89 mmol), 1-bromohekzan (13 ml, 90 mmol) 100 ml toluen içerisinde karıştırıldı. Sıcaklık 70 °C'ye ulaştığında 5 mg 18-crown-6 eklendi. Daha sonra sıcaklık 135 °C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 5 saat karıştırılma işlemine devam edildi. Elde edilen ürün üzerine 100 ml kadar etanol döküldü ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı. Soğukta etanolden kristallendirilen ürün sinterli huni yardımıyla vakumda süzülerek kurutuldu (14.8 g beyaz kristal, % 80 verim).

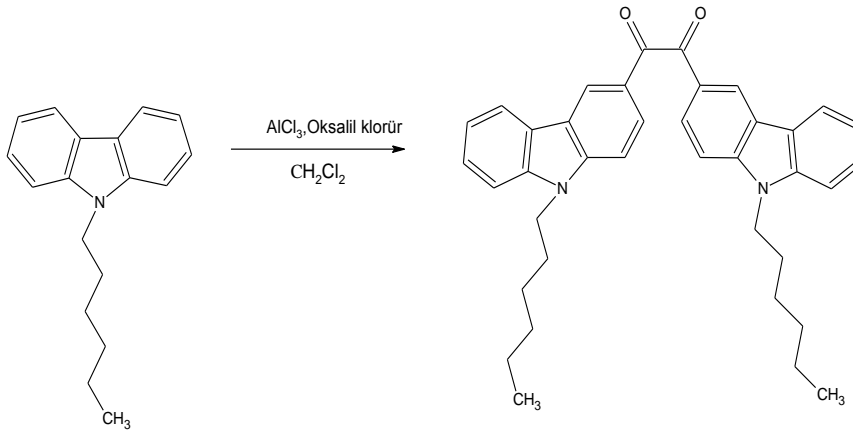


FT-IR (cm^{-1}): (C-H aromatik) 3048; (C-H alifatik) 2911, 2845; (C=C fenil) 1593, 1484, 1451; ^1H-NMR ($CHCl_3-d$): δ ppm, 8.16 (s, (d, 2H, Ar- H_{aa} ')); 7.65 (d, 2H, Ar- H_{ad}); 7.55 (t, 2H, Ar- H_{bb}); 7.28 (s, 2H, H_{cc}); 4.38 (t, 2H, -N- CH_2 -); 1.94-1.27 (m, 8H, CH alifatik;), 0.92 (d, 3H, R- CH_3)

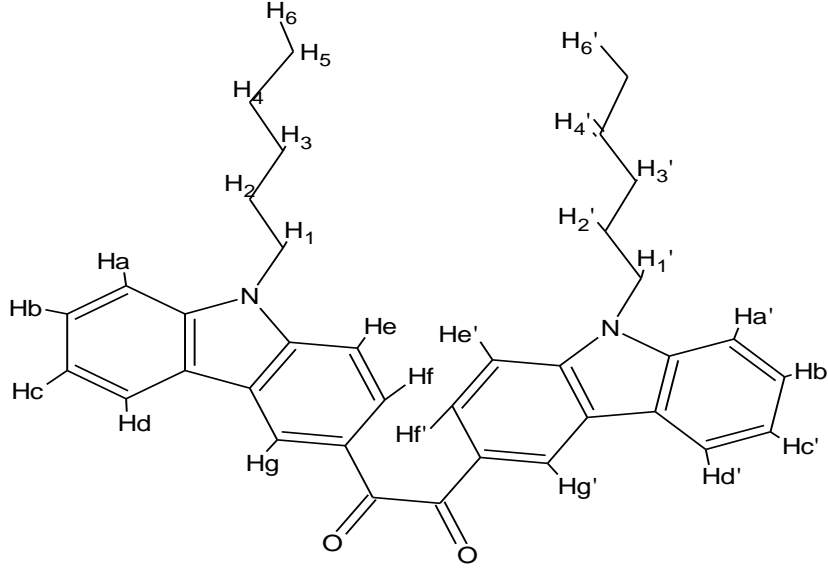


3.3.2. 1,2-bis(9-hekzil-9H-karbazol-3-il)etan-1,2-dion (E-C6-2) sentezi (Açılma reaksiyonu)

AlCl_3 (10 g, 72 mmol), 100 ml CH_2Cl_2 içerisine, argon atmosferi altında ilave edildi ve ortam sıcaklığı $0\text{ }^\circ\text{C}$ ye soğutuldu. Daha sonra E-C6-1 (18 g, 72 mmol), ve oksalil klorür'ün (3 ml, 35.5 mmol) 20 ml CH_2Cl_2 deki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Ortamın renginin kırmızıya döndüğü gözlemlendi ve bu karışım 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 ml HCl içeren 100 ml buzlu suya dökülen karışım 2 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin yeşile döndüğü gözlemlendi. Sırasıyla 2 M HCl, su ve NaHCO_3 ile yıkanan reaksiyon karışımı MgSO_4 ile kurutuldu. CH_2Cl_2 nin uzaklaştırılması ile yeşil renkte elde edilen ham ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (silika jel, yürütücü faz CHCl_3 -Hegzan ; 2/1). (sarı renkli ürün, Elde edilen: 8 g, Verim: % 35).

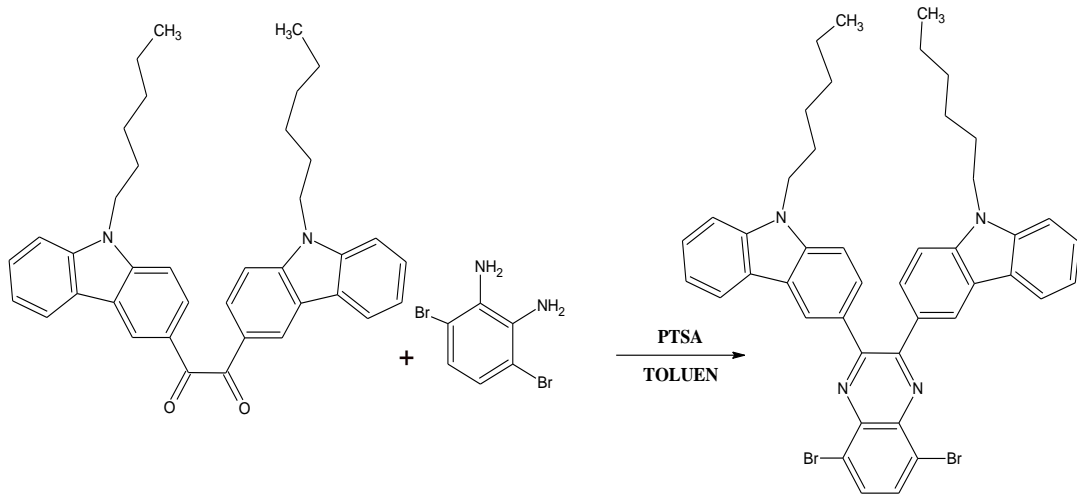


FT-IR (cm^{-1}) : (C-H aromatik) 3055, (C-H alifatik) 2952,2927, 2855, (N-C) 1233,1326,1351 (C=O) 1657,1619 (C=C aromatik)1588; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$, ppm): δ □8.79, (H, Ar-Haa') 8.21 (H, Ar-Hbb');8.08, (H, Ar-Hcc') ; 7.51, (H, Ar-Hdd'); 7.44, (H, Ar-Hee') ; 4.29(t, 2H, -N-CH₂-);1.85-1.27(m, 8H, CH alifatik;), 0.84 (d, 3H, R-CH₃)

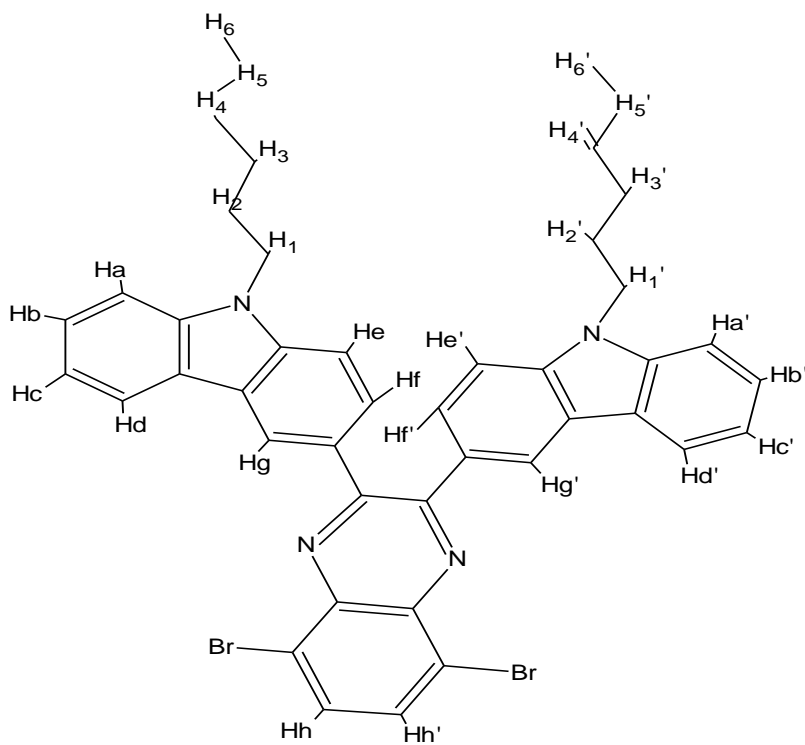


3.3.3. 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hekzil-9H-karbazol) (E-C6-3) sentezi (Kenetleme reaksiyonu)

Çift boyunlu bir balonda, E-C6-2 (2 g, 3,6 mmol), 3,6-Dibromobenzen-1,2-diamin (1.42 g, 5.36 mmol) ve p-toluensülfonik asit (6,8 mg, 0,4 mmol) 60 ml kuru toluen içerisinde “dean stark” tuzağı kullanılarak toluenin kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıkta (135 °C) karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi yöntemi ile takip edilen reaksiyon, ortamda çıkış bileşikleri tükenene kadar devam ettirildi. Reaksiyon sonunda ortama 100 ml etil alkol ilave edilerek çözücü karışımı vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: $\text{CHCl}_3\text{-Hegzan}$; 1/1)) vakumlu etüvde 50 °C de kurutularak saklama kabına alındı (açık sarı ürün ,elde edilen: 2,17 g, Verim %77).

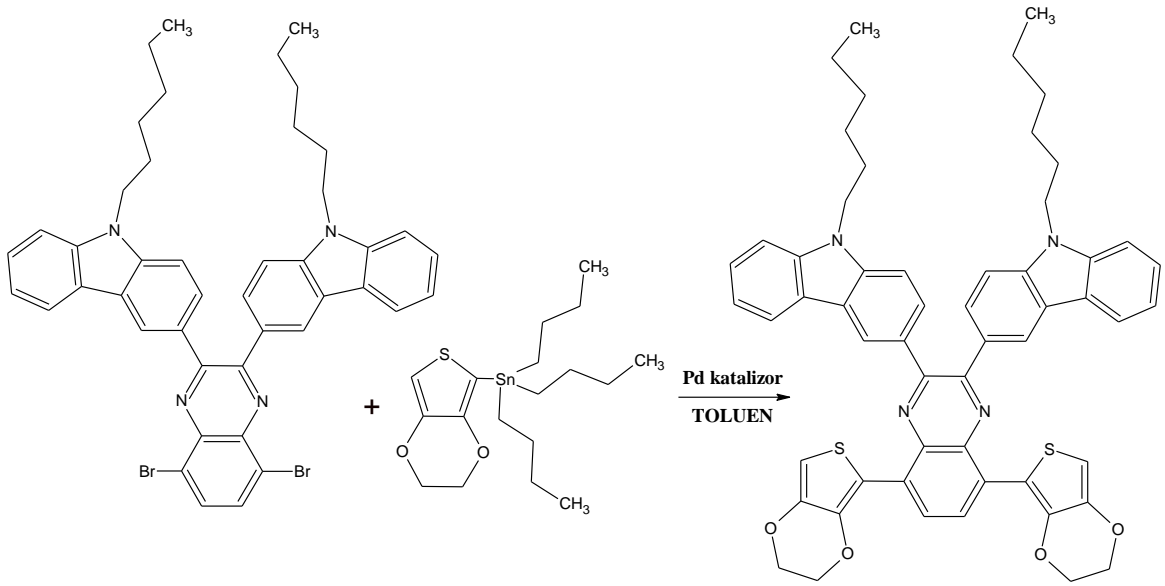


FT-IR (cm^{-1}) : (C-H aromatik) 3056, (C-H alifatik) 2919, 2850, (C-Br) 677 (C=C aromatik)1596,1627; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$, ppm): 8.50, (H, Ar-Haa') ; 7.25(H,Ar-Hbb') 7.9(H,ArHcc'); 8.55 (H,ArHdd'); ; 7.35 (H,ArHee');7.10 (H, Ar-Hff') 7.05 (H, Ar-Hgg'); 4.10 (t, 2H, -N-CH₂-); 1.70-1.26(m, 8H, CH alifatik;), 1.11 (d, 3H, R-CH₃)



3.3.4. 3,3'(5,8-di-2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoxalin-2,3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-EDOT) sentezi (Still reaksiyonu)

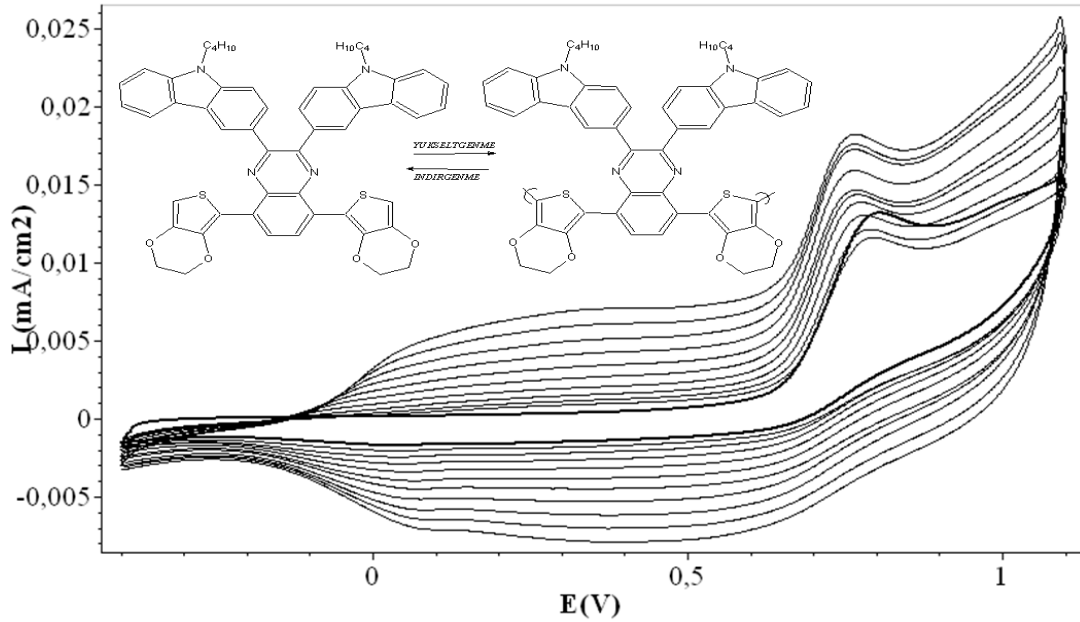
E-C6-3 ve (0,5 g, 6.86x10⁻⁴ mol) (tribütilkalay-EDOT) (0,65 g,1.5 mmol) 20 ml toluen iki boyunlu bir balonda argon altında karıştırıldı.Daha sonra tetrakis(trifenilfosfin)palladyum (0.02 g) katalizör olarak eklenerek reaksiyon başlatıldı. 24 saat süreyle 135 °C ' de karıştırılan reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Reasiyon karışımı soğuk etil alkol içerisinde (300 ml) dökülerek ürün çöktürüldü. Sinterli huni yardımıyla vakumda süzülen ürün kolon kromatografisi ile (*silika jel, yürütücü faz: CHCl₃-Hegzan ; 1/1*) saflaştırıldı. Saf ürün vakumlu etüvde 55 °C de kurutularak saklama kabına alındı (0,3 g, %51 verim).



FT-IR (cm⁻¹) : (C-H aromatik) 2900, (C-H alifatik) 2860 , (C-S) 740 (C=C aromatik)1620; *1H-NMR* (CHCl₃-d, ppm): □8.75, (H, Ar-Hdd'); 8.63, (H, Ar-Hbb'); 8.03 (H, Ar-Hcc'); 7.47(H,Ar-Hee');7.59 (H,Ar-Hff');7.21(H,ArHgg'); 4.43 (H,ArHkk');3.76 (H,ArHmm');4.21 (t, 2H, -N-CH₂-); 1.87-1.14(m, 8H, CH alifatik;), 0.93 (d, 3H, R-CH₃)

3.3.5. 3,3'(5,8-di-2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-EDOT) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

3,3'(5,8-di-2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-4) monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, 2×10^{-3} M E-C6-4'nın, 0,1 M TBAPF₆-CH₂Cl₂ (3-1; v/v) elektrolit çözeltisi içerisinde, önce platin disk elektrot (0,02 cm²) ve sonra İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). -0.4 ile 1.2 V potansiyel aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda (potansiyodinamik metot) onset potansiyeli 0,80 V civarında olan, yeni yayvan tersinir pikler meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetlendiği gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH₃CN ile yıkandıktan sonra, ultrasonik banyo yardımıyla kısmen de olsa CH₂Cl₂ içerisine alınmıştır. Elde edilen çözelti, polimerin çözelti fazındaki UV-Vis absorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır.



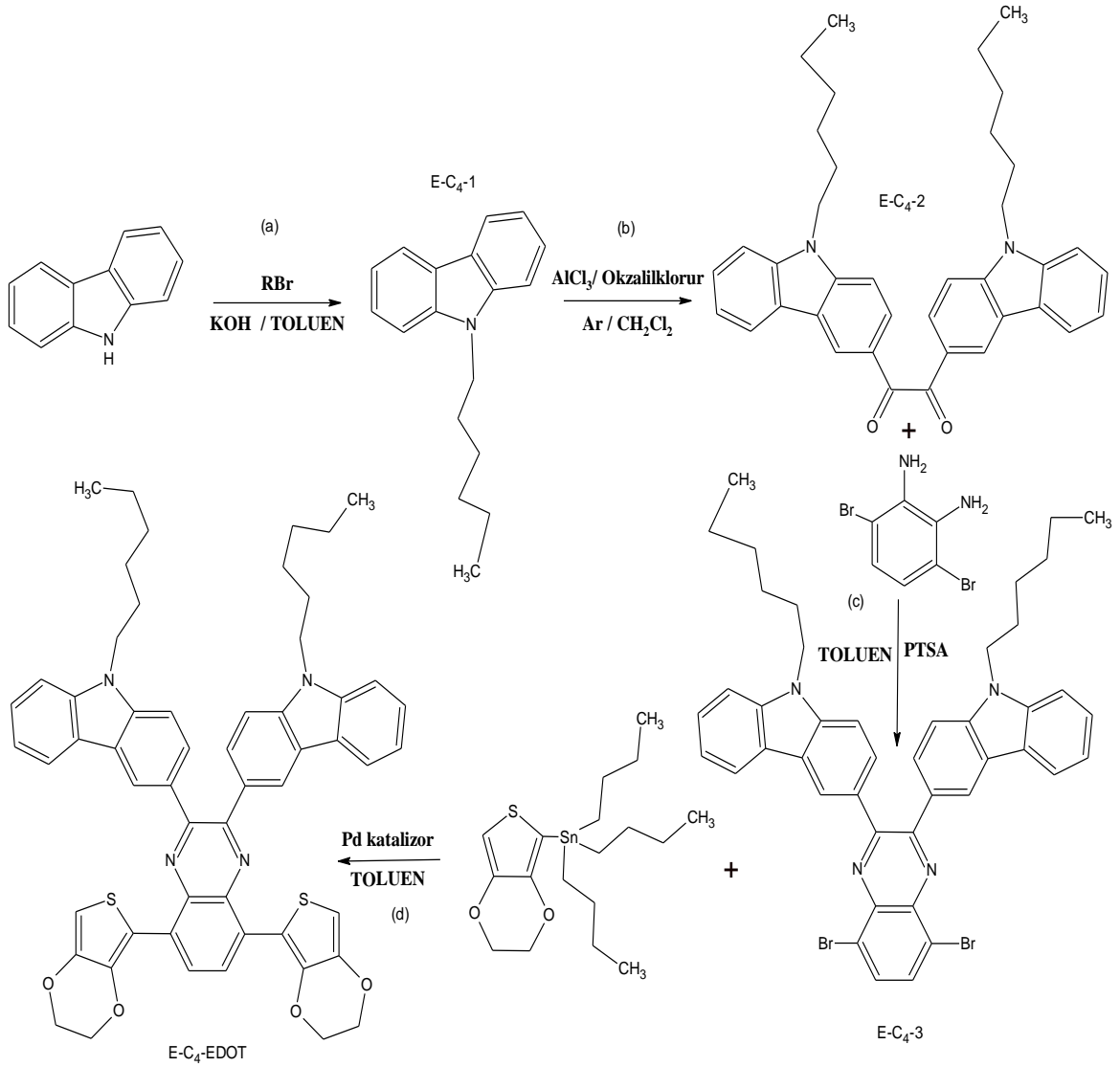
Şekil 3.2. E-C6-EDOT monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆:CH₂Cl₂ (3:1; v:v) 100 mV/s; 10 tarama).

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Monomerin 3'(5,8-di-2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoxalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-4) ve Basamaklarının Yapısal Karakterizasyonu

3'(5,8-di-2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoxalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) E-C6-EDOT monomerinin sentezi aşağıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir. Optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu ayrıca incelenmiştir.



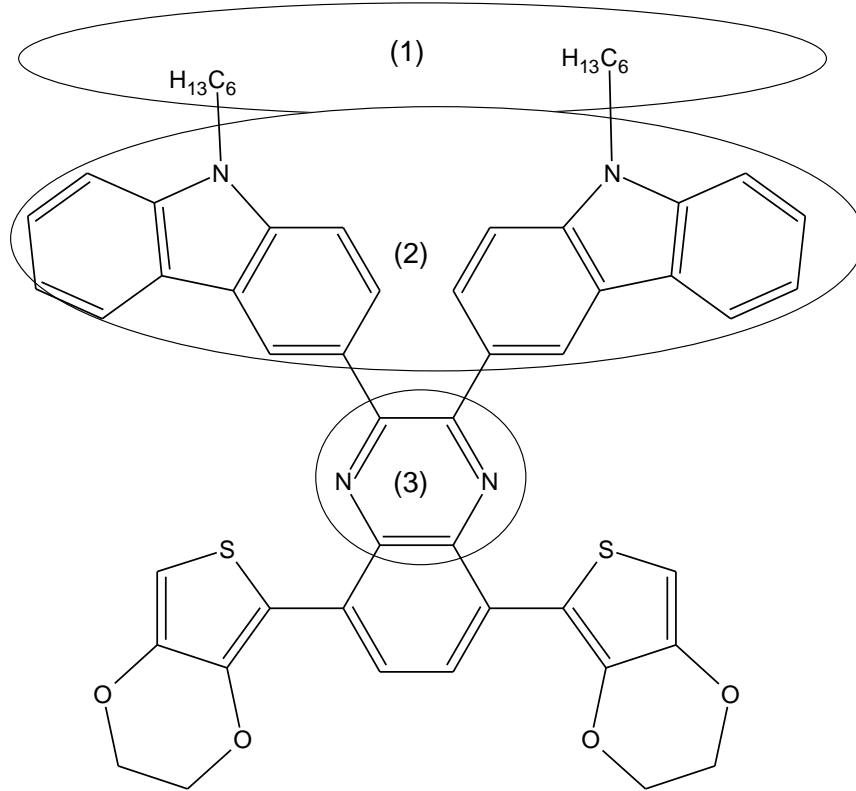
(4.1)

a) i) KOH, Toluene, 70 °C, 18-crown-6 ii) 135 °C, 5 saat reflüks

b) 0 °C, AlCl₃/Ar / CH₂Cl₂, Okzalil klorür, 24 saat reflüks

c) Toluene, PTSA, 4 saat reflüks/135 °C

d) Toluene, (difenilfosfino palladyum diklorür (still katalizörü), 135 °C Tiyofendiketon, toluene, 24 saat, reflüks,



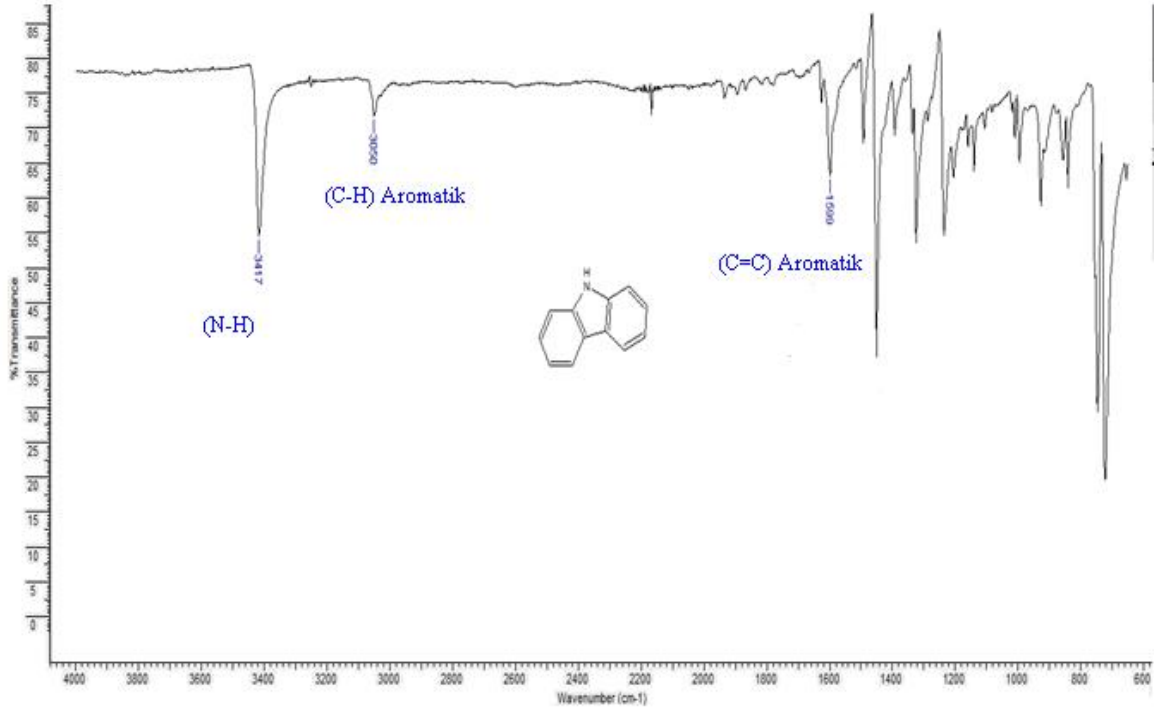
- 1) Polimere çözünürlük kazandıran alkil zincirler
- 2) Polimerin multielektrokromik etki göstermesini sağlayan 2. elektroaktif (karbazol) yan grup
- 3) Kinoksalin akseptör grup

(4.2)

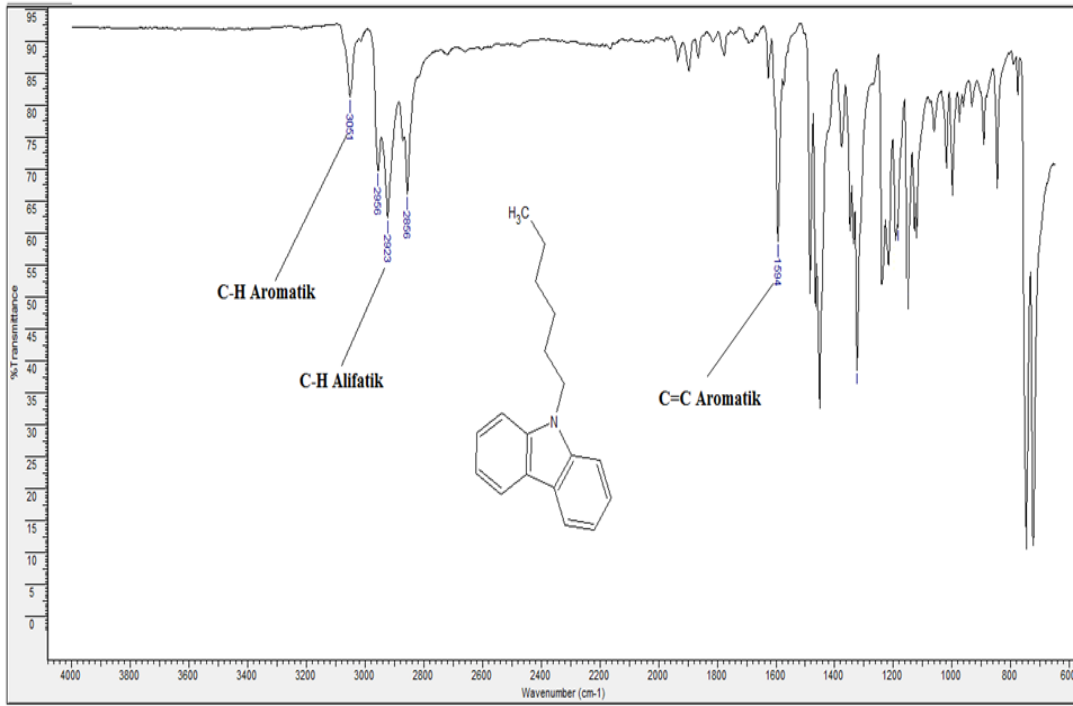
Yapılan çalışmada çıkış molekülü ve monomerin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR metotları kullanılmıştır. Bu sayede reaksiyonlarda oluşan ve kaybolan bağları FT-IR tekniği ile takipte edilmektedir.

Çıkış bileşiği karbazolün FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.1a), karbazol yapısına ait 3417 cm⁻¹ 'de gözlenen (N-H) pikinin karbazole heksil takıldığında (E-C6-1) monomerinde kaybolduğu (Şekil 4.1b)'de görülmektedir. Bunu yanında karbazol yapısının FT-IR spektrumunda gözlenmeyen alkil piklerinin kanıtı olan 2956, 2923 ve 2856 cm⁻¹ 'de

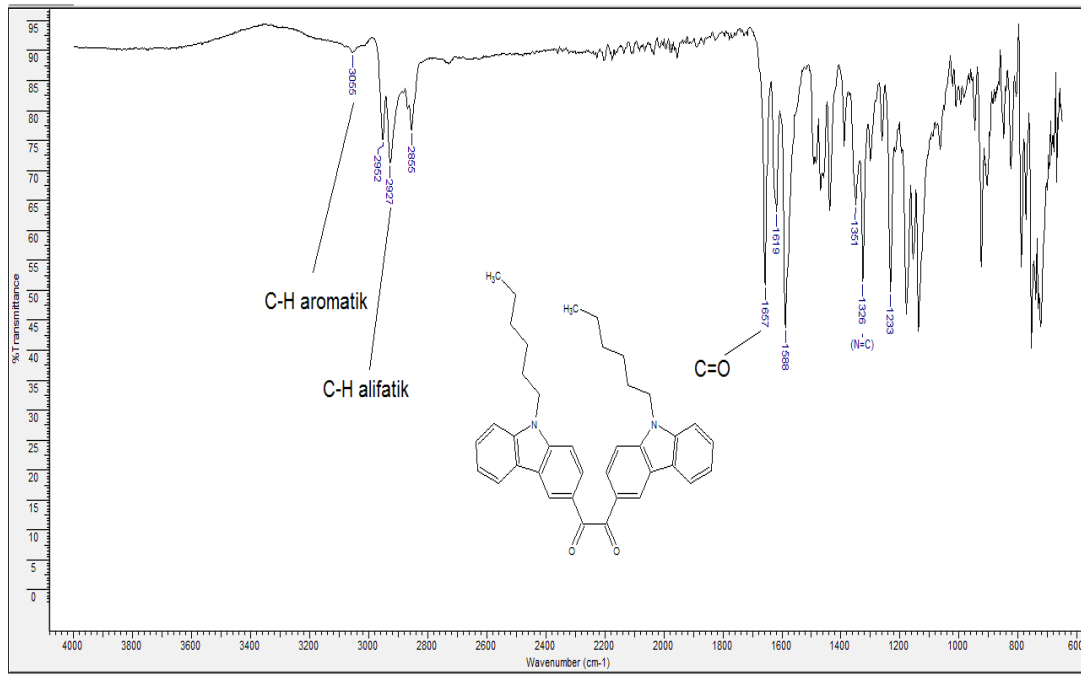
gözlenen pikler reaksiyon sonucunda E-C6-1 oluştuğunu kanıtlamaktadır. E-C4-2 yapısına ait FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.1c) 1657 cm^{-1} civarında (C=O) pikinin olduğu ve yapıda bulunan (C-H aromatik) pikinin 3051, (C-H alifatik) piklerinin 2952, 2927, 2855 cm^{-1} 'de olduğu görülmüştür. Sentezin üçüncü basamağında ise 1657 cm^{-1} 'de gözlenen (C=O) bağına ait pikler kaybolarak (Şekil 4.1d) oluşan kinoksalin köprüsünde (C=N) bağına ait piklerin 1627 cm^{-1} 'de bulunması reaksiyonun gerçekleştiğine kanıttır. Bunun yanında aromatik (C-Br) piki 677 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi 740 cm^{-1} ' civarında C-S karakteristik piki yapının kesinlikle oluştuğunu kanıtlamıştır. Ayrıca C-H (aromatik) 2900 cm^{-1} piki, C-H (alifatik) 2860 cm^{-1} piki, C=C (aromatik) 1620 cm^{-1} piki de gözlenmesi üzerine E-C6-4 yapısının oluşumuna ait diğer kanıtlardır. FT-IR spektrumu bize reaksiyon takibinde ön bilgiler vermiştir. Kesin sonuç $^1\text{H-NMR}$ verileri ile elde edilmiştir.



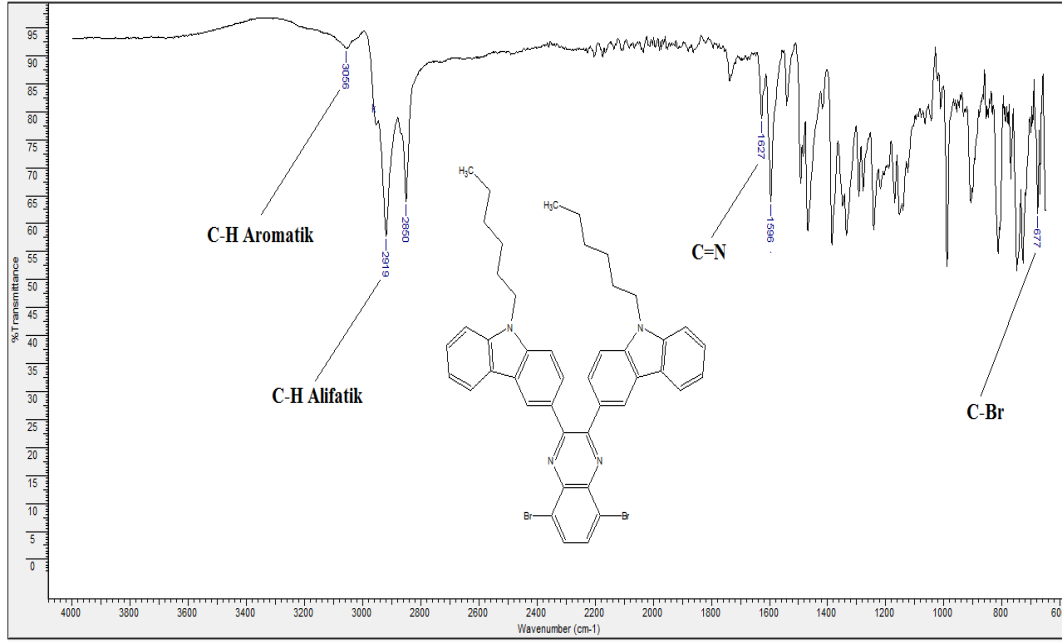
Şekil 4.1a. Karbazola ait FT-IR spektrumu.



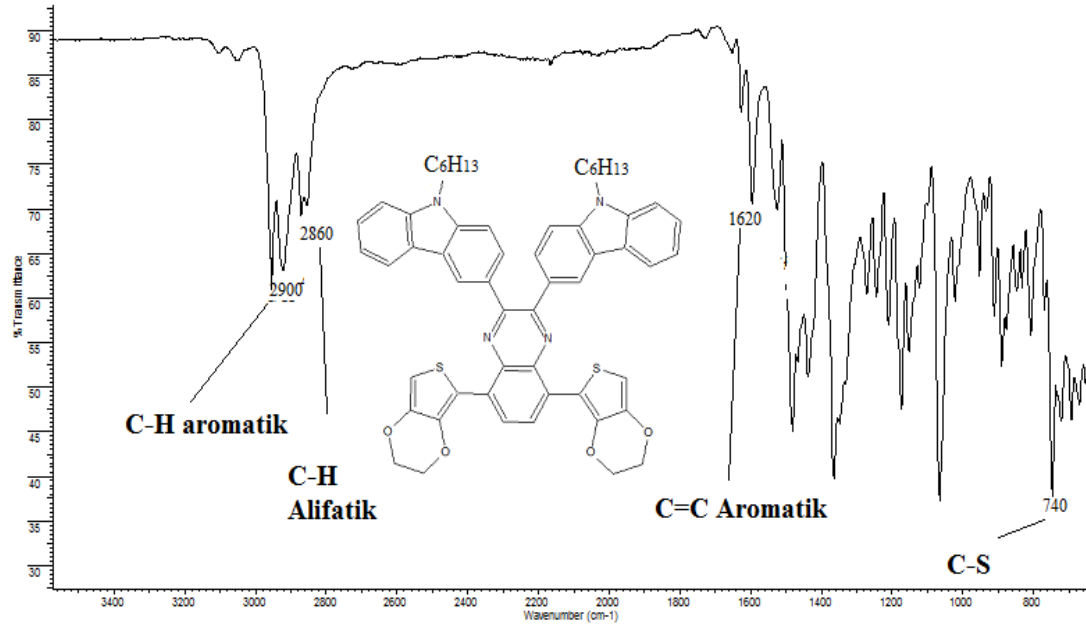
Şekil 4.1b. E-C6-1 yapısına ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.1.c E-C6-2 yapısına ait FT-IR spektrumu.



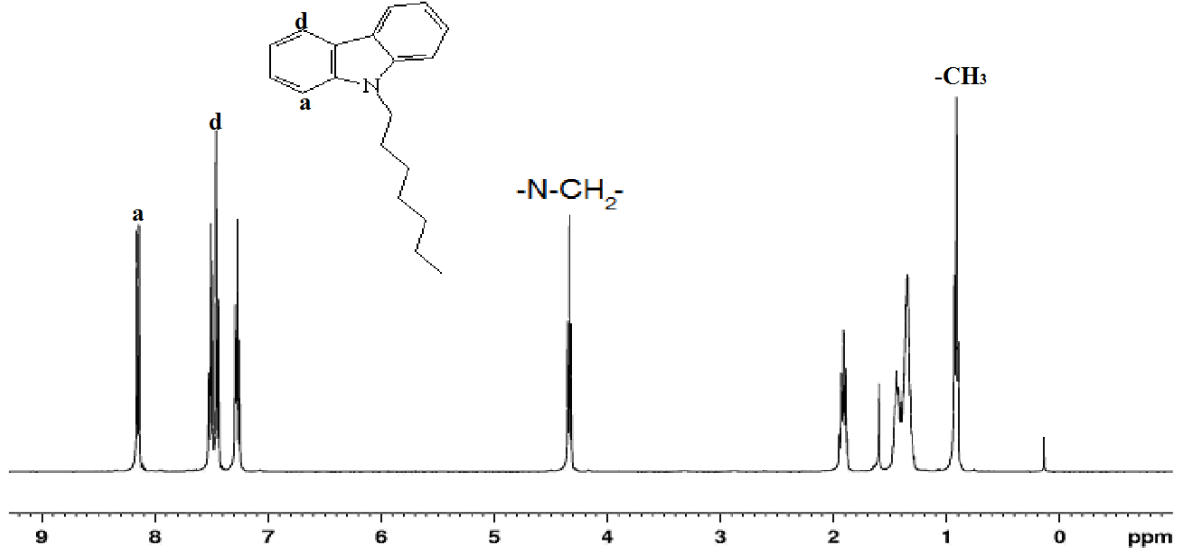
Şekil 4.1.d E-C6-3 yapısının FT-IR spektrumu.



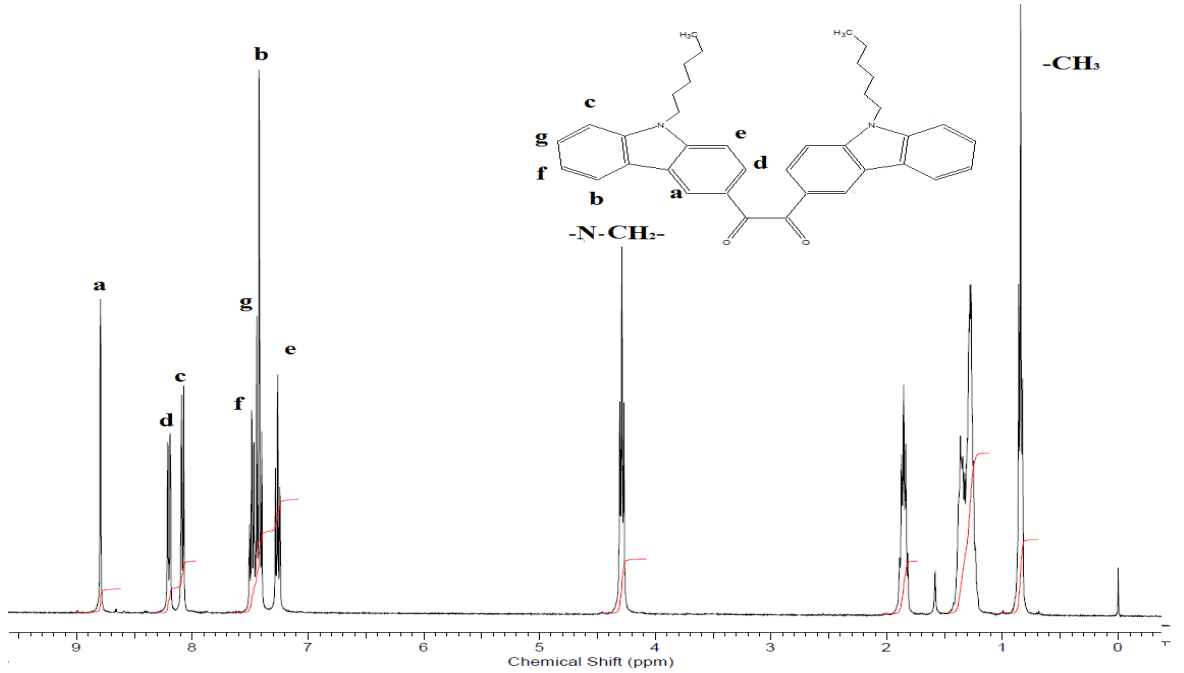
Şekil 4.1e E-C6-4 yapısına ait FT-IR spektrumu.

E-C6-1, E-C6-2, E-C6-3 ve E-C6-4 bileşiklerinin yapısal karakterizasyonunu anlamak için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kullanılmıştır. Oluşan yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde azotun elektronegatif atom olmasından dolayı, bağlı olan $^-\text{CH}_2$ grubuna ait sinyal diğer alifatik protonlara ait sinyallerden daha aşağı alanda yani yüksek ppm değerinde $-\text{N-CH}_2-$ grubu 4,38 , 4,41 , 4,31 , 4,21 ppm'de gözlenmektedir. Bunun yanında $-\text{CH}_3$ grubuna ait pikler ise 0,97 , 0,96 , 0,98 , 0,93 ppm 'de gözlenmektedir. E-C6-1, E-

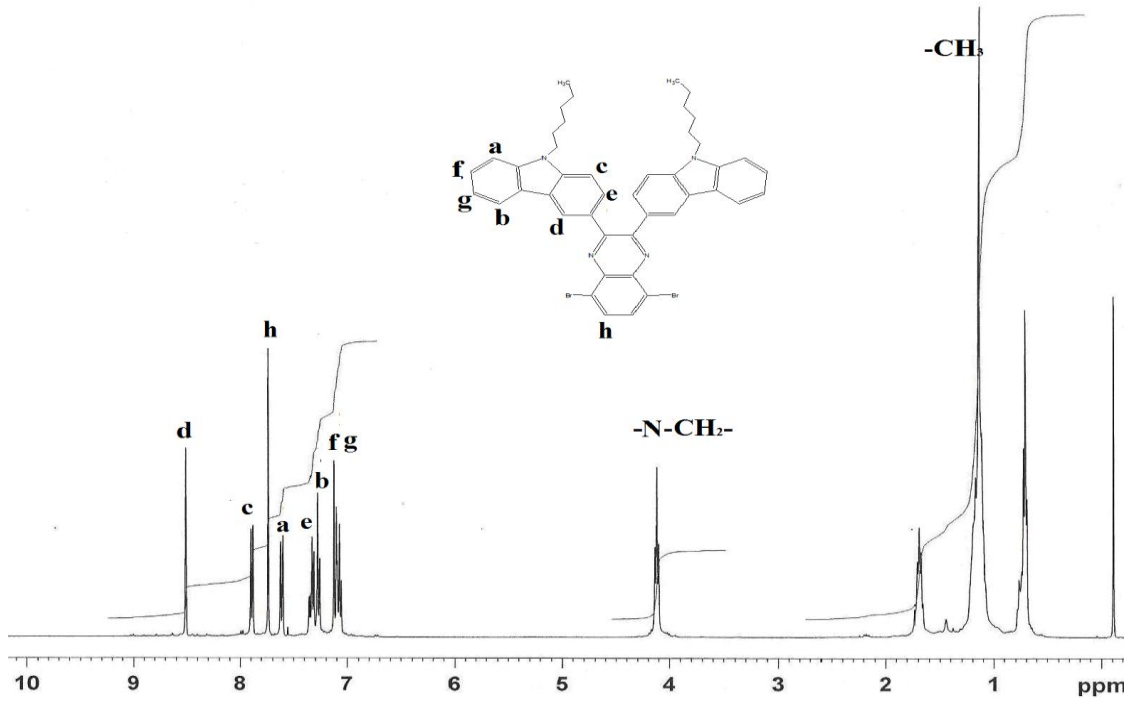
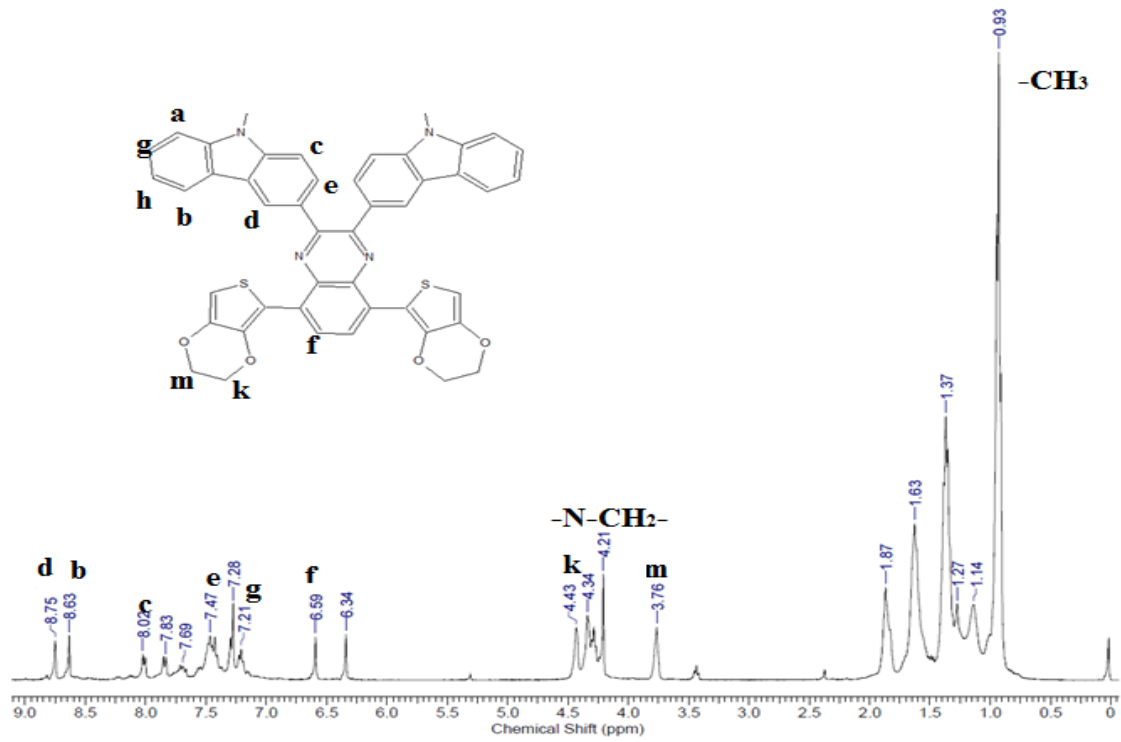
C6-2, E-C6-3 ve E-C6-EDOT-4 yapılarındaki protonlara ait pikler Şekil 4.1f, 4.1g, 4.1h ve 4.1j'deki şekiller üzerinde gösterilmiştir. Sonuçlar olarak istenilen monomerin başarıyla sentezlendiği kanıtlanmıştır.



Şekil 4.1f E-C6-1 yapısına ait ¹H-NMRspektrumu.

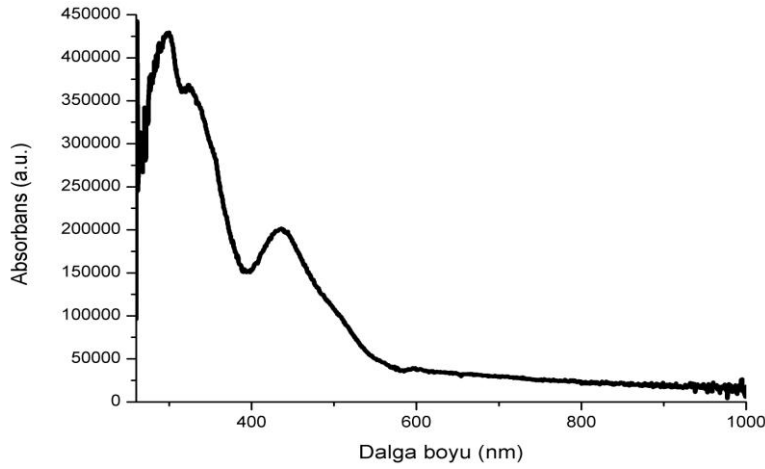


Şekil 4.1g E-C6-2 yapısına ait ¹H-NMR spektrumu.

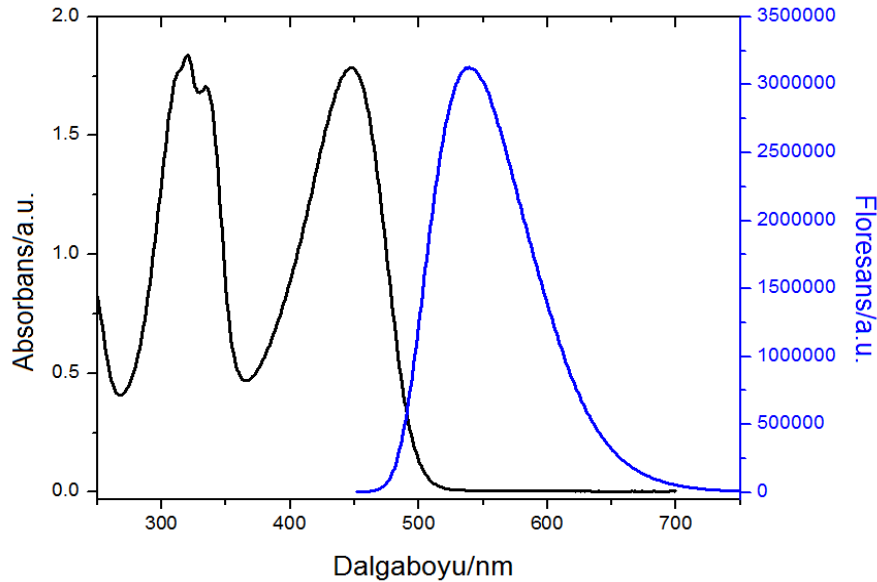
Şekil 4.1h E-C6-3 yapısına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.Şekil 4.1j E-C6-EDOT yapısına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.2. 3'(5,8-di-2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (E-C6-EDOT) ve Poli 3'(5,8-di-2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-ilkinoksalin-2.3-diil)bis(9-metil-9H-karbazol) (poli (E-C6-EDOT))'un optik ve elektrokimyasal özellikleri

E-C6-EDOT ve poli (E-C6-EDOT) bileşiklerinin UV-Vis spektrum ölçümleri için sıvı olarak diklorometan içerisindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Sentezlenen monomer ve polimerin band boşluğu değerleri UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından ve döngüsel voltagramlardan yararlanılarak hesaplanmıştır. Monomerin UV-Vis absorpsiyon spektrumu alındığında 420 nm 'de pik gözlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. E-C6-EDOT polimer UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

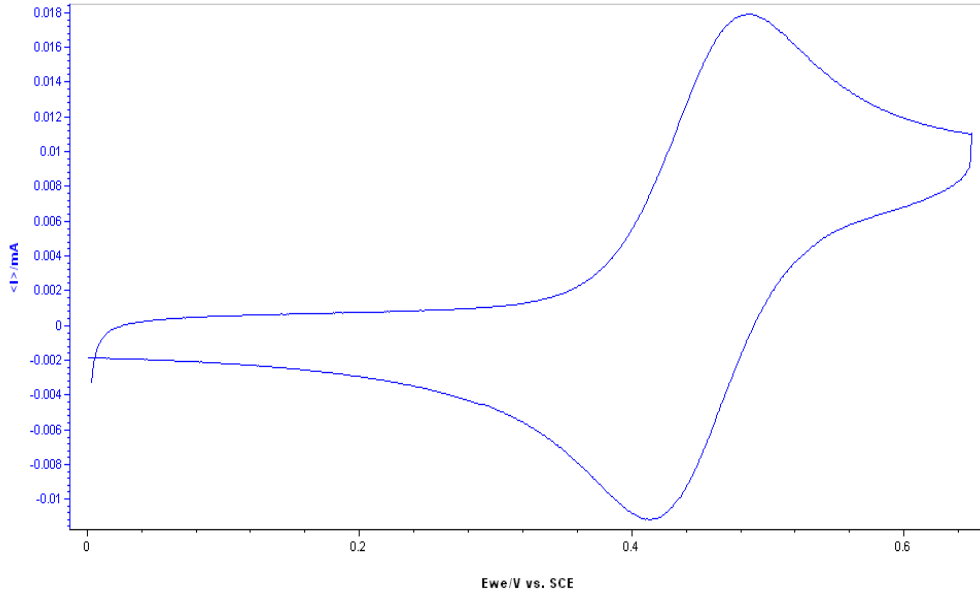


Şekil 4.3. E-C6-EDOT monomer UV-Vis spektrumu ve floresans grafikleri (diklorometana çözeltilisinde).

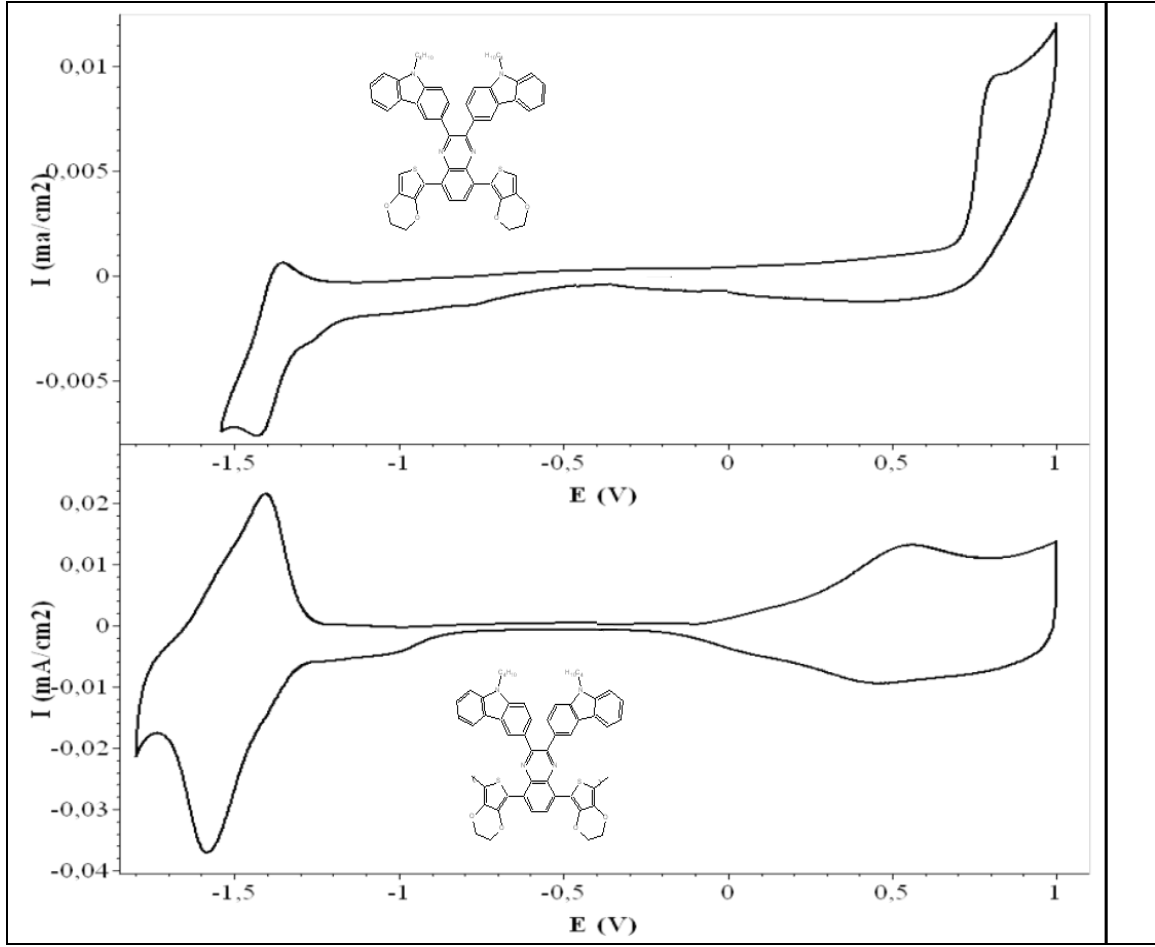
E-C6-EDOT monomer ve polimer absorpsiyon spektrumları incelendiğinde monomerin spektrumunda 510 ve 550 nm’de pikler gözlenmektedir. Ayrıca polimerin 550 nm civarında floresans piki gözlenmiştir (Şekil 4.3.).

Elektrokimyasal ölçümleri Biologic SP-50 model döngüsel voltametri kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler sırasında 0.1 M tetrabütülamonyum hegzaflo-rofosfat destek elektrolit içeren DCM içerisinde alınmıştır. Ölçümler sırasında çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi sırasında ise hem Pt elektrot (0,02 cm²) yüzeyine hem de olarak şeffaf indium tin oksit (ITO) (1 cm²) film kullanılarak polimerizasyon film yüzeyinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında 30 tarama sonucunda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal HOMO-LUMO seviyeleri ve buna bağlı olarak bant boşluğu değerleri indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin onset değerlerinden faydalanarak hesaplanmıştır.

Öncelikle ferrocene referansı alındı. Böylece elektrokimyasal bant hesabında kullanılmaktadır.

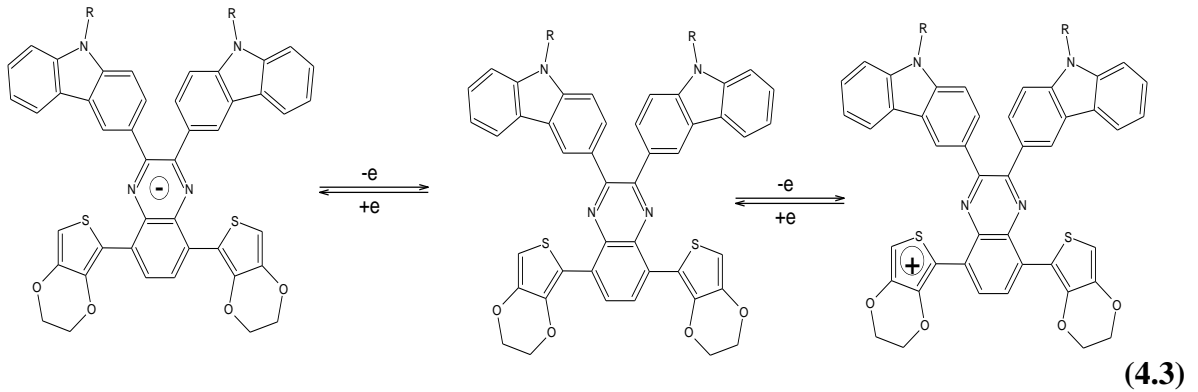


Şekil 4.4. a) Ferrocene /DKM içerisinde döngüsel voltagramı.



Şekil 4.4 . b) 2×10^{-3} M E-C4-EDOT-4 monomerinin 0,1 M TBAPF₆/DKM içerisinde döngüsel voltagramı.

c) 2×10^{-3} M E-C4-EDOT 0,1 M TBAPF₆/DKM içerisinde döngüsel voltagramı.



E-C6-EDOT monomer ve polimerine ait döngüsel voltamogramlarda moleküllerdeki donör özellikteki EDOT gruplarına ait yükseltgenme katodik bölgede olurken kinoksalin grubuna ait indirgenme anodik bölgede gözlenmektedir (Şekil 4.4).

0.1 M TBAPF6 destek elektrolit içeren dikolorometan içerisinde çözülerek, elektrokimyasal hücre içerisinde -1.8 ve +1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ile ard arda taranması sonucunda, platin disk (0,02 cm²) ve ITO/cam çalışma elektrodu yüzeyinde (1 cm²), elektro polimerleştirilmiştir.

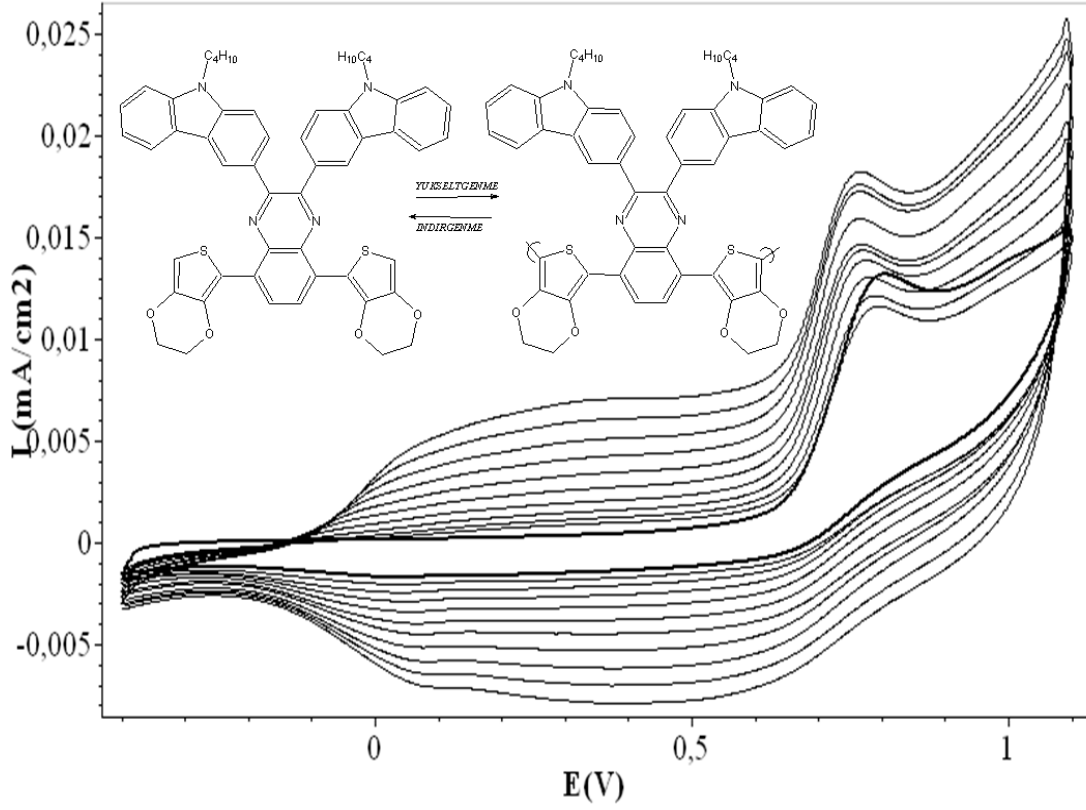
Monomerin voltaqramında tersinir indirgenme pikleri $E_{p,a} = -1,41$ V ve $E_{p,c} = -1,35$ V' da ($E_{indm,1/2} = -1,18$ V) gözlenmiştir. Anodik bölgedeki tersinmez yükseltgenme piki ise 0,85 V'de görülmüştür ve ($E_{yük,1/2} = 0,75$ V)dir (Çizelge 4.1).

Polimerin döngüsel voltaqramına bakıldığında ise; katodik bölgede tersinir pikler gözlenmiştir. Katodik bölgede pikleri $E_{p,a} = -1,58$ V ve $E_{p,c} = -1,42$ V'da ($E_{indm,1/2} = -1,27$ V) ve anodik bölgede 0,6 V yükseltgenme piki görülmüştür ve de ($E_{yük,1/2} = 0$ V) dir. Polimerizasyon sonrasında oluşan polikonjuge bağ düzeninden yükseltgenme potansiyelinin düşmesiyle pikin yayvanlaştığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. E-C6- EDOT ve poli(E-C6-EDOT) HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve optik band (E_g) boşluğu değerleri ve ($E'g$) Elektrokimyasal band boşluğu

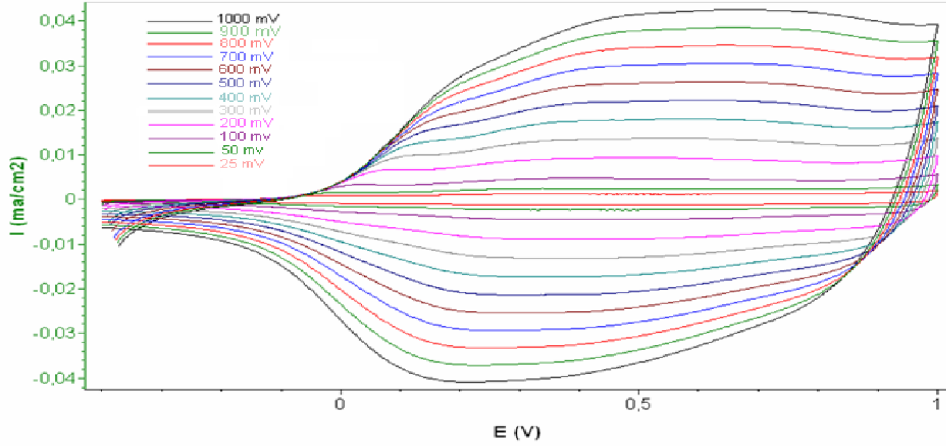
	İndirgenen grup	Yükseltgenen grup				
Bileşik	Kinoksalin Köprüsü	EDOT	HOMO (eV)	LUMO (eV)	($E'g$) (eV)	(E_g)(eV)
E-C6-4	-1.35 ve -1.41	0,85	5,27	3,01	2,02	2,43
	<i>Tersinir</i>	<i>Tersinmez</i>				
Poli(E-C6-4)	-1.42 ve -1.59	0,6	5,02	2,83	1.19	2,26
	<i>Tersinir</i>	<i>Tersinmez</i>				

Elektro polimerizasyon sırasında, çoklu döngüler alınırken yeni bir redoks çifti oluşmaya başlamıştır, bu durum elektroaktif polimerin elektrot yüzeyinde oluştuğunun bir göstergesidir (Şekil 4.5). Ayrıca oluşan bu yeni sinyallerin akım değerlerindeki sürekli artış da, elektrot yüzeyindeki filmin kalınlığının arttığına bir kanıttır. Nötral halde polimerin rengi valans ve iletim bandı arasındaki enerji boşluğuna bağlıdır. Polaran band ile iletim bandı arasındaki enerji boşluğu okside olmuş haldeki rengi belirler. Bunların hepsi polimerin konjugasyonu ile yani polimer iskeletindeki yan grupların elektrokimyasal doğasıyla ilgilidir.

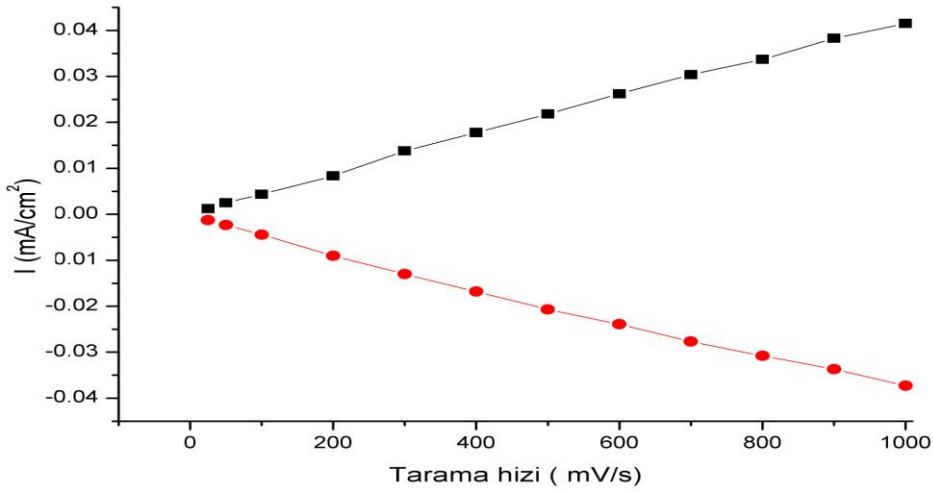


Şekil 4.5. E-C6- EDOT monomerinin 0,1 M TBAPF₆ /DKM 100 mV/s tarama hızındaki çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu.

ITO yüzeyine kaplanan poli(E-C6-EDOT) polimer filmin dayanıklılığını ölçmek için 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV/s tarama hızlarında döngülü voltmetrisi alınmıştır. Polimer filminin 1000 mV/s ' e kadar dayanıklılığı gözlenmiştir. Tarama hızı değerlerine karşı akım şiddeti değerleri grafiğe alındığında eğrilerin bir doğrusallık gösterdiği saptanmıştır (Şekil 4.6.) ve (Şekil 4.7.).



Şekil 4.6. Poly (E-C6- EDOT)'ün 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s tarama hızlarında döngülü voltametri.

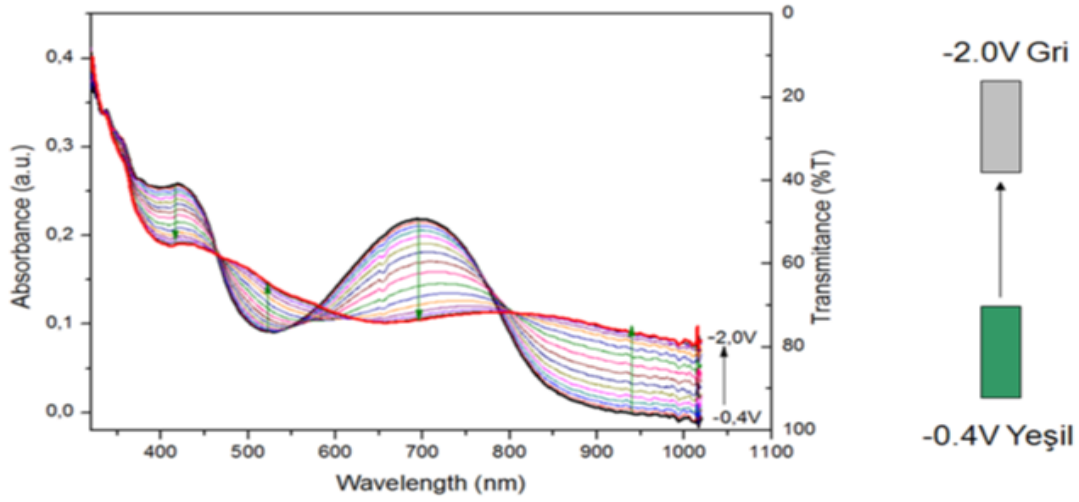


Şekil 4.7. Poly (E-C6- EDOT)'ün tarama hızına karşı akım grafiği (filmin dayanıklılık göstergesi).

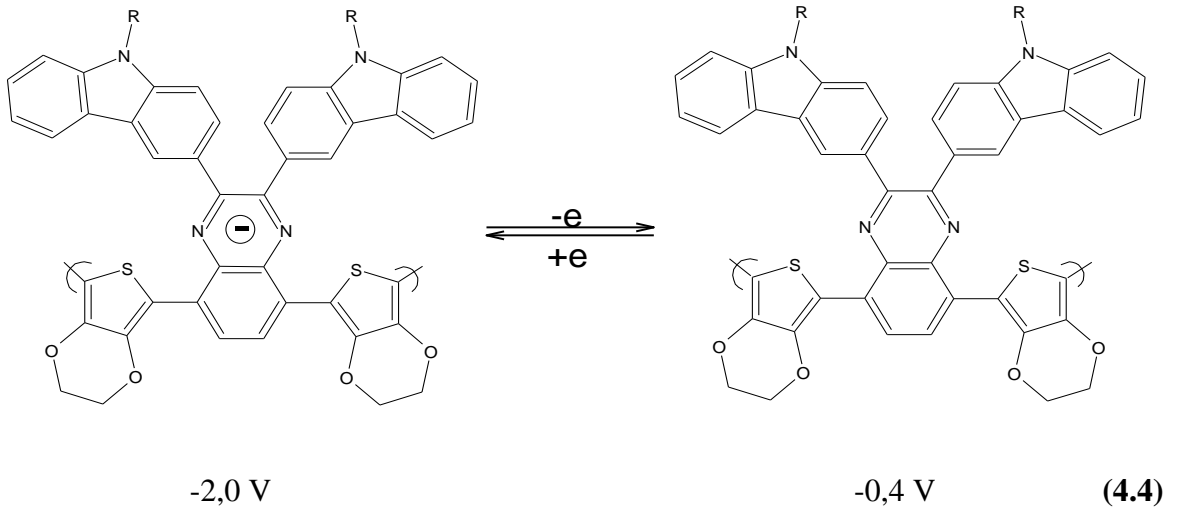
4.3 Elektrokimyasal Olarak Polimerleştirilen (E-C6- EDOT) Monomerinin Spektroelektrokimyasal Davranışları ve Elektrokromik Özellikleri

Poli (E-C6-4) şeffaf ITO/cam yüzeyine ince film oluşturularak kaplanmıştır. Oluşan filmin UV-Vis spektrumları polimerler nötrleştirildikten sonra alınmıştır. Bu filmlere dışarıdan voltaj uygulandığı zaman optik özelliklerinde birtakım değişimler meydana gelmektedir. Bunlar da polimerik filmin rengine etki etmektedir. Poli(E-C6- EDOT) polimer filmine -0,4 V ; -2 V / -0,4V ; 1,2V/ 1,2V ; 2V aralığında uygulanan potansiyel ile polimer indirgenmiş ve UV-Vis spektrumunda 700nm artan voltaja bağlı olarak band şiddetleri de artmıştır. Filmin renginin uygulanan voltaja bağlı olarak renk dönüşümü olmuştur (Şekil 4.8.) (Şekil 4.9.) (Şekil 4.10.).

4.3.1 Spektroelektrokimyasal ölçümler (-0,4 ; -2,0 V aralığı)



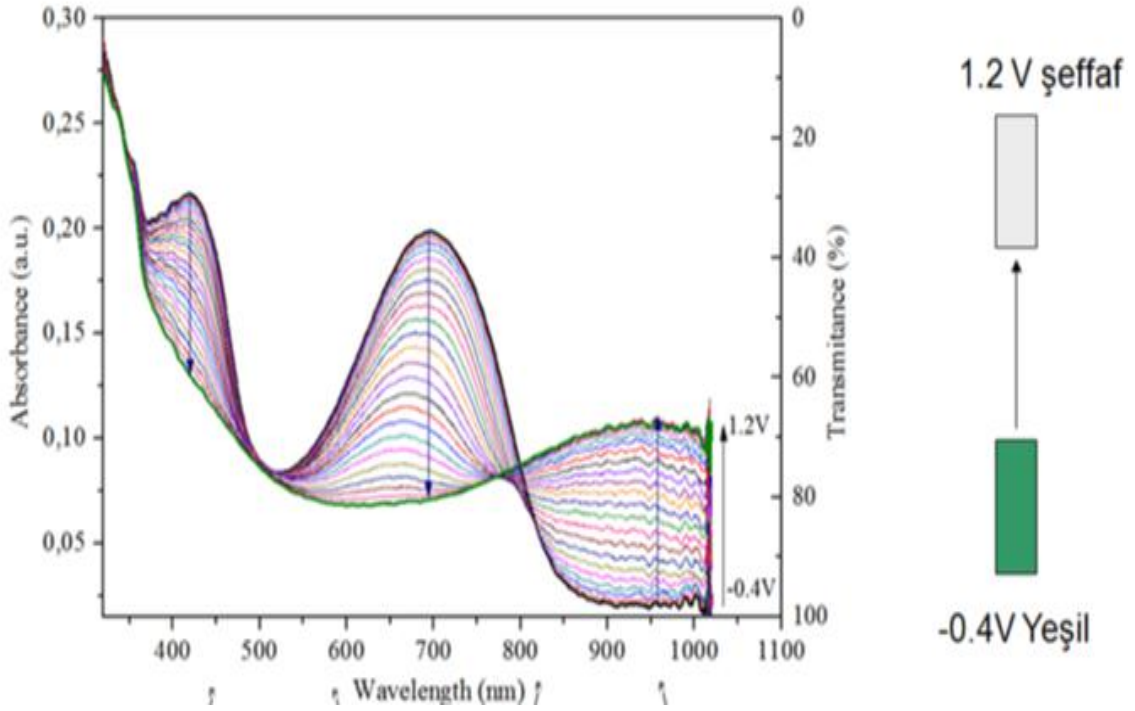
Şekil 4.8. Poli (E-C6- EDOT) filmine ait -0,4 V / -2,0V Potansiyeli Arasında Dalgaboyu-Absorbans Grafiği.



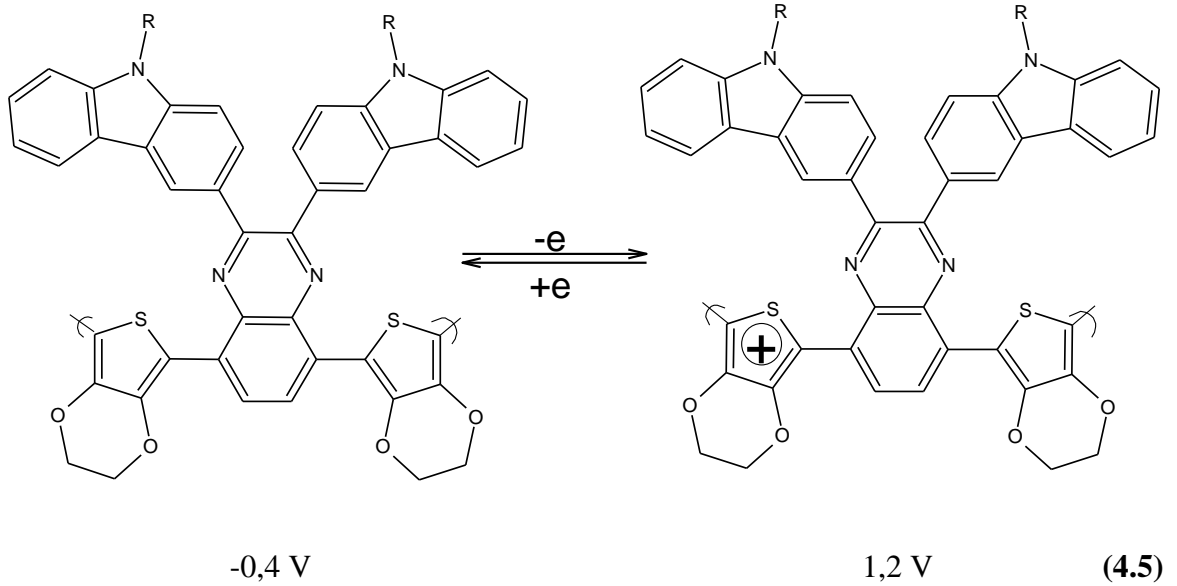
Farklı iki türde elektro donör grubun bulunması farklı elektronik geçişleri sağlayacağından uygulanan potansiyel ile çok geniş bir renk skalası görüleceği düşünülmüştür.

Potansiyel -0,4 V den -2,0 V ' a giderken renk değişimi gözlenir. -1,3 V da kinoksalin köprüsündeki indirgenme sırasındaki absorbans nedeniyle bu renk değişimi gözlenmektedir. UV-vis spektrumunda katodik bölgede bölgede kinoksalin grubunun indirgenmesinden dolayı nötral basamakta yeşil olan polimer renginin absorpsiyon bantlarının değişimine bağlı olarak gri renge dönüştüğü saptanmıştır. Poli (E-C6-EDOT) filmine ait dalga boyuna bağlı olarak absorbans, renk ve geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.8.).

4.3.2. Spektroelektrokimyasal ölçümler (-0,4 ; 1,2 V aralığı)

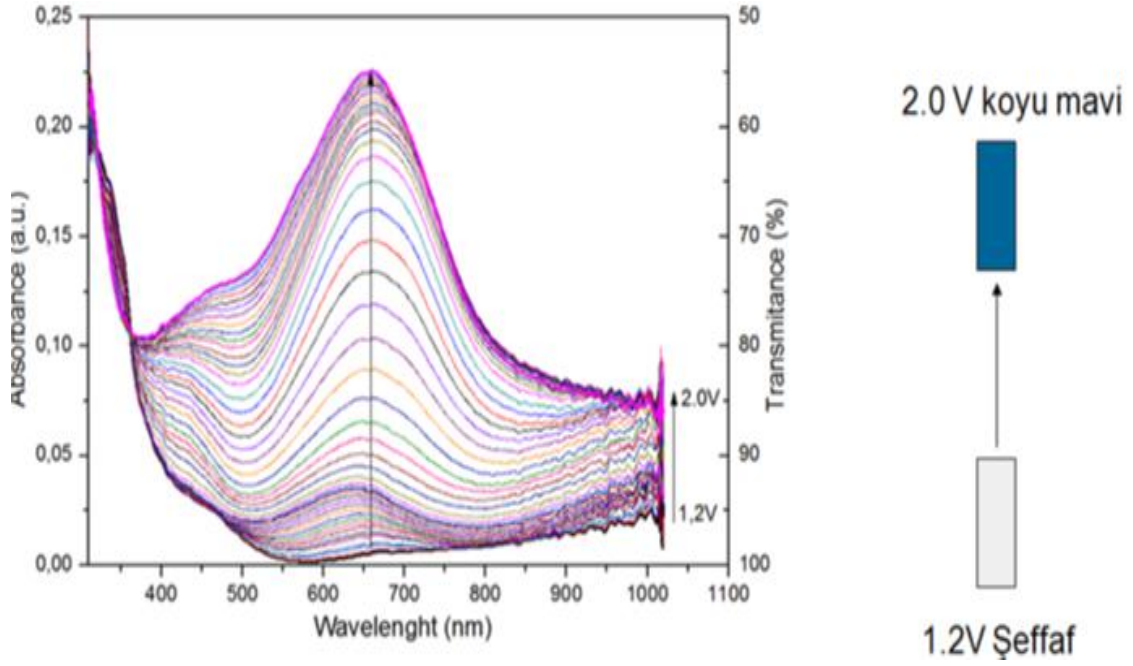


Şekil 4.9. Poli(E-C6- EDOT) filmine ait -0,4 V / 1,2 V Potansiyeli Arasında Dalgaboyu-Absorbans Grafiği.

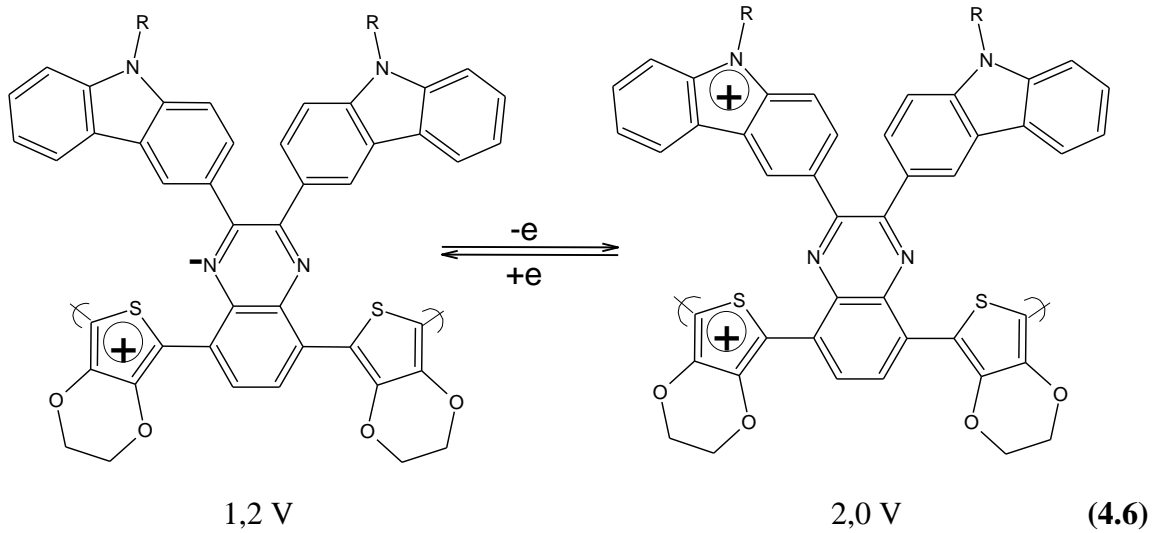


Potansiyel -0,4 V den 1,2 V ' a giderken renk değişimi gözlenir. 1 V ' da EDOT 'un yükseltgenmesi nedeniyle polimerin absorbladığı enerji ile renk değişir. Ana zincirdeki konjuge yapının yükseltgenmesine bağlı olarak yeşil olan polimerin rengi şeffaf hale dönmüştür (Şekil 4.9.).

4.3.3. Spektroelektrokimyasal ölçümler (1,2V ; 2,0 V aralığı)



Şekil 4.10. Poli(E-C6- EDOT) filmine ait 1,2 V / 2,0 V Potansiyeli Arasında Dalgaboyu-Absorbans Grafiği.

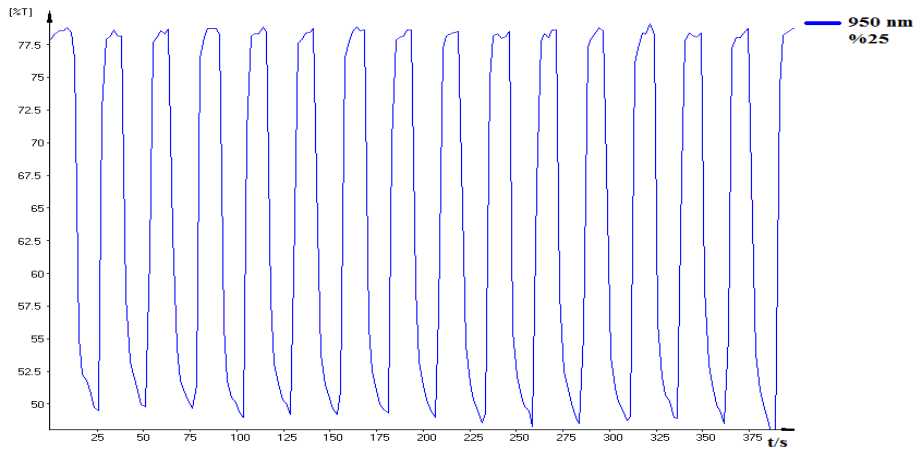
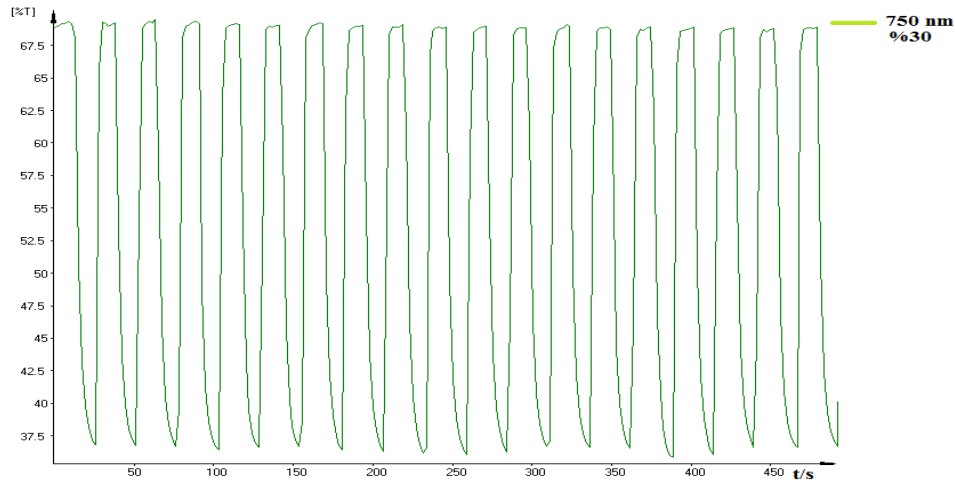
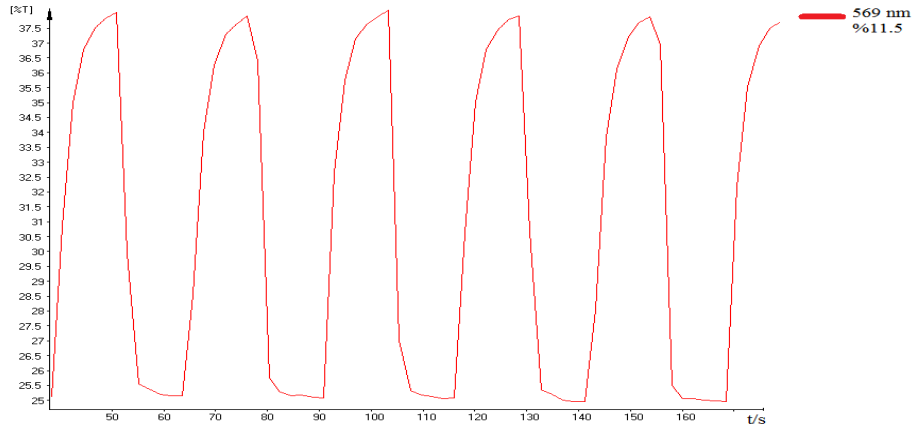


Potansiyel 1,2 V 'den 2,0 V ' a giderken renk değişimi gözlenir. 1,2 V 'da EDOT yükseltgenmiş haldedir. Potansiyel arttırıldığında karbozol yükseltgenir ve renk değişimi gözlenir. ITO 'nun rengi şeffaf yeşile ve ondan sonra maviye doğru geçmektedir. UV-vis spektrumunda göre renk değerleri verilmiştir (Şekil 4.10).

350 nm-1000 nm arasındaki bant artışı gözlenmektedir. Koyu sarı olan filmin zamanla yeşil ve ardından değişerek cam göbeği rengine dönüştüğü gözlenmektedir. Böylece multi-elektrokromik bir özellik gözlenmiştir.

4.3.4.Krono-amperometri ölçümleri

Polimer filmin elektrokromik değişim sırasında kararlılığını ve performansını ölçmek amaçlı polimerik filme 569, 750 ve 950 nm dalga boylarında 10'ar sn boyunca sırasıyla -2 V ve 2 V uygulanmış ve absorpsiyon şiddetlerinin değişimi kaydedilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. ITO üzerine kaplanmış polimerin 0.1 M TBAHFF/ASN içerisinde (a) 569, (b) 750 ve (c) 950 nm'de uygulanan krono-amperometri deney sonuçları.

BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Elektrokromik malzeme olarak kullanılmak amacıyla yeni bir donör-akseptör gruplar içeren monomer sentezlenmiş ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. İletkenliğin ayarlanması ve istenilen bant boşluğuna sahip olması için donör ve akseptör gruplardan yararlanılmıştır. Donör grup olarak karbazol ve EDOT akseptör grup olarak da kinoksalin köprüsü kullanılmıştır.

EDOT'un yüksek elektriksel iletkenliği ve süper redoks özellikleri, hızlı yanıt zamanı, yüksek kararlılığı ve elektronca zengin heterohalkalı olması nedeniyle tercih edilmektedir. Karbazol ise yüksek yük taşıma kapasitesi, fotokimyasal kararlılığı, kolayca kararlı radikal oluşturması sebebiyle tercih edilmiştir. Kinoksalin köprüsünün ise yüksek elektron çekiciliğine sahip olması nedeniyle tercih edilmesine sebep oluşturmuştur. Uzun alkil zincirleri çözünürlük problemini çözdüğü için hekzil zinciri kullanılmıştır.

Monomer sentezlenmesi dört basamakta gerçekleştirilmiştir. Sentez basamaklarından sonra gerektiğinde kolon kromatografisi ile saflaştırmış ve istenen bileşiklerin oluşumunu takip ederken FT-IR analizi kullanılmıştır. İstenilen monomerin oluştuğu ¹H-NMR analizi ile en güvenilir şekilde kanıtlanmıştır.

Monomerde HOMO seviyesi 5,27 eV iken polimerde azalarak 5,02 eV'a düşmüş; LUMO seviyesi monomeri 3,01 eV'dan polimerde 2,83 eV'a düşmüştür. Böylece elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) monomerde 2,26 eV' dan polimerde bant boşluğu azalarak 1,19 eV olarak hesaplanmıştır.

Monomer ve polimerde bant boşluğu uyumsuzlukları, moleküllerin elektroaktif ve fotoaktif merkezlerin birbirlerinden bağımsız hareket ettiğini göstermiştir. Ayrıca polimerin tarama hızı değişim ölçümleri ve dayanıklılık testi döngüsel voltametri aracılığıyla yapılmış ve 100 mV/s'ye potansiyel ile akımın doğru orantılı bir şekilde değiştiği ve malzemenin direncinin sabit kalarak kararlı olduğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal olarak polimerleştirilen ve indiyum kalat oksit (ITO) yüzeyine kaplanan polimer filmin ve monomerin diklorometan içerisinde UV-Vis spektrumu alınmıştır. Monomerin 510 nm'deki bandlara ek olarak polimerlerin spektrumlarında 550 nm'de pik gözlenmiştir. Bu değişim yapının sahip olduğu en düşük enerjili en uzun dalga boyu baz alınarak hesaplanan optik band boşluğu değerlerine yansımış ve optik band boşluğu monomerde 2.43 eV iken polimerde 2,26 eV değerine sahip olmuştur. Ayrıca polimerin 550 nm de floresansı görülmektedir. Elektrokimyasal band boşluğu değerlerinin optik band boşluğu

değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür bu da optik band boşluğu hesaplanırken ara geçişlerin hesaba katılmaması şeklinde yorumlanabilmektedir.

Elektropolimer metoduyla kaplanan polimere dışarıdan potansiyel uygulandığı zaman optik özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Bunlarda filme etki etmektedir. Bu özelliğe dayanarak elektrokromik malzeme olarak kullanılacak olan polimerin özelliklerine bakmak amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümleri UV-Vis ve döngüsel voltametri cihazlarının birlikte kullanımıyla yapılmış. Kaplanan filmin renginin voltaja bağlı olarak yeşilden renksiz ve sonra da maviye değiştiği, multielektrokromik özellik gösterdiği görülmüş tür. -0,4V ile -2V arasında 300 nm ve 1000 nm arasında yapılan Spektroeletrokimyasal Ölçümler sonucunda film renginin yeşilden griye; aynı dalga boyları arasında -0,4V ile 1,2V arasında yeşil renkten şeffef renge ve son olarak da yine aynı dalga boyları arasında 1,2V ile 2,0 V aralığında şeffef renkten mavi renge dönüştüğü gözlenmiştir.

Elde edilen monomer elektrokimyasal yolla polimerleştirilmiştir. Monomer ve polimerin döngüsel voltametriden(CV) ile polimerleştirilmiştir. Bu grafikten temel hal enerji seviyeleri (HOMO) ve uyarılmış hal enerji seviyeleri (LUMO), elektrokimyasal band boşluğu hesaplanmıştır. Donör özellikteki konjuge EDOT birimine ait yükseltgenme katodik bölgede kinoksalin grubuna ait indirgenme ise anodik bölgede gözlenmektedir. Bahsi geçen dalga boylarında polimerin zıtlık, anahtarlanma zamanı ölçümleri yapılmıştır. 569 nm’de %11,5 zıtlık, 750 nm %30 zıtlık sahip iken 950 nm’de ise %25 zıtlık ve 4s de anahtarlanma zamanına sahip olduğu görülmüştür.

İndirgenme-yükseltgenme cevap zamanının ve kararlılığının literatürde kabul edilebilir değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bu özellikleri göz önüne alındığında organik güneş pillerinde ve elektrokromik ekranlarda kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Altunbaş E., 2008. Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Amb C.M., Dyer A.L. ve Reynolds J. R., 2011. Navigating the Color Palette of Solution-Processible Electrochromic Polymers. *Chemistry of Materials*, 23 (3): 397-415.
- Antoniadis I., Gava E. ve Narain K. S., 1992. Moduli Corrections to Gravitational Couplings From String Loops. *Physics Letters B*, 283 (3-4): 209-212.
- Anunziata O.A., Costa M.B.G. ve Sanchez R.D., 2005. Preparation and Characterization of Polyaniline-Containing Na-Almcm-41 as Composite Material with Semiconductor Behaviour, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 509-516.
- Argun A.A., Aubert P.H., Thomson B.C., Schwendeman I., Gaupp C.L., Hwang J. Pinto N.J., Tanner D.B., MacDiarmid A.G. ve Reynolds J.R., 2004. Multicolored Electrochromism Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials*, 16: 4401-4412.
- Athawale A.A., Bhagwat S. V. ve Katre P. P., 2005. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a Selective Methanol Sensor, *Sensors and Actuators*.
- Ayad M.M., Salahuddin N. ve Shenashin M.A., 2003. The Optimum HCl Concentration for the in Situ Polyaniline Film Formation, *Synthetic Metals*, 142, 101-106.
- Balan A., Baran D., Gunbas G., Durmus A., Ozyurt F. ve Toppare L., 2009. One Polymer For All: Benzotriazole Containing Donor-Acceptor Type Polymer as a Multi-Purpose Material. *Chemical Communications*, (44): 6768-6770.
- Ballav N. ve Biswas M., 2006. Conductive Composites of Polyaniline and Polypyrrole with MoO₃, *Materials Letters*, 60, 514-517.
- Baudoin J. L., Tanguy J., Slama M. ve Hoalet M., 1989. Impedance Measurements on Different Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, 28: 145-150.
- Beaujuge P. M., Ellinger, S. ve Reynolds J. R., 2008. Spray Processable Green to Highly Transmissive Electrochromics via Chemically Polymerizable Donor-Acceptor Heterocyclic Pentamers. *Advanced Materials*, 20 (14): 2772-2776.

- Beaujuge P.M., Vasilyeva S.V., Ellinger S., MacCarley T.D. ve Reynolds J.R., 2009. Unsaturated Linkages in Dioxathiophene-Benzothiadiazole Donor-Acceptor Electrochromic Polymers: The Key Role of Conformational Freedom. *Macromolecules*, 42: 3694-3706.
- Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. a. Side Chain Defunctionalization Approach a Yields Polymer Electrochrome Spray-Processible from Water. *Advanced Materials* 22 (47): 5383-5387.
- Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. b. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110 (1): 268–320.
- Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. c. Spectral Engineering in π -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor–Acceptor Interactions. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(11): 1396-1407.
- Beaupre S., Breton A-C., Dumas J. ve Leclerc M., 2009. Multicolored Electrochromic Cells Based on Poly(2-7Carbazole) Derivatives for Adaptive Camouflage, *Chemical Materials*, 21(8): 1504-1513.
- Bereket G., Hür E. ve Şahin Y., 2005. Electrodeposition of Polyaniline, Poly(2-Iodoaniline), and Poly(Aniline-Co-2-Iodoaniline) on Steel Surfaces and Corrosion Protection of Steel. *Applied Surface Science* 252:1233-1244.
- Biswas M., Ray S.S. ve Liu Y., 1999. Water Dispersible Conducting Nanocomposites of Poly(N-vinylcarbazole), Polypyrrole and Polyaniline with Nanodimensional Manganese (IV) Oxide, *Synthetic Metals*, 105, 99-105.
- Blanco R., Gomez R., Seoane C., Segura J.L., Mena-Osteritz E. ve Baeuerle P., 2007. An Ambipolar Peryleneamide Monoimide-Fused Polythiophene with Narrow Band Gap. *Organic Letters*, 9 (11) : 2171-2174.
- Blasse G. ve Grabmaier B.C., 1994. *Luminescent Material.*, Springer-Verla., 580 p.
- Bond SF., Friend RH. ve Howie A., 1993. Scanning-Tunneling-Microscopy of Conjugated Polymers. *Journal of Microscopy-Oxford*, 171, 199-204.
- Borole D.D., Kapadi U.R., Kumbhar D.G. ve Hundiwale D.G., 2005. Influence of Organic And İnorganic Supporting Electrolytes on The Electrochemical Synthesis of Polyaniline, Poly(O-Toluidine) and Their Copolymer Thin Films, *Materials Letters*, 56, 685-691.

- Bulut U., Gunbas G.E. ve Toppare L., 2010. A Quinoxaline Derivative as a Long Wavelength Photosensitizer for Diaryliodonium Salts. *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 48 (1): 209-213.
- Cambra A., Redondo M.I. ve Gonzalez-Tejera M.J., 2003. Influence of Counter-ion Concentration on Properties of Electrochemically Generated Poly-Nmethylpyrrole (PNMPy/CIO₄), *Synthetic Metals*, 139, 21-27.
- Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J. ve Smith P., 1989, Influence of Chemical Polimerization Conditions on The Properties of Polyaniline, *Polymer*,30,s 2305-2311.
- Cataldo F. ve Maltese P., 2002. Synthesis of Alkyl and N-alkyl-substituted Polyanilines a Study on Their Spectral Properties and Thermal Stability, *European Polymer Journal*, 38, 1791-1803.
- Chen K.H. ve Yang S.M., 2003. Polyaniline-Montmorillonite Composite Synthesized By Electrochemical Method , *Synthetic Metals*, 135, 151-152.
- Chen S.Y., Liu Y.Q., Qui W.F., Sun X., Ma Y.Q. ve Zhu D.B., 2005. Oligothiophene-Functionalized Perylene Bisimide System: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Polymerization Properties. *Chemical Matterials*, 17: 2208-2215.
- Chen A.S., Chuang K.R., Chao C.I. ve Lee H.T., 1996. White Light Emission From Electroluminescence Diode with Polyaniline as The Emitting Layer, *Synthetic Metals*, 82, 207-210.
- Cihaner A., Algi F. ve ATAK S., 2011 Donör-Akseptör Düzeninde Yeni Bir Bileşik Grubunun Tasarımı, Sentezi ve İletken Polimerlerinin Uygulama Alanları ,Ankara
- Cihaner A., 2004, Electrochemical Synthesis of Crowned Conducting Polymers: Nature of Radical Cations In Polimerization and Mechanism of Conductivity, *Philosopy in chem.edu.*,Haziran
- Cihaner A. ve Algi F., 2008. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization. *Advanced Functional Matterials*, 18 (22): 3583-3589.
- Cihaner A. ve Algi F., 2008. A New Conducting Polymer Bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Subunit: Synthesis and Characterization. *Electrochimica Acta*, 54 (2), 786-792.

- Cihaner A. ve Algi F., 2009. a. Electrochemical and Optical Properties of an Azo Dye Based Conducting Copolymer. *Turkish. Journal of Chemistry*, 33: 759-767.
- Cihaner A. ve Algi F. 2009. b. Synthesis and Properties of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazas-indacene (BODIPY)-Based Conducting Copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 69: 62-67.
- Cowie J.M.G. 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Second Edition. *Chapman and Hall*: New York, USA, 410-420.
- Cremer J., Osteriz E.M., Pschierer N.G., Mullen K. ve Baeuerle P., 2005. Dye-Functionalized Head-To-Tail Coupled Oligo(3-Hexylthiophenes)-Perylene-Oligothiophene Dyads For Photovoltaic Applications. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 3: 985-995.
- Cravino A., Zerza G., Maggini M., Bucella S., Svensson M., Andersson M.R., Neugebauer H. ve Sariciftci N.S., 2000. A Novel Polythiophene With Pendant Fullerenes: Toward Donor/Acceptor Double-Cable Polymers. *Chemical Communications*, 24: 24878-2488.
- CIFTCI D., 2012. İki Farklı Tür Donör Grup İçeren İletken Polimerlerin Optik Ve Elektrokimyasal Özelliklerine Farklı Uzunluktaki Alkil Yan Zincirlerinin Etkisi (Yüksek Lisans Tezi) Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Diaz A. F., Kanazawa K. K., ve Gardini G. P., 1979., *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, 635,2110.
- E.A. Rembold, 1947. Ph. D. Thesis, Ohio State University, 45, 3551.
- E.C.Szarvasy, J.,1900. *Chem. Soc.*,77, 20.
- Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.S., Taner D.B., Richter A.F., Huang W.S. ve Mac Diarmid A.G., 1987. Insulator-to-metal transition in polyaniline, *Synthetic Metals*, 18, 303-309.
- Gambert J. ve Gazard M., 1986. Attenuation Characteristics of a Planar Dielectric Coated Metallic Wave-Guide For 10.6 μ -M Radiation. *Optics Communications*, 58 (5): 307-310.
- Gerard M., Chaubey A. ve Malhotra B.D., 2002. Application of Conducting Polymers To Biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (5): 345-359.

- Gök A. ve Oğuz İ., 2006. Structural and Thermal Characterisation of Poly(2-Chloraniline/red Mud Material). *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2101-2108.
- Grazulevicius J.V., Strohriegel P., Pielichowski J. ve Pielichowski K., 2003. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, 28: 1297–1353.
- Granqvist C.G., 1999. Progress in Electrochromics: Tungsten Oxide Revisited. *Electrochimica Acta*, 44: 3003-3015.
- Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P. ve Amalnerkar D.P., 1999. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials For Applications Towards Technology In Electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61 (3): 173-191.
- Holmes A.B., Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R. Marks R.N., MacKay K., Friend R.H. ve Burn P.L., 1990. Light-Emitting-Diodes Based On Conjugated Polymers. *Nature*, 347 (6293): 539-541.
- Holmes A.B., Kraft A. Ve Grimsdale A.C. , 1998. b. Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light. *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (4): 202-428.
- Inganas O., Bolognesi A., Schieroni A.G., Botta C., Marinelli M., Mendichi R., Rolandi R., Relini A. ve Theandher M., 2003. High Photoluminescence Efficiency In Substituted Polythiophene Aggregates. *Synthetic Metals*, 139 (2): 303-310.
- Irvin J.A. ve Reynolds J.R., 1998. Low-Oxidation-Potential Conducting Polymers: Alternating Substituted Para-Phenylene And 3,4-Ethylenedioxythiophene Repeat Units. *Polymer*, 39 (11): 2339-2347.
- İçli M., Pamuk M., Algı F., Önal A.M. ve Cihaner A., 2010. Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance, *Chemistry of Materials*, 22, 4034-4044.
- Is O.D., Baycan Koyuncu F., Koyuncu S. ve Ozdemir E., 2010. A New Imine Coupled Ppyrrole-Carbazole-Pyrrole Ppolymer: Electro-optical Properties and Electrochromism. *Polymer*, 51: 1663-1669.
- Jones A. G., 2007. Increasingly Functional Poly(3,4-Alkylendioxythiophene)s Through Facile Substitution, (*Doktora Tezi*), Florida, USA.

- Khanna P.K., Singh N., Charan S. ve Viswanath A.K., 2005. Synthesis of Ag/Polyaniline Nanocomposite Via an in Situ Photo-redox Mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 214-219.
- Kittel, C. 1986, Polarons. Introduction Solid State Physics, 6 th Edition, s193-214.
- Karaönder A., 2013.Karbozol İçeren Knoksalin Köprülü Yeni Bir İşlenebilir Elektrokromik Polimer Sentezi *Yüksek Lisans*, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Kanatzidis MG., 1990. Conductive Polymers. *Chemical and Engineering News*, 68: 36-37.
- Koyuncu S., Zafer C., Sefer E., Baycan Koyuncu F., Demic S., Kaya I., Ozdemir E. ve Icli S., 2009. A New Conducting Polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) Containing Carbazole Subunit: Electrochemical, Optical and Electrochromic Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 159 (19-20): 2013-2021.
- Koyuncu S., Gultekin B., Zafer C., Bilgili H., Can M., Demic S., Kaya I. ve Icli S., 2009. Electrochemical and Optical Properties of Biphenyl Bridged-Dicarbazole Oligomer Films: Electropolymerization and Electrochromism. *Electrochimica Acta*, 54 (24): 5694-5702.
- Koyuncu S., Kaya I., Baycan Koyuncu F. ve Ozdemir E., 2009. Electrochemical, Optical and Electrochromic Properties of Imine Polymers Containing Thiophene and Carbazole Uunits. *Synthetic Metals*, 159 (11): 1034-1042.
- Koyuncu S., Zafer C., Baycan Koyuncu F., Aydın B., Can M., Sefer E., Ozdemir E. ve Icli S., 2009. A New Donor–Acceptor Double-Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group: Synthesis, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47: 6280-6291.
- Koyuncu S., Zafer C., Baycan Koyuncu F., Aydın B., Can M., Sefer E., Ozdemir E., Icli S., 2009., A New Donor–Acceptor Double-Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group: Synthesis, Electrochemical, and Photovoltaic Properties, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47: 6280–6291.
- Kumar D. ve Sharma RC., 1998. Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060.

- Kumar A., Welsh D.M., Morvant M.C., Piroux F., Abboud K.A. ve Reynolds J.R., 1998. Conducting Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives As Fast Electrochromics with High Contrast Ratios. *Chemistry of Materials*, 10 (3): 896-902.
- Lakowicz J.R., 1983. Principle of Fluorescence Spectroscopy. *Plenum Press*, New York.
- Leclerc M., Wakim S., Beaupre S., Blouin N., Aich B.R., Rodman S., Gaudiana R. ve Tao Y., 2009. Highly Efficient Organic Solar Cells Based On A Poly(2,7-Carbazole) Derivative. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (30): 5351-5358.
- Liou G.S., Hsiao S.H., Huang N.K. ve Yang Y.L., 2006. Synthesis, photophysical and Electrochromic Characterization of Wholly Aromatic Polyamide Blue-Light-Emitting Materials. *Macromolecules*, 39: 5337-5346.
- Luo K., Guo X., Shi N. ve Sun C., 2005. Synthesis and Characterization of Core-Shell Nanocomposites of Polyaniline and Carbon Black, *Synthetic Metals*, 151, 293-296.
- Lyons M., Lyons C., Fitzgerald C. ve Bartlett P.N., 1994. Conducting-Polymer-Based Electrochemical Sensors - Theoretical-Analysis of The Transient Current Response. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 365 (1-2): 29-34.
- Macdiarmid A.G. ve Heeger A.J., 1979. Organic Metals and Semiconductors- the Chemistry of Polyacetylene, $(CH)_x$, and Its Derivatives. *Synthetic Metals*, 1: 101-118.
- Macdiarmid A.G., 2001. A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Synthetic Metals, Angewandte Chemie International Edition*, 40: 2581-2590.
- Machide S., Miyata S. ve Techagumpuch A., 1989, Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole, *Synth. Met.*, 31, s311-318.
- Maity A. ve Biswas M., 2003. Alumina-based Water-Dispersible Conducting Nanocomposites of Polypyrrole and Polypyrrole With Poly(2-vinylcarbazole), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1058-1065.
- Mazeikene R. ve Malinauskas A., 2000. "Doping of Polyaniline By Some Redox Activeorganic Anions", *Euro. Polym. J.* , 36: 1347-1353.
- Muccini M., 2006., A Bright Future For Organic Field-Effect Transistors, *Nat. Mater.*, 5: 605 p.
- Mueller K., Hinze G., Haase M., Nolde F. ve Basche T., 2005. Time-Resolved Measurements of Intramolecular Energy Transfer in Single Donor/Acceptor Dyads. *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (30): 6725-6729.

- Natera J., Otero L., Sereno L., Fungo F., Wang N.S., Tsai Y.M., Hwu T.Y. ve Wong KT., 2007. A Novel Electrochromic Polymer Synthesized Through Electropolymerization of a New Donor-Acceptor Bipolar System. *Macromolecules*, 40 (13): 4456-4463.
- Nogueira A.F., Longo C. ve De Paoli A., 2004. Polymers in Dye Sensitized Solar Cells: Overview and Perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (13-14): 1455-1468.
- Pagani G., Zotti G., Schiavon G. ve Berlin A., 1993. Thiophene Oligomers as Polythiophene Models 3. Conductive and Capacitive Behavior Of End-Capped Oligothiophenyls as Thin Films. A Contribution to The Conduction Mechanism and to The Faradaic-Capacitive Debate of Conducting Polymers. *Advanced Materials*, 5 (7-8): 551-554.
- Pan W., Yang S.L., Li G. ve Jiang J.M., 2005. Electrical and Structural Analysis of Conductive Polyaniline/Polyacrylonitrile Composites, *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133..
- Rahmanifar M.S., Mousavi M.S., Shamsipur M., Ghaemi M., 2004. What Is The Limiting Factor of The Cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 132, 296-301.
- Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S. ve Chevrot C., 2005. Interpenetrating Organic Conducting Polymer Composites Based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from Sequential Electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- Ray S.S. ve Okamoto M., 2003. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Ppreparation to Processing, *Progress Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- Reynolds J.R. ve Witker D., 2005. Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, 38 (18): 7636-7644.
- Reynolds J.R., Beaujuge P.M. ve Ellinger S., 2008. The Donor-Acceptor Approach Allows a Black-To-Transmissive Switching Polymeric Electrochrome. *Nature Materials*, 7 (10): 795-799.
- Rieke R.D., Chen TA. ve Wu XM., 1995. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc - Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal Of The American Chemical Society*, 117 (1): 233-244.

- Rohatgi M., 1978. *Fundamentals of Photochemistry*, Willey, New York, 362 p.
- Roncali J., Youssoufi K., Garreau H., Garnier R. ve Lemaire F., 1990. New Electrogenerated Conducting Poly(Thiophenes) Containing Substituted Phenyl Groups. *Chemical Communications*, (5) : 414-416.
- Roncali J., Garreau R., Delabouglise D., Garnier F. ve Lemaire M., 1989. Modification of The Structure And Electrochemical Properties of Poly(Thiophene) by Ether Groups. *Chemical Communications*, (11) :679-681.
- Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.
- Saçak M. 2002. Lif ve Elyaf Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 179-183, Ankara.75
- Saçak M., Bastug N. ve Talu M. 1993. Azobisisobutyronitrile-Initiated Graftcopolymerization of Methyl Methacrylate Onto Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 50; 1123-1129.
- Sapp S. A. G., Sotzing A. ve Reynolds J.R., 1998. High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. *Chemistry of Materials*, 10 (8): 2101-2108.
- Sarı B., 1998. Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sarıcıftci N.S., Kobryanskii V.M. ve Reghu M., 1993. Spectroscopic Studies of A Soluble and Stable Polyacetylene Blend. *Synthetic Metals*, 53 (2): 161-174.
- Schopf G. ve Kossmehl G., 1997. Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers – Introduction. *Advances in Polymer Science*, 129: 3-145.
- Schwendeman I., Hickman R., Sonmez G., Schottl P., Zong K., Welsh D. ve Reynolds J. R., Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices *Chem. Mater.*, 14, 3118, (2002).
- Schwendeman I., Hickman R., Sonmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D.M. ve Reynolds J.R., 2002. Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices. *Chemistry of Matterials*, 14: 3118-3122.
- Segura J.L., Gomez R., Reinold E. ve Bauerle P., 2005. Synthesis and Electropolymerization of a Perylenebisimide-Functionalized 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Derivative. *Organic Letters*, 7 (12) : 2345-2348.

- Shi P., Amb C.M., Knott E.P., Thompson E.J., Liu D.Y., Mei J. ve Dyer A.L., 2010, Reynolds J.R., Broadly Absorbing Black to Transmissive Switching Electrochromic Polymers. *Advanced Materials*, 22 (44): 4949-4954.
- Shirakawa H, Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. ve Heeger A.J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene (CH)_x. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16: 578-580.
- Sichel E.K., Gittleman J.I. ve Zelek J., 1977. Electrochromism in Composite-Material Au-WO₃. *Applied Physics Letters*, 31: 109-111.
- Skotheim R.L. ve Reynolds J. R., 1998, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker: New York, 1680 p.
- Sönmez G., 2005. Polymeric Electrochromics. *Chemical Communications*, 42: 5251-5259.
- Sönmez G., Shen C. K. F, Rubin Y. ve Wudl F., 2004. A Red, Green, And Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of The PECD Era. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (12) : 1498-1502.
- Sönmez G., Sönmez H.B., Shen C.K.F., Jost R.W., Rubin Y. ve Wudl F., 2005. A Processable Green Polymeric Electrochromic. *Macromolecules*, 38: 669-675.
- Star A., Lu Y., Bradley K. ve Gruner G., 2004. Nanotube Optoelectronic Memory Devices. *Nano Lett.* 4: 1587-1591.
- Şahmetlioğlu E., 2004., İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların EnzimTutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları. *Doktora Tezi*, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Tarkuc S., Aslan Udum Y. ve Toppare L., 2009. Tuning of The Neutral State Color of The Pi-Conjugated Donor-Acceptor-Donor Type Polymer from Blue to Green Via Changing The Donor Strength On The Polymer. *Polymer*, 50 (15): 3458-3464.
- Thomas H.R., Salaneck W.R., Duke C.B., Plummer E.W., Heeger A.J. ve MacDiarmid A.G., 1980. Photoelectron-Spectra of Conducting Polymers-Molecularly Doped Polyacetylenes. *Polymer*, 21 (11): 1238-1246.
- Thompson B. C., Schottland P., Zong K., ve Reynolds J.R., 2000. In Situ Colorimetric Analysis Of Electrochromic Polymers And Devices. *Chemistry of Materials*, 12 (6): 1563-1571.

- Tian S.J., Liu J.Y., Zhu T. ve Knoll W., 2004. Polyaniline/Gold Nanoparticle Multilayer Films: Assembly, Properties, And Biological Applications. *Chemistry of Materials*, 16 (21): 4103-4108.
- Toppare L., Durmus A., Gunbas G.E. ve Camurlu P., 2007. Neutral State Green Polymer With a Superior Transmissive Light Blue Oxidized State. *Chemical Communications*, 31: 3246-3248.
- Toppare L., Gunbas G.E. ve Durmus A., 2008. Could Green Be Greener Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States For Completion of RGB Color Space. *Advanced Materials*, 20 (4): 691-695.
- Toppare L., Stanke D. ve Hallensleben M.L., *Synth. Met.*, 1988, 55,1108.
- Toppare L., Stanke D. ve Hallensleben M.L., *Synth. Met.*, 1995, 73, 261.
- Toppare L., Yildirim A. ve Tarkuc S., 2008 Syntheses of Eelectroactive Layers Based on Functionalizedanthracene for Electrochromic Applications. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4875–4882.
- Toshima N. ve Hara S., 1995, Direct Ssynthesis of Conducting Polymers from Monomers, prog., *Polimer Science*,20, s155-183.
- Tretiak S., Saxena A., Martin RL. ve Bishop AR., 2003. Photoexcited Breathers In Conjugated Polyenes: An Excited-State Molecular Dynamics Study. *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America*, 100 (5): 2185-2190.
- Trung, T., Trung, T.H. ve Ha, C., 2005. Preparation of Cyclic Voltammetry Studies Onnickel-nanoclusters Ccontaining Polyaniline Composites Having Layer-by-Layerstructures. *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- Usluer O., Koyuncu S., Demiç S. ve Janssen R.A.J., 2011. A Novel High-Contrast Ratio Electrochromic Material from Spiro [cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49 (5): 333–341.
- Dag U, 2010.Sodyumhipoklorit ile İletken Ponilinin Senterzi Ve Karakterizasyon. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Ankara .
- Van Mullekom H.A.M., Vekemans J.A.J.M., Havinga E.E. ve Meijer E.W., 2001. Developments in The Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor

- Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 32 (1): 1-40.
- W.A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin ve M.A. DePaoli, 1998., *Adv.Mater.*, 10: 1523 p.
- Waltmann R.J. ve Bargon J., 1986. Electrically Conducting Polymers: A Review of The Electropolymerization Reaction, of The Effects of Chemical Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology. *Canadian Journal of Chemistry*, 64 (1): 76-95.
- Wang T. ve Tan Y., 2005. Understanding Electrodeposition of Polyaniline Coatings for Ccorrosion Prevention Applications Using The Wire Beam *Electrode Method*, *Corrosion Science*.
- Wang H-M., Hsiao S.H., Liou G.S. ve Sun C.H., 2010. Synthesis, Photoluminescence, and Electrochromism of Polyamides Containing (3,6-Di-tert-butylcarbazol-9-yl)triphenylamine Units. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48: 4775-4789.
- Watkins A.R., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by the Interaction Between Electronically Excited Molecules and Inorganic Ions. *Journal of Physical Chemistry*, 78: 1885-1890.
- Wise D. L., Wnek G. E., Trantolo D. J., Cooper T. M. ve Gresser J. D., 1998. Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications, ed:*Marcel Dekker Press*, Chapter 3, syf.53, New York..
- Wise D. L., Wnek G. E., Trantolo D. J., Cooper T. M. ve Gresser J. D., 1998.Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications, ed: *Marcel Dekker Press*, Chapter 4, syf. 124, New York.
- Yu G., Yang Y., Cao Y., Pei Q., Zhang C. ve Heeger A. J., 1996. Measurement of the Energy Gap in Semiconducting Polymers Using The Light-Emitting Electrochemical cell. *Chemical Physics Letters*, 259: 465-468.
- Zinger B. ve Miller L.L., 1984. Timed Release of Chemicals From Polypyrrole Films. *Journal of American Chemical Society*, 106 (22): 6861-6863.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1.1. Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	9
Çizelge 1.2. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.....	15
Çizelge 1.3. Sıkça kullanılan çözücülerin çalışma aralıkları	17
Çizelge 1.4. Yaygın olarak bilinen bazı elektrokromik polimerlerin özellikleri.....	28
Çizelge 4.1. E - C6 - EDOT ve poli (E - C6 EDOT) HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve optik band (E_g) boşluğu değerleri ve (E'_g) Elektrokimyasal band boşluğu.....	76

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1 1.Konjüge çift bağ (-trans-poliasetilen).....	4
Şekil 1.2 Bant teorisinin gösterimi.....	4
Şekil 1.3. Orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşumu...5	
Şekil 1.4. İletkenlik cetveli.....	7
Şekil 1.5. Politiyofen için polaron ve bipolaron oluşumunun gösterimi.....	11
Şekil 1.6. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi a) Zincir boyunca yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Bloklar arasında yükün taşınması.....	12
Şekil 1.7. Elektrokimyasal çalışma hücresi. Çalışma elektrodu (working electrode , WE), karşıt (yardımcı) elektrot (counter or auxiliary electrode, CE) , referans elektrot (reference electrode, RE).....	16
Şekil 1.8. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması..	20
Şekil 1.9. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı...22	
Şekil1.10. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.	24
Şekil 1.11.Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları.....	24
Şekil 1.12. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.....	25
Şekil 1.13. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler.....	27
Şekil 1.14. Herhangibir polimer için spesifik bir dalga boyunda kronoabsorptometri deney	29
Şekil 1.15 Toplam yük ve zaman arasındaki ilişki	30
Şekil 1.16. (a) RGB ve (b) CMY renkleri.....	31
Şekil 2.1.a-b Gürsel Sönmez 2005 Elektropolimerizasyon sonucunda çözünebilir polimer.	37
Şekil 2.2.2,3-di (tiyen - 3-il)- 5,7 –di (tiyen2 -il) tiyenol[3,4 -b] pirazin (DDTP) absorbands- dalgaboyu grafiği.....	39
Şekil 2.3 (Toppare ve ark. , 2007 ; Toppare ve ark., 2008) EDOT içeren donör-akseptör tipi polimer molekülünün dalgaboyu absorbas grafiği.....	40

Şekil 2.4 (Tarkuc ve ark ., 2009) kuinoksalin merkezli EDOT içeren donör-akseptör tipi polimer molekülünün dalgaboyu absorbas grafiği.....	41
Şekil 2.5 (Reynolds ve ark ., 2008) ilk nötral basamakta siyah renkli filmin dalgaboyu absorbas grafiği.....	41
Şekil 2.6 (Shi ve ark.,2010) SPEL analizleri.....	43
Şekil 2.7 (Beaujuge ve ark, 2010) a)sentezlenle polimer b)absorbans-dalgaboyu grafiği..	44
Şekil 2.8(Beaujuge ve ark, 2009) absorbans-daldaboyu grafikleri.....	44
Şekil 2.9.(DTAT) ve 0.1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit-solvent çift in (b) P (DTAT-ko-EDOT) elektro siklik voltogramda.....	46
Şekil 2.10 (a) Optoelektrokimyasal 0.1 M LiClO ₄ / DCM içinde P (DTAT) spektrumu Spektroelektrokimyasal olarak (b) 0.9V , (c) 1.1 V ve (d) 1.3V arasında sentezlenmiştir kopolimerleridir.....	47
Şekil 2.11. P (DTAT – ko – EDOT) filme potansiyel uygulamaya bağlı olarak parlaklık değişimini vermektedir. (a, renk tonu, b, doyunluk).....	48
Şekil 2.12. P (DTAT- ko- EDOT) / PEDOT cihazın Optoelektrokimyasal spektrumu.....	48
Şekil 2.13.(a)Elektrokromik 500 nm'de P (DTAT) için anahtarlamab)P (DTAT-ko-EDOT) / PEDOT cihazının kinetik çalışması.....	48
Şekil 2.14.(Reynolds ve Witker, 2005) monomerlerin dalgaboyu /absorbans grafiği.....	49
Şekil 2.15.(Natera ve ark., 2007) 3 ayrı volt değerinde polimerin aldığı renkler.....	50
Şekil 2.16.(Beaupre ve ark., 2009) zincirde poli - 2, 7 - karbazol içeren donör-akseptör tipi konjuge polimerlerin yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere gözlenmesi.....	51
Şekil 2.17.(Koyuncu ve ark,2009a)Sentezlenen polimerin absorbsiyon /dalgaboyu grafiği.	52
Şekil 2.18. (Koyuncu ve ark ., 2009 b) Sentezlenen polimerin absorbsiyon / dalgaboyu grafiği.....	53
Şekil 2.19.(Usluer ve ark., 2011)Sentezlenen polimerin absorbsiyon /dalgaboyu grafiği...	54
Şekil 2.20.(Koyuncu ve ark., 2009 c ve İş ve ark., 2010)sentezlenen polimer ve absorbsiyon /dalgaboyu grafiği.....	54
Şekil 2.21 (Liou ve ark., 2006) sentezlenen polimer ve absorbsiyon /dalgaboyu grafiği...	55

Şekil 2.22 .(Wang ve ark., 2010) sentezlenen polimer ve absorpsiyon/dalgaboyu/ potansiyel grafiği.....	56
Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal hücre.....	60
Şekil 3.2. E - C6 - EDOT monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF ₆ :CH ₂ Cl ₂ (3:1; v:v) 100 mV/s; 10 tarama).....	66
Şekil 4.1a. Karbazola ait FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.1b. E-C6-1 yapısına ait FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 4.1c E-C6-2 yapısına ait FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 4.1d E-C6-3 yapısının FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 4.1e E-C6-4 yapısına ait FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 4.1f E-C6-1 yapısına ait ¹ H-NMRspektrumu.....	72
Şekil 4.1g E-C6-2 yapısına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.1h E-C6-3 yapısına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.1j E-C6-EDOT yapısına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.2 E-C6-EDOT polimer UV-Vis absorpsiyon spektrumu	74
Şekil 4.3 E-C6-EDOT monomer UV-Vis spektrumu ve floresans grafikleri (diklorometena çözeltisinde).....	74
Şekil 4.4 a)Ferrocene /DKM içerisinde döngüsel voltagramı.....	75
b)2x10 ⁻³ M E-C4-EDOT-6 monomerinin 0,1 M TBAPF ₆ /DKM içerisinde döngüsel voltagramı c) 2x10 ⁻³ M E- C6 -EDOT 0,1 M TBAPF ₆ /DKM içerisinde döngüsel voltagramı.....	76
Şekil 4.5. E - C6 - EDOT monomerinin 0,1 M TBAPF ₆ /DKM 100 mV/s tarama hızındaki çözeltisinde elektrokimyasal polimerizas.....	78
Şekil 4.6 Poly(E- C6 - EDOT)'ün 0,1 M TBAHF ₆ / DKM içerisinde 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s tarama hızlarında döngülü voltametri.....	79
Şekil 4.7 Poly (E - C6 - EDOT)'ün tarama hızına karşı akım grafiği (filmin dayanıklılık göstergesi).....	79

Şekil 4.8 Poli(E - C6 - EDOT) filmine ait -0,4 V / -2,0V Potansiyeli Arasında Dalgaboyu-Absorbans Grafiği.....	80
Şekil 4.9 Poli(E - C6 - EDOT) filmine ait -0,4 V / 1,2 V Potansiyeli Arasında Dalgaboyu-Absorbans Grafiği.....	81
Şekil 4.10 Poli(E - C6 - EDOT) filmine ait 1,2 V / 2,0 V Potansiyeli Arasında Dalgaboyu-Absorbans Grafiği.....	82
Şekil 4.11. ITO üzerine kaplanmış polimerin 0.1M TBAHFF/ASN içerisinde (a)569,(b)750 ve (c) 950 nm'de uygulanan krono-amperometri deney sonuçları.....	83

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER: Adı Soyadı: Doğum yeri: Doğum Tarihi:	Elif KARABIYIK BANDIRMA 26 NİSAN 1986
EĞİTİM DURUMU: Lisans Öğrenimi: Lisans Öğrenimi: Yüksek Lisans Öğrenimi: Bildiği Yabancı Diller:	Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 2004-2009 Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi, İşletme Bölümü 2006-2011 Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı 2011-2013 İngilizce
BİLİMSEL FAALİYETLERİ:	Sadrettin Zeybek, Elif Karabıyık, Mehmet Gula, Volkan Olum ,Termik Santral ve Bor Atıklarının Duvar Karosu Massesinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi,2010 KİMYA MÜHENDİSLERİ KONGRESİ POSTER SUNUMU, ANKARA 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) Türevli Yeni Bir Donör Akseptör Polimer Sentezi ve Elektrokromik Uygulamaları ,2012 4. ULUSAL POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİ KONGRESİ ÇANAKKALE
İŞ DENEYİMİ	Koçak Farma İlaç ve Kimya Sanayi A.Ş Kalite Kontrol Laboratuvarı(2012-...)
İLETİŞİM:	elif_mymavi@hotmail.com