

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

**İKİ FARKLI TÜR DONÖR GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN
OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNE FARKLI
UZUNLUKTAKİ ALKİL YAN ZİNCİRLERİNİN ETKİSİ**

Demet ÇİFTÇİ
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **20.07.2012**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Demet ÇİFTÇİ tarafından Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR yönetiminde hazırlanan “İKİ FARKLI TÜR DONÖR GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN OPTİK ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNE FARKLI UZUNLUKTAKİ ALKİL YAN ZİNCİRLERİNİN ETKİSİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Danışman

.....
Prof. Dr. İsmail TARHAN

Jüri Üyesi

.....
Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 20/07/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

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.

Demet ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince, hem bilimsel hem de manevi yardımını ve desteğini esirgemeyen, araştırmalarım boyunca görüş ve önerileriyle bu aşamaya gelmeme yardımcı olan, fikirlerine sonsuz saygı duyduğum, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince bana zaman ayıran, her türlü destek ve yardımını esirgemeyen, manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Sermet KOYUNCU ve sevgili eşi Dr. Arş. Gör. Fatma BAYCAN KOYUNCU' ya çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yaşanan bütün zorlukları üstesinden beraber geldiğimiz, aldığım her kararda büyük bir özveriyle beni destekleyen, teşvik eden, ellerini hep üzerinde hissettiğim, en önemli destekçilerim değerli annem Gülbahar ÇİFTÇİ, babam Duran ÇİFTÇİ' ye, ablam Derya ÇİFTÇİ ve kardeşim Volkan ÇİFTÇİ' ye ve çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında her türlü destek ve yardımını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Emre SEFER, Ayşenur KARAÖNDER ve Elif KARABIYIK'a çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresinde her türlü bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü' ndeki değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Demet ÇİFTÇİ

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Akseptör
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
D1	2-azido-4,4'-dinitrobifenil' in Sentezi
D2	2,7-dinitro-9H-karbazol
D3	2,7-diamino-9H-karbazol
D4	3.3.4 2,7-bis(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9H-karbazol
D5	2,7-diamino-N-alkil-karbazol
D6	2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-etil-9H-karbozol
D7	2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-hegzil-9H-karbozol
D8	2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-oktil-9H-karbozol
D9	2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-dodasil-9H-karbozol
DCM	Diklormetan
3-D	3 boyutlu
DMF	N,N-dimetil formamit
DMA	N,N-dimetil asetamit
D	Donör
DMSO-d ₆	Dötero-Dimetilsülfoksit
<i>E_g</i>	Elektrokimyasal bant boşluğu
<i>E_g'</i>	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_2SO_4	Sülfürik asit
^1H-NMR	Hidrojen- Nükleer manyetik rezonans
I_2	İyot
I(A)	Akım
ITO	İndiyum kalay oksit
IR	Kızıl ötesi bölge
J	Joule
K^-	Karşıt iyon
K_2CO_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
$N_2H_5 OH$	Hidrazinyum hidrat
NaN_3	Sodyum azid
$NaNO_2$	Sodyum nitrit
$NaHCO_3$	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
(SN) _x :	Poli(sülfürnitür)
pLED	Polimerik bazlı ışık yayma diyotu
Pd/C	Paladyum aktif karbon
S	Siemens
sol'n	Çözelti
SCE	Doygun kalomel elektrot
SNS	Tiyofen-Pirol-Tiyofen
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
(NH ₂) ₂ CO	Üre
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

İKİ FARKLI TÜR DONÖR GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN OPTİK ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNE FARKLI UZUNLUKTAKİ ALKİL YAN ZİNCİRLERİNİN ETKİSİ

Demet ÇİFTÇİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

20/07/2012, 112

Bu tez çalışmasında, karbazol içeren donör-akseptör tipi orjinal elektroaktif monomer sentezlenmiş ve elektrokimyasal yolla ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Sentezlenen tüm çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapılarının belirlenmesi ¹H-NMR ve FT-IR spektrofotometre ölçümleri ile yapılmıştır. Bileşiklerin optik band boşluğu değeri UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından, elektrokimyasal band boşluğu değeri ise döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden hesaplanmış, UV-floresans ölçümleri alınarak, UV-Vis ve CV ölçümleriyle beraber değerlendirilmesi sonucunda elektron-enerji transfer mekanizmaları belirlenmiştir. Son aşamada, ITO/Cam yüzeyine elektrokimyasal yolla kaplanan polimerlerin elektrokromik davranışları, spektro-elektrokimyasal ölçümler sonucunda belirlenmiş ve yapıda donör ve akseptör gruplar bulunmasından dolayı, uygulanan pozitif ve negatif potansiyelde bağımsız olarak hareket ederek, çok geniş bir renk skalasının aynı polimer film üzerinde, farklı potansiyellerde gözlenebilmesi mümkün olabilmektedir. Kinetik çalışma sonucunda, elektrokromik polimerlerin yükseltgenme indirgenme cevap zamanları ve kararlılıklarının oldukça iyi olduğu saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Karbazol, donör-akseptör polimerler, elektrokromik malzemeler, alkil yan zincir etkisi.

ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT SIDE ALKYL CHAIN LENGTH ONTO ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL OF CONDUCTING POLYMERS CONTAINING TWO DIFFERENT TYPE DONOR GROUPS.

Demet ÇİFTÇİ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

20/07/2012, 112

In this thesis, the original electroactive monomers containing carbazole were synthesized and coated onto ITO/glass surface via electrochemical process. Structural characterizations of all synthesized compounds were identified by using FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. The optical and electrochemical HOMO-LUMO band gap values were calculated by using UV-Vis absorption and cyclic voltammetry (CV) measurements, respectively. In addition, electron-energy transfer mechanisms of synthesized donor-acceptor structures were determined by utilizing UV-fluorescence, UV-Vis and cyclic voltammetry measurements. Finally, electrochromic behaviours of donor-acceptor polymers coated on to ITO/glass surface via electrochemical process were determined by the spectro-electrochemical measurements, and due to containing donor and acceptor moiety in their structures, the polymer film having wide color scale with the donor and acceptor moiety act independently upon when positive and negative potential were applied. As the results of kinetic study, oxidation and reduction response times and stabilities of the polymer films were determined as quite good.

Keywords: Carbazole, donor-acceptor polymers, electrochromic materials, alkyl side chain length effect.

İÇERİK	Sayfa
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 Polimerlerin Tarihi Gelişimi.....	2
1.1.1. İletken Polimerler.....	3
1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	6
1.2.1. Bant Teorisi	6
1.2.1.1. İletkenlik Mekanizması.....	8
1.2.1.1.1. Yük Taşıyıcılar.....	8
1.2.2. Katkılama (Dopingleme)	9
1.2.3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları.....	11
1.2.4. Sıçrama (Hopping)	14
1.3. İletken polimerlerin sentezi	15
1.3.1. Kimyasal Yöntem.....	15
1.3.2. Elektrokimyasal Yöntem.....	15
1.3.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması.....	18
1.3.2.2. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi.....	20
1.4. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	20
1.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları	23
1.5.1. Elektrokromik Polimerler.....	25
1.5.1.1. Elektrokromik Zıtlık	28
1.5.1.2. Anahtarlanma Zamanı.....	28
1.5.1.3. Anahtarlanma Zamanı.....	29
1.6. Donör-Akseptör Moleküllerde Elektron ve Enerji Transferi	29
1.7. Karbazol İçeren İletken Polimerler.....	34
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	36

BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	56
3.1. Kullanılan Malzemeler	56
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri	56
3.2.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	56
3.2.2. ¹H-NMR Spektroskopisi.....	56
3.2.3. Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi	
(UV-vis)	56
3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi	57
3.2.5. Potansiyostat-“diyot array” dedektörlü uv-vis	
spektrofotometre sistem.....	57
3.3. Donör-Akseptör yapıda elektroaktif monomerlerin sentezi ve	
polimerizasyonu.....	58
3.3.1. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil' in Sentezi (D1)	58
3.3.2. 2,7-dinitro-9H-karbazol' ün Sentezi (D2)	59
3.3.3. 2,7, diamino-9H-karbazol' ün Sentezi (D3).....	60
3.3.4.2,7-bis(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9H-karbazol'ün	
Sentezi (D4).....	60
3.3.5. 2,7-diamino-N-alkil-karbazol Türevleri (D5).....	61
3.3.6. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-etil-9H-karbozol (D6)	
molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu.....	63
3.3.7.2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-hegzil-9H-karbozol	
(D7) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu.....	63
3.3.8.2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-oktil-9H-karbozol	
(D8) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu.....	64
3.3.9.2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-dodasil-9H-	
karbozol(D9)molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu.	65
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	66
4.1. 2,7-diamino-N-alkil-karbazol türevlerinin (D6, D7, D8, D9)	
yapısal karakterizasyonu.....	66
4.2. 2,7-diamino-N-alkil-karbazol türevlerinin (D6, D7, D8, D9) optik	
karakterizasyonu.....	71
4.3. Monomerlerin ve polimerlerin Elektrokimyasal ve Optiksel	
Davranımları.....	71

4.4. Spektrokimya (SPEL).....	75
4.4.1.Elektrokimyasal Yöntemle Elde Edilen Polimerler İçin SPEL Çalışmaları.....	75
BÖLÜM 5- SONUÇ ve ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	81
Ekler	I
Çizelge Listesi	VI
Şekil Listesi	VII
Tablo Listesi.....	X
Özgeçmiş	XI

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler; tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer adı "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Greekçe' den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır (Altunbaş, 2008). Dünya'da sınırlı olan polimerik malzeme kullanımı bilim ve teknolojiadaki yeni gelişmeler sonucunda çeşit ve kalite yönünden büyük gelişmeler göstermiştir. Polimerik ürünlerden biri olup, bugünde çok kullanılan maddelerden biri olan kauçuğun kullanımı 5000 yıl öncesine dayanır. Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. Kızılderililer bu özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlar. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar. Böylece sıvıdan katı duruma geçilir. Fakat bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisinde küçük moleküller hareket edebilirler ve tüm yapıda hareketlidir. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle bu yapı kısmen katı kısmen sıvı gibi davranırlar. Bu madde kauçuk olarak adlandırılır. Bununla beraber bu kauçuk ayakkabı bir gün içerisinde dağılır. Çünkü havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlamasına karşın bir süre sonra oksijen, zincirleri kesmeye başlar. Birgün sonunda yapı dağılır. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde eder. Goodyear' in bu buluşu halen üretimdedir (Pierre-Gilles de Gennes Jacques Bados, Ocak 1999).

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868' de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdir. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland, 1907' de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır.

1924' de ise Hermann Staudinger' in Makromolekül Hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Bu teoriye göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürülerek, polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasına neden olmuştur. Makromolekül Hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur.

1927' de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928' de polimetil metakrilat, 1929' da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Özellikle II. Dünya savaşında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuştur.

1931’ de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936’ da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937’ de poliüretan, 1938’ de Teflon ticari ismi ile anılan politetrafloroetilen, 1939’ da melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940’ da bütül kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941’ de polietilen, polietilen teraftalat, 1942’ de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliakrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

1952’ de Max planck Enstitüsü araştırmacılarından K.Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ziegler ve Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1954’ de polikarbonat ve 1956’ da polifenil oksit sentezlenmiştir. Son yıllarda yüksek ısı ve mekanik dayanıklığa sahip poliimid, poliarilsülfoler, poliarilamidler, polifenilsülfit, polibütül teraftalatpolietereketon, polifenil gibi önemli plastikler geliştirilmiştir (Pişkin, 1987).

Polimerik malzemeler alanındaki en büyük gelişim onların iletken malzemeler olarak kullanılabilmesinin keşfidir. Polimerler, geçmişten bu yana yalıtkan olarak kullanılan malzemeler olarak bilinir. Uzun yıllar elektrik tellerini polimerik maddelerle yani plastiklerle sararak elektrik akımından korunmak için kullanılırken, günümüzde elektrik akımının iletilebileceğinin bulunması, birçok bilim insanı için yüzyılın en büyük buluşu olarak görülmüştür.

1.1. İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

İletken polimerler son zamanlarda büyük oranda elektrokimyanın çalışma alanını oluşturmaktadırlar. İletken polimerlerin kimyasal, biosensor teknolojisi, enerji korunumu, ve depolamasının ilaç ve enzim faaliyetlerinde bir yeri vardır.

İlk olarak elektrokimyasal polimerizasyon metodu 1900 yılında Szarvasy tarafından yapıldı (E.C.Szarvasy, J.,1900). Fakat Szarvasy çalışmasıyla ilgili bir çalışma yapılamadı. Rambold ‘un metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu 1947 de Ph. D. tezinde ele almasına kadar (E.A. Rembold, 1947) elektrokimyasal polimerizasyon hakkında önemli bir çalışma yapılamadı. Bu zamandan sonra 1950-70 arasında bu alanda birçok çalışma yapıldı. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970’lerde Chiang tarafından yapıldı. Chiang poliasetilenin iletkenliğini yükseltgen dopantlarla arttırmayı basardı (T.Ho.H.Shirakawa ve ark., 1974). Önemli bir çalışma ise polipirol (ppy) üzerinde yapıldı. Pirolün ilk elektrokimyasal polimerizasyonu Bocchi tarafından 1968 yılında gerçekleştirildi. (V.Bocchi ve ark., 1968). Bocchi “siyah pirolü” adlı maddeyi 8 S/cm elektrik iletkenliğinde

elde etti. 1979 yılında havanın neminden etkilenmeyen iletkenliği 100 S/cm olan free standing filmler hazırlandı (A.F.Diaz ve ark., 1979). Günümüzde ppy filmleri oda koşullarında 1000 S/cm iletkenliğine sahip olarak hazırlanabilmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin bir diğer yolu da kopolimerizasyondur. Stanke polimetilmetakrilat üzerine pirolün grafitini yayınladı (L.Toppare ve ark., 1988). Metilmetakrilat ve 2-(N-pirol) etilmetakrilat komonomerlerini pirol üzerine $FeCl_3$ yükseltgenini kullanarak grafit kopolimerini sentezlemeyi basardılar (L.Toppare ve ark. 1995). Mc.Diamid iletken polimerler konusunda önemli bir çalışmasıyla nobel ödülü almıştır.

1.1.1. İletken Polimerler

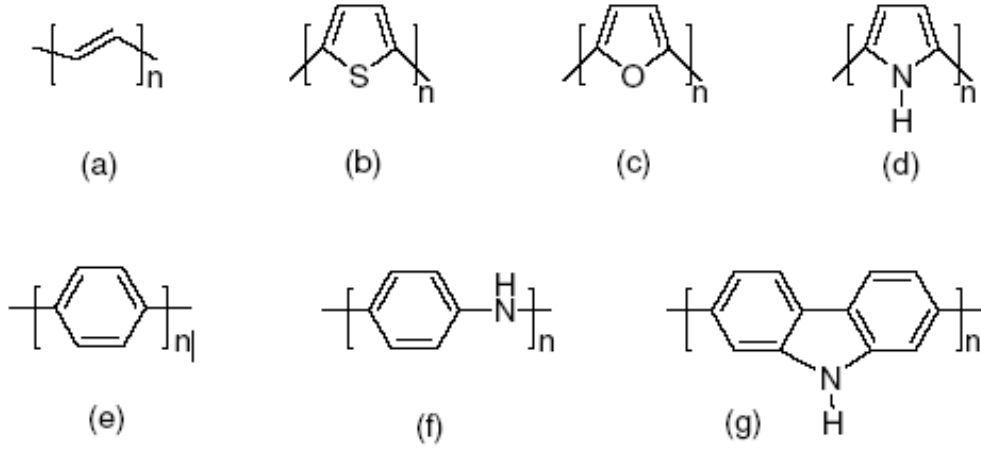
Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmaların artmasını sağlamış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka vd., 2005).

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

Yük alış verişini sağlayan organik bileşikler (yük transfer kompleksleri) üç gruba ayrılırlar. Bunlar; iyon radikal tuzları, organometalik türler ve konjuge organik polimerlerdir. Elektroaktif iletken polimerlerde, daha önce sadece inorganik sistemlerde bulunan elektriksel ve optik özellikler görülmektedir. İletken polimerler silikon gibi inorganik kristal yarı iletkenlerden, moleküler yapıda bulunmaları açısından farklılık gösterirler (Duke ve ark., 1980). İletken polimerler konjuge π -elektron yapısına sahip olmalarından dolayı elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron hareketi gibi elektronik özelliklere sahiptirler. Yüksek iletkenlik özelliğine sahip olan bu malzemeler sentetik metal olarak da isimlendirilirler (Gerard ve ark., 2002). Bunun yanında polimer zinciri boyunca polimere sertlik veren, polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmaya sebep olan π -elektron sistemi iletken polimerlerin işlenebilirliğine, çözünebilirliğine sınırlar getirmiş

ve buna bağlı olarak endüstriyel kullanım açısından dezavantajlara neden olmuştur. İletken polimerlerin diğer monomer veya polimerlerle kullanımı bu polimerlerin mekanik özelliklerinden başka proses teknolojisinde gelişmelere neden olmuştur. Bu amaçla iletken bir polimer olan polikarbazol ve türevlerinin, metil pirol polimerleriyle etkileşimleri incelenmiş, iletken ve fotoiletken polimerlere dezavantaj sağlayan çözünebilirlik, kırılgenlik, gibi zayıf proses özellikleri iyileştirilmeye çalışılmış, ve reaksiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Konjüge polimerlerin iyi bir elektriksel iletken olabileceği düşüncesi ise 1960' larda MacDiarmid ve arkadaşlarının patlayıcı bir inorganik polimer olan poli(sülfürnitür) (SN)_x' ün iletken özellikler göstermesi ile oluşmuştur (MacDiarmid ve ark., 1976). (SN)_x' ün ilgi uyandıran elektriksel özellikleri, bugün bildiğimiz iletken polimerlerin gelişmesinde önemli bir basamak olmuştur. 1970' lerin sonunda ise Heeger ve MacDiarmid poliasetileni Shirakawa yöntemi ile sentezleyerek, iyot ile yük transferi sonucu oksidatif doping oluşturmuşlar ve iletkenliğini yükseltmişlerdir (MacDiarmid ve ark., 1977). PAc, konjüge π-sistemine sahip en basit yapıdır. PAc, çok iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasına karşın, hava ile temas ettiği zaman çok kolay oksitlenmesi ve kararlılığının az olması sebebiyle ticari uygulamalarda yetersiz kalmıştır (Waltmann, 1986). PAc' in bu dezavantajları sebebiyle, iletken polimerler alanında yapılan araştırmalar, işlenebilir, atmosfer şartlarında bozunmayan ve yükseltgenmeyen yeni aromatik ve heteroatomik konjüge sistemler üzerine yoğunlaşmıştır. Konjüge polimerlerin kompozitleri bireysel olarak özellikleri birleştirdiğinden dolayı potansiyel bir ilgiye sahiptir. İletken polimerler arasında Polianilin (PAn) kararlı elektriksel, optik, elektrokimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılanlardan biridir (Wang ve Tan, 2005; Hu vd., 2005). PAn kompozitlerinin sentezi birçok araştırmacı tarafından farklı maddeler (montmorillonit (Ray ve Okamoto, 2003), SiO₂ (Ballav ve Biswas, 2006), Al₂O₃, kil, kırmızı çamur (Gök ve Oğuz, 2006), (Maity ve Biswas, 2003; 2004) ve MnO₂ (Biswas vd., 1999)) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PAn/montmorillonit kompoziti Yang ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir ve bu kompozitin fiziksel özellikleri ve yapısal değişimleri Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Chen ve Yang, 2003). Daha sonra, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi diğer aromatik bileşikler ile tiyofen, furan, pirol ve karbazol içeren heteroatomik halkalara uygulanarak iletken polimerler sentezlenmiştir. Bunlardan, polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Saxena ve ark., 2003). Bu polimerlerin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları a) Poliasetilen b) Politiyofen c)Polifuran d) Polipirrol e) Polifenilen f) Polianilin g) Polikarbazol

İletken polimerler günümüzde bilimsel çalışmalarda, şarj olabilen pil yapımında (Rahmanifar vd., 2004), sensör yapımlarında (Luo ve ark., 2005), diyot (Pan ve ark., 2005), transistör ve mikroelektronik aletlerde (Chen ve ark., 1996; Topart ve Hourquebie, 1999; Athawale ve ark., 2005), modifiye elektrot yapımlarında, elektronik gösterge panolarında (Athawale ve ark., 2005) ve biyokimyasal analizlerde (Ayad ve ark., 2003) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. İletken polimerlerden yapılan piller daha uzun ömürlü, şarj edilebilir ve 50 mA/cm^2 üzerinde akım yoğunluğu, 10 Watt-h/kg enerji yoğunluğu oluşturmaktadır. Politiyofenler uygulanan gerilime göre kırmızıdan maviye renk değiştirirler ve bu polimerler optik hafıza elementi olarak kullanılmaktadırlar (Kumar ve Sharma, 1998). Gazard ve Gambert (1986), iletken poliheterosiklik maddelerin, elektrokromik cihazlarda ve termal smart pencerelerde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Nörotransmitterlerde PPy filmleri beyine ilaç salım sistemi (kontrollü ilaç salınımı) olarak kullanılmıştır (Zinger ve Miller, 1984). Polianilin Hitachi- maxell tarafından 4MB'lık baryum ferrit disklerin antistatik kaplamaları için kullanılmıştır (Friend ve ark., 1993).

Bütün iletken polimerlerdeki ortak özellikler göz önüne alındığında, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içerdiği belirlenmiştir. Fakat, polimerik materyalin iletkenlik göstermesi için sadece konjugasyon yeterli değildir. Konjugasyona ek olarak, ekstra elektron taşıyan ya da elektronca fakir yük taşıyıcılarının polimere enjekte edilmesi gerekir. Bu işlem daha sonra anlatılacak olan dopingleme işlemi ile yapılır.

İletken polimerler, ekonomik olmaları ve ince tabaka halinde elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahip olmalarından dolayı kullanım alanları günden güne hızla genişlemektedir.

Bunlara örnek olarak, korozyon önleyici malzeme, kompakt kapasitörü, antistatik kaplama malzemesi, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine izin veren süslü camlardaki kullanımları verilebilir.

1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletken polimerlerdeki temel yapısal özellik, daha önce bahsedildiği gibi, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içermesidir. Bunun en basit örneği olan poliasetilen (CH)_x ve politiyofen Şekil 1.2' de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Konjüge polimerlerin yapısı a) Poliasetilen b) Politiyofen

İletken polimerlerin iletkenliği açıklanırken 4 faktörden bahsedilir.

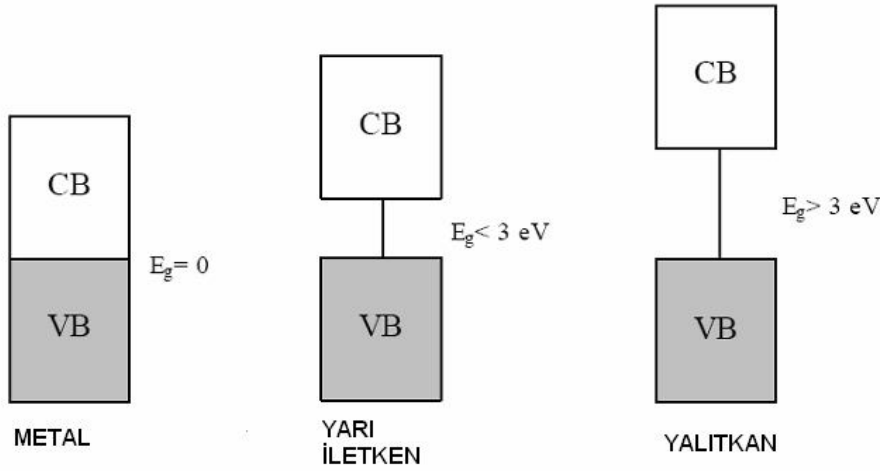
1. Bant Teorisi
2. Katkılama (Dopingleme) Olayı
3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları
4. Atlama (Hopping) Olayı

1.2.1. Bant Teorisi

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenlikleri ile polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özelliklerinin birleştirilmesiyle elde edilen, iletkenlikleri metallerle yarı metaller arasında olan polimerlerdir. İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

İletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Madde içindeki elektrik yüklerinin bir noktadan başka bir noktaya taşınmasına elektriksel iletkenlik denir. Elektriksel iletkenlik, ya elektrolitik ya da elektronik iletkenlik olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrik akımının iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik; elektronlar yardımıyla iletilmesine ise elektronik iletkenlik denir. İletkenliğin birimi S cm⁻¹' dir. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik türü aşağıda verilen bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (valens elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana

getirir. Elektronların dolu banttıan boş banda geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özelliği gösterirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Metaller, Yarı İletkenler ve Yalıtkanlar Arasındaki Farkı Gösteren Band Diyagramı (Cihaner, 2004).

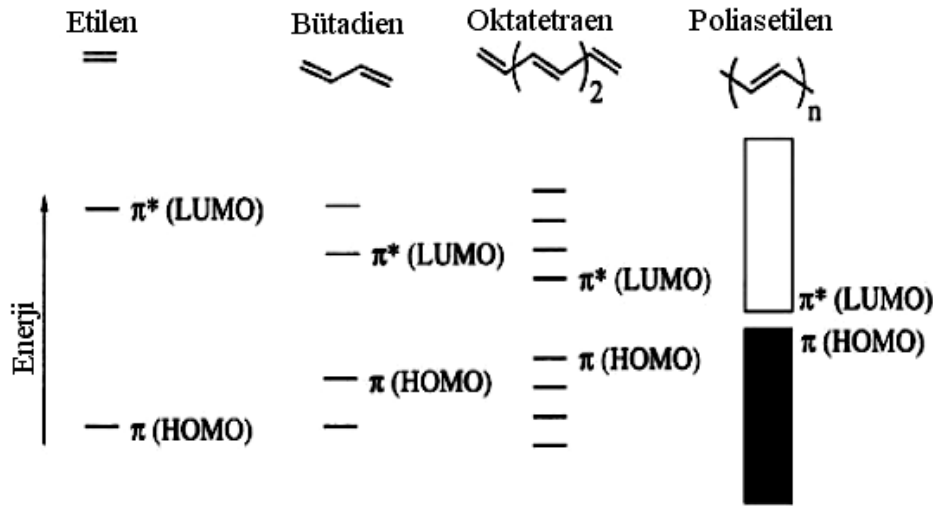
Bu teoride elektron içeren en yüksek enerji düzeyine *değerlik (valans) düzeyi* ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise *iletkenlik düzeyi* denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye *band eşik enerjisi (E_g)* adı verilmektedir. Eğer bir maddede enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olamadıklarından madde yalıtkanlıdır. Yarı iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Yarı iletkenlerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğu 1 – 4 eV arasındadır. Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşılık gelir (Blasse ve Grabmaier, 1994), bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri çizelge 1.1’ de görülmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı İletken Polimerlerin İletkenlikleri

POLİMER	İLETKENLİK S/CM
POLİASETİLEN	10^3-10^5
POLİPİROL	100
POLİTİYOFEN	100
POLİANİLİN	10
POLİETİLEN	1000

Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur. Buna göre bazı polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir.

Konjüge polimerlerin bant yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur. Bu teorinin, konjüge polimerlere uygulanışı, şekil 1.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.

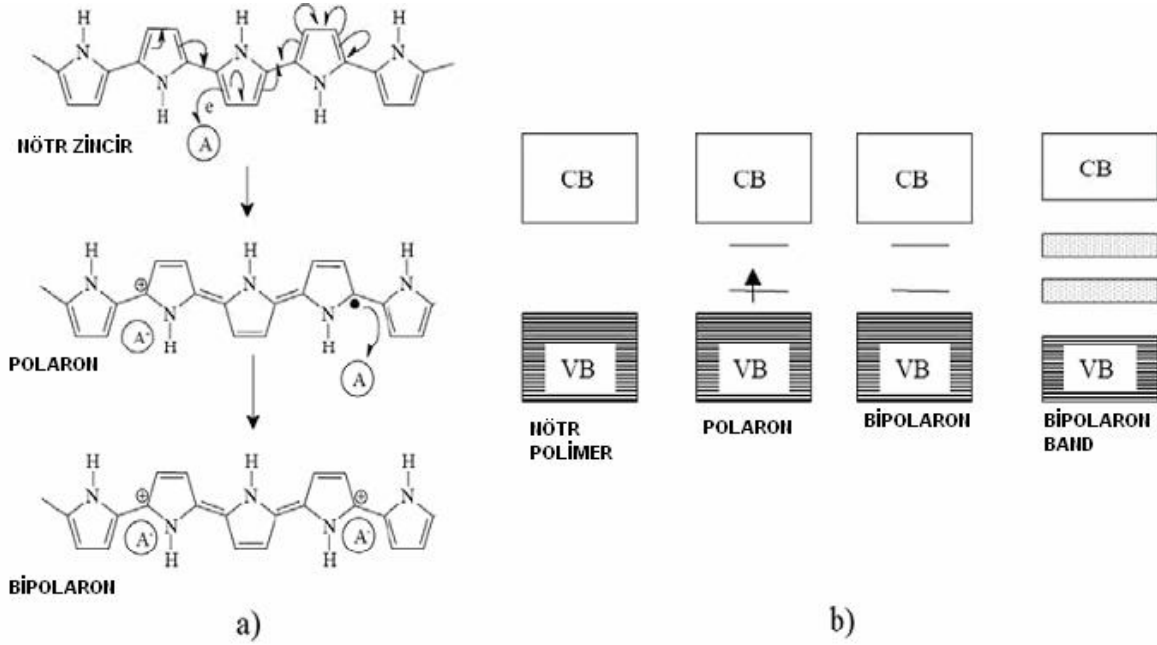
1.2.1.1 İletkenlik Mekanizması

1.2.1.1.1. Yük Taşıyıcılar

Konjüge polimerlerin iletkenlik mekanizması, konjüge polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketi temeline dayanır. Yük taşıyıcılar, pozitif $-p$ tipi ya da negatif $-n$ tipi olmak üzere sırasıyla polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar. $-n$ tipi taşıyıcılarla, $-p$ tipi

taşıyıcılar aynı işlevi görürler. Aşağıda polipirolün -p-tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklanmıştır.

Polipirolde yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelir (Şekil 1.5.). Polipirol polimer zinciri yükseltgendiğinde (-p tipi doping), elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur. Elektronötrallığın sürdürülmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difuze olur. Polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak, polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğunu daraltırlar. Benzer durum polimer indirgendiğinde de (-n tipi doping) gerçekleşir ancak burada enerji düzeyleri iletkenlik bandının altındadır (Baudoin ve ark. 1989). Hem polaronlar hem de bipolaronlar, bir elektrik alanda polimer zinciri boyunca hareket edebilirler ve bu nedenle elektriği iletirler.



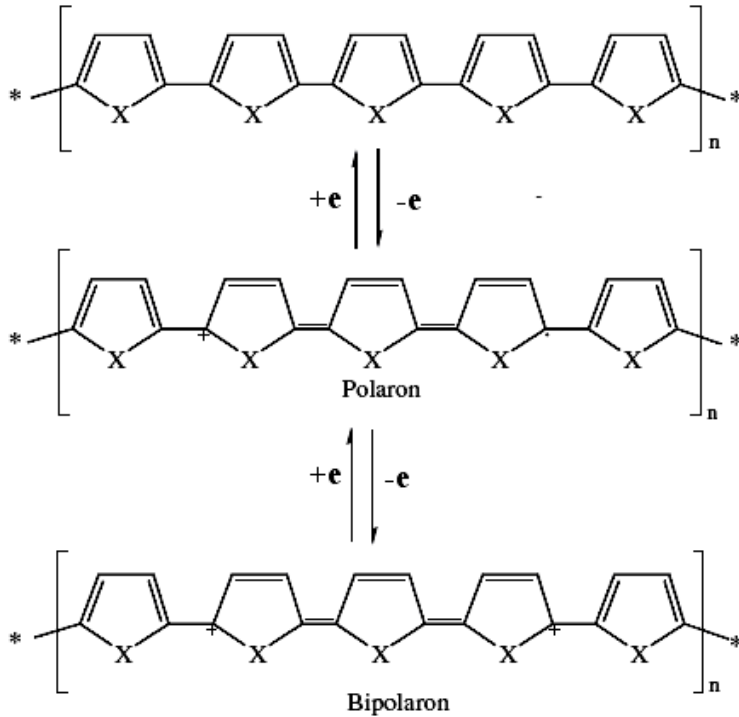
Şekil 1.5. Polipiroldeki Yük Dağılımı ve Enerji Bandlarının Görünümü (Mcquade, 2000).

1.2.2. Katkılama (Dopingleme) Olayı

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. Polimer iletkenliğinin artırılması, doping olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile gerçekleşir. Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine dop etme denir. Kullanılan molekül

ya da atoma ise dopant adı verilir. Shirakawa ve arkadaşları dop edilmemiş yarı iletken olan poliasetileni dop ederek iletkenliğini 107 ve 108 kat arttırarak metalik iletkenlerin düzeyine çıkarmışlardır (Shirakawa, 1977).

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar, 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. Buna göre, doping işlemi, genellikle polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirmeyen, tersinir bir işlemdir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi.

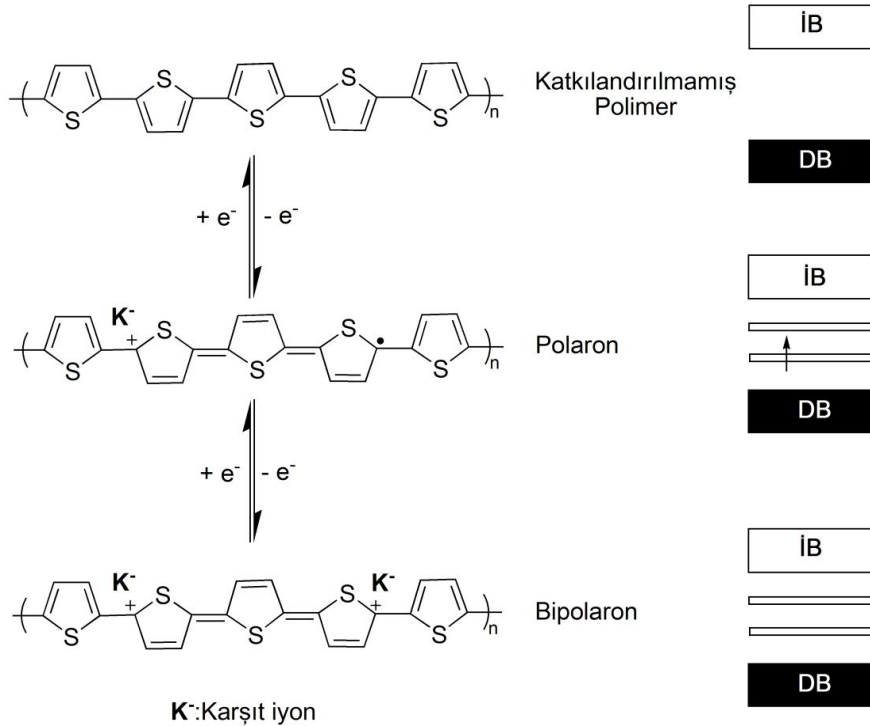
Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Randriamahazaka vd., 2005). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar.

dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük transfer kompleksleri oluşabilir.



Polaronların radikal kısımları pi bağları oluşturur ve kalan katyonlar zincir boyunca oldukça fazla hareketliliğe sahiptir. Zincir boyunca bu hareketlilik ne kadar fazla olursa iletkenlik o kadar artmaktadır. Bu yüzden yükseltgenme seviyesi arttıkça iletkenlik de o kadar artmaktadır. Polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, polimerin doping yapma yoluyla iletkenliği artırılabilir (Khanna ve ark., 2005).

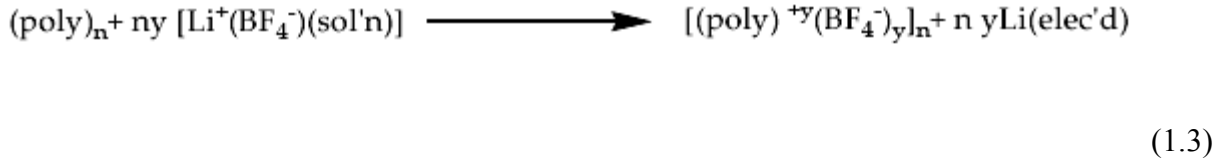
Polaron ve bipolaronlar polimerin yükseltgenmesi ve dop olmasıyla oluşur. Bu durum yükseltgenme basamağında polimerden elektronların çıkarılması ve polimer içinde yer alan dopant iyonun, yapıyı pozitif yüklü yapması ile ilgilidir. Çünkü doping işleminde farklı spin yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelmektedir (Kittel, 1986). Polaron sayısı doping işlemi esnasında dopant miktarının artırılmasıyla artacaktır. Polaronlar birbirleriyle etkileşerek bipolaronları oluştururlar. bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Politiyofen için polaron ve bipolaron oluşumu şekil 1.7' de görülmektedir.



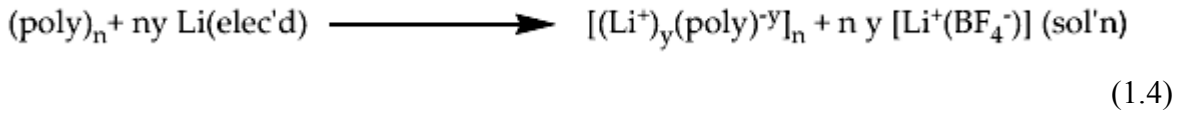
Şekil 1.7. Politiyofen için polaron ve bipolaron oluşumunun gösterimi.

Elektrokimyasal dopingleme, doping yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yoldur. 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

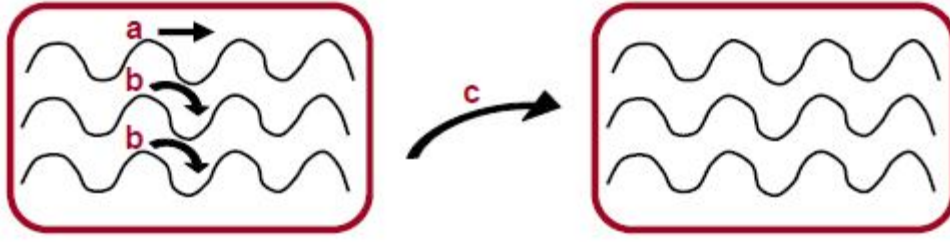
Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjüge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı ve bu faktörün atlama (hopping) olduğu belirlenmiştir. Zincirler arası yük transferine ve yük taşıyıcılarının bir molekülden diğerine hareketine atlama olayı denilmektedir. Bu olay, polimer zinciri üzerinde indirgenme ve yükseltgenme ile iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişi ile açıklanmaktadır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır.

- a) Zincir boyunca yük transferi
- b) Zincirler arası yük transferi
- c) Bloklar arası yük transferi.

Zincir boyunca yük transferi polimerin konjügasyon etkisine bağlı iken, zincirler arası transferi polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincirin bloklar arasında

elektronların taşınması ile de meydana gelir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi a) Zincir boyunca yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Bloklar arasında yükün taşınması.

Bu nedenle, yüklerin tüm hareketleri, zincir-içi, zincirler-arası ve bloklar arası hareketler olarak sıralanabilir. Polimer içindeki hareketlilik bu üç özellikten oluşur. Yani, hareket, μ , ve buna bağlı iletkenlik, hem mikroskobik (zincir-içi ve zincirler arası) ve hem de makroskopik (blok-arası) değerlerle belirlenir.

İletkenlik mekanizmasını aydınlatan birçok atlama (hopping) modelleri ortaya konmuştur. Mott atlama modeline göre, iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)]^\gamma \quad (1.5)$$

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

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

$$\gamma = 1/1 + d \quad (1.6)$$

Polimer sistemlerinde boyutluluğun, yük taşıyıcılarına uygun bir tür transferini ifade ettiği düşünülmelidir. Birçok polimerik materyalin elektronik iletkenliği 3 boyutlu (3-D) olup, doğrusal $\log \sigma$ 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 polimerlerin sentezinde pek çok yöntem kullanılmakla birlikte, hepsinde en önemli nokta π -elektron konjügasyonunun artırılmasıdır. İletken polimerlerin sentezinde en fazla kullanılan yöntem, kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

1.3.1. Kimyasal Yöntem

Kimyasal polimerleşme; diğer iletken polimer sentez yöntemlerine göre daha fazla polimer elde edildiği için kullanışlı 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 iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücünde çözülerek (Bereket ve ark., 2005), katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimer sentezlenir. Kimyasal yöntemde uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Örneğin polianilin farklı tuzlar ((NH₄)₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇, KIO₃, FeCl₃, KMnO₄) kullanılarak sentezlendiğinde, elde edilen polimerlerin farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Cao ve ark., 1989). Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Poli(p-fenilen) sentezinde de dopant olarak CuCl₂ ve katalizör olarak AlCl₃ kullanıldığında elektriksel iletkenlik göstermemesine karşın 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).

1.3.2. Elektrokimyasal Yöntem

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).

Elektrokimyasal yöntem elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi kolay olduğundan dolayı diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin gibi polimerler sentezlenebilir (Kumar ve Scharma 1998). Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 1.3' de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan 1999).

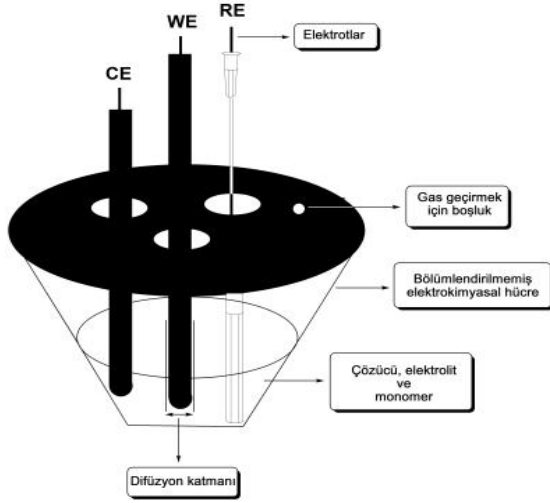
Çizelge 1.3. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.

Monomer	Yükseltgenme potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Terpirol	0,26
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Tertiyofen	1,05
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Aniline	0,71

Elektrokimyasal polimerizasyonda polimerleşme hücresi genellikle, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur. 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. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit veya elektrodların reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal kation zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır (Borole ve ark., 2002).

Kullanılacak olan çalışma elektrotunun türü yapılacak olan çalışmanın amacına, monomer tipine, elde edilen polimerin elektrot yüzeyindeki kararlılığına göre belirlenebilir. Polimer filmleri yükseltgenme işlemi ile oluştuğu için elektrotlar oksitlenmemelidir. Örneğin, 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.

Referans elektrot olarak genellikle Ag tel, Ag/AgCl ve standart kalomel elektrotlar (SCE) kullanılır. İç referans (internal reference) olarak da ferrosen çözeltisi tercih edilir. Karşıt elektrot seçimi de yine çalışma tipi ve koşullarına göre belirlenir. Genellikle Pt elektrot tercih edilir. Buradaki en önemli nokta, karşıt elektrotun alanının çalışma elektrotuna oranla daha büyük olmasıdır. Şekil 1.9' da üçlü elektrot sistemi görülmektedir.



Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi. Çalışma elektrodu (working electrode, WE), karşıt (yardımcı) elektrot (counter or auxiliary electrode, CE), referans elektrot (reference electrode, RE).

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, ortamda monomer dışında çözücü ve destek elektroliti (elektrolitik ortam) de bulunur. Elektrolitik ortamın doğru bir şekilde seçilmesi polimerizasyonun sağlanabilmesi, elde edilen polimerin elektrot yüzeyinde kararlılığı gibi sebeplerden ötürü önemlidir. Yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon=37$) ve geniş potansiyel aralığı sebebiyle (Tablo 1), asetonitril (ASN) oldukça sık kullanılan bir çözücüdür. Sıkça kullanılan diğer çözücüler ise dimetil formamit ($\epsilon=37$), diklorometan (DKM) ($\epsilon=9$), tetrahidrofur (THF) ($\epsilon=7$), nitrobenzen, etanol, nitromethan, benzonitril ($\epsilon=25$), propilen karbonattır ($\epsilon=64$). Bazı çözücüler karışımlar şeklinde kullanılır. Mesela, bu çözücüler içerisinde ASN ve DKM çoğu zaman karışım şeklinde kullanılır. Bunun yanı sıra, 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).

Tablo 1. Sıkça kullanılan çözücülerin çalışma aralıkları (Wise, 1998).

Çözücü	Yaklaşık Çalışma Aralığı (V) SCE'a karşı
Asetonitril (ASN)	+2.7'den -3.2'ye
Dimetil formamit (DMF)	+2.0'dan -1.8'e
Propilen karbonat (PK)	+2.0'dan -2.0'a
Diklorometan (DKM)	+1.8'den -1.7'ye
Su	+1.1'den -0.8'e

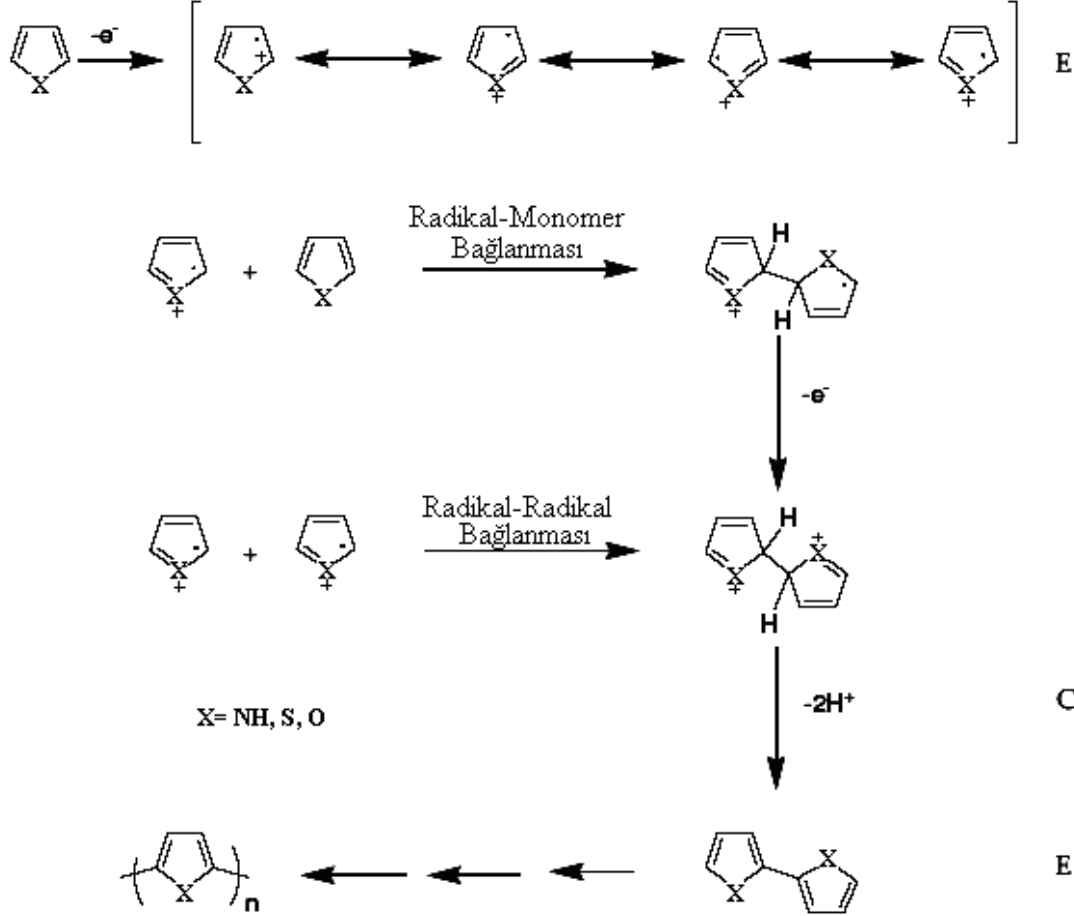
Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır :

- a- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir.
- b- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde meydana getirilir.
- c- Homojen filmler elde edilir.
- d- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
- e- İstenen iyon ile polimer doplaması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- f- Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.
- g- Kopolimer ve aşı kopolimerleri elde edilir.

1.3.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyonun Mekanizması

Şekil 1.10' da tiyofen, pirol, furan, selenofen gibi heterohalkaların anodik bağlanma yoluyla elektrokimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması verilmiştir. İlk elektrokimyasal basamakta (E), monomer yükseltgenerek radikal katyon haline dönüşür. Elektron-transfer reaksiyonunun, monomerin çözeltiden difüzyonuna göre daha hızlı olması sebebiyle, oluşan yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yüzeyi yakınında bulunurlar. İkinci basamak, bağlanmanın iki farklı şekilde ilerlemesi sebebi ile biraz karmaşıktır. Bağlanma, ya iki radikal katyonun birleşmesi ile ya da heterohalkalı monomere radikal katyonun ilave edilmesi ile ilerler. Radikal-radikal bağlanması, iki radikalın bağlanarak, önce dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve ardından iki protonun kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının elde edilmesi basamaklarını içerir. Aromatik yapının tekrar kazanılması kimyasal basamak ile gerçekleşir (C). Uygulanan potansiyel nedeni ile dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenerek, radikalik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde devam eder. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikalik katyon, monomer ile reakte olarak diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötral dimer oluşturur. Oluşan bu

dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelmesi ve ortamdaki bir monomere saldırması ile trimer yapı meydana gelir ve bağlanmanın bu şekilde sürmesi ile de polimer zinciri uzar. Oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelmesi ve elektrot yüzeyinde çökmesi ile polimerleşme sonlanır (Pagani ve ark., 1993; Audebert ve ark., 1995). Elektrokimyasal polimerizasyon, genel bir E(CE)n mekanizmasına göre ilerler (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.

1.3.2.2. Elektropolimerizasyonda Monomer Yapısı ve Substituent Etkisi

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

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

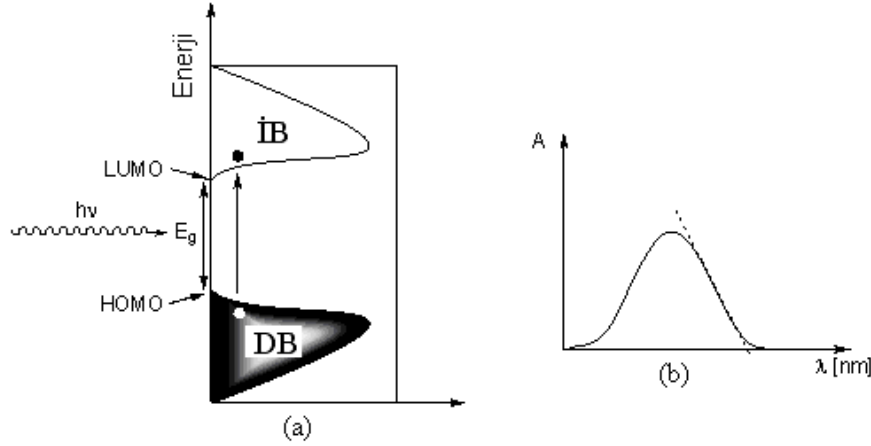
Elektron çekici veya elektron salıcı grupların meydana getirdiği elektronik etki nedeniyle, heteroatom içeren polimerlerin elektron yoğunluğu değişir. Eğer bu tür monomerler siyano (-CN), aldehit (-CHO) veya nitro (-NO₂) gibi elektron çekici gruplarla substitüe edilirse, substitüe edilmemiş moleküle göre daha yüksek potansiyelde yükseltgenirler; bu da elektropolimerleşmelerini zorlaştırır. Bu durum elektrodonor gruplar için tam tersidir. Yani, elektrodonor gruplarla substitüe edilen heteroatom içeren monomerler, halka içindeki elektron yoğunluğunun artmasından dolayı daha düşük bir potansiyelde yükseltgenerek, elektrokimyasal polimerizasyona uğrarlar.

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

1.4. İletken Polimerlerin Optik Absorpsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerlerin çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerjiyle molekül tarafından absorplandığında (Şekil 1.11 (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 uyararak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışımalı ya da ışısız olarak geri döner. Optik band boşluğu, polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 1.11. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.

Burada bulunan sonuç dalga boyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Bu ölçülen dalga boyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılabilir.

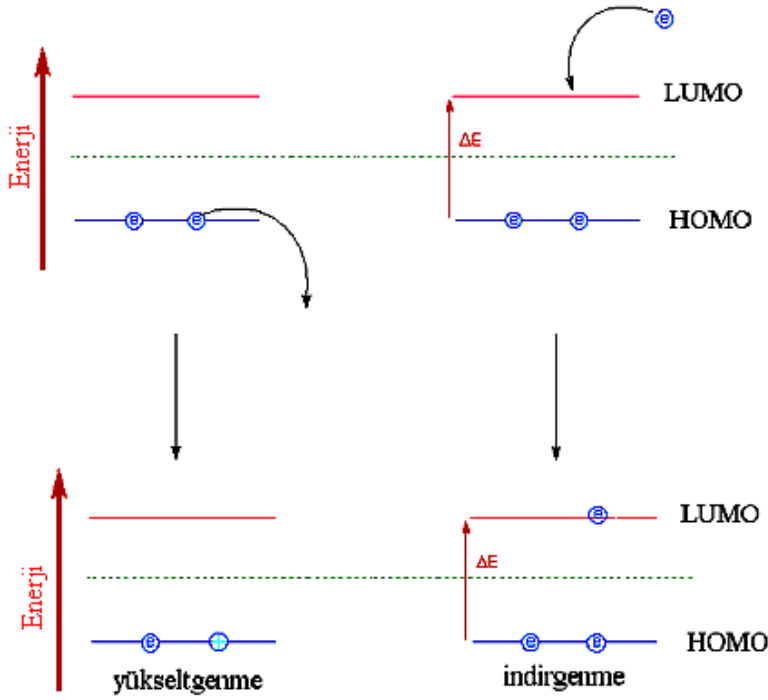
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹), ve λ : dalga boyunu (m) ifade eder. Bilindiği gibi 1eV, $1,602 \times 10^{-19}$ J'e eşittir ve hesaplamalar bir çevrim eşitliği ile yapıldığında aşağıdaki denklem bize band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(\text{eV}) = \frac{1240.8}{\lambda(\text{nm})} \quad (1.8)$$

Bu yöntemle band boşluğu değeri belirlenebilmektedir. Fakat HOMO ve LUMO' nun enerjilik olarak ayrı ayrı değerleri saptanmaktadır. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal band boşluğu değerleri döngüsel voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bilindiği gibi döngüsel voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebildiği belirlenir. Bu teknikle enerji bandlarının enerjilerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO

pozisyonuna elektron alacağından ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 1.12).



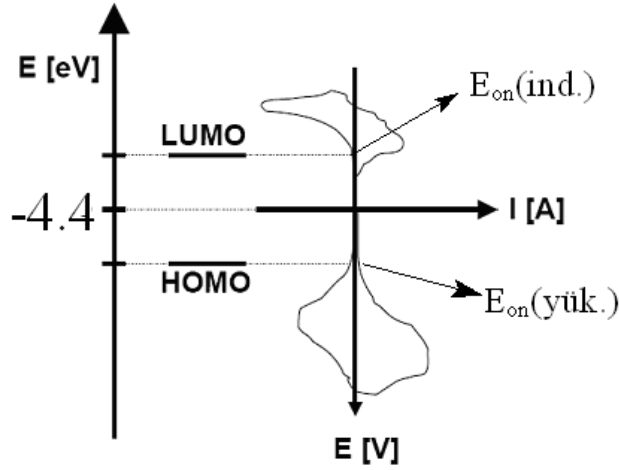
Şekil 1.12. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.

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

$$E_{LUMO} = -e(E_{on(ind.)} - E_{1/2}(Fc) + 4.8) \quad (1.9)$$

$$E_{HOMO} = -e(E_{on(yük.)} - E_{1/2}(Fc) + 4.8) \quad (1.10)$$

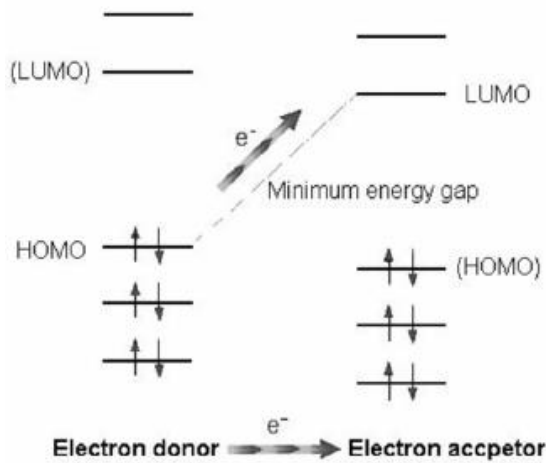
Burada; $E_{on(ind.)}$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{on(yük.)}$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Bu değerlerin enerjistik olarak karşılıkları Şekil 1.13' de gösterilmiştir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



Şekil 1.13. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları.

1.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları

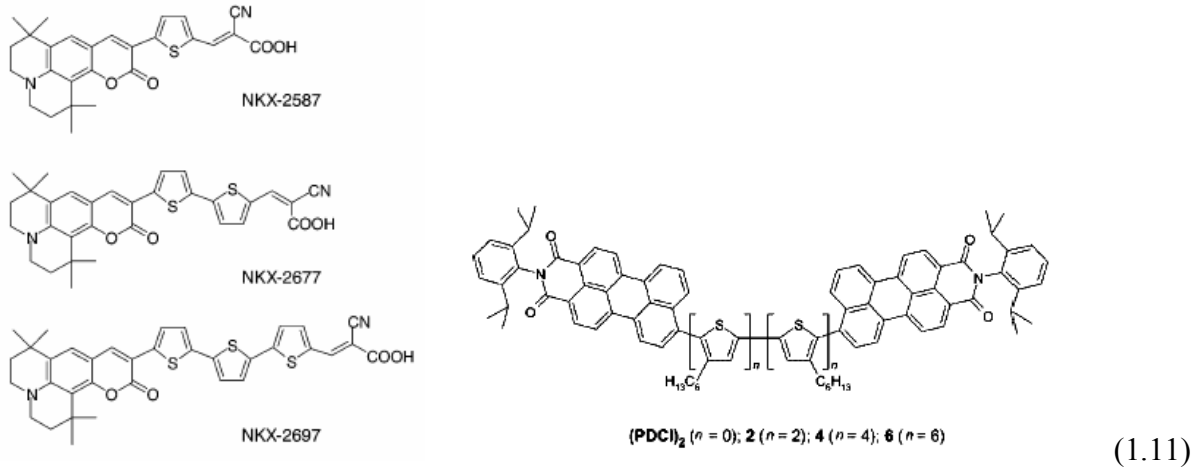
Düşük bant boşluğu donör-akseptör polimerleri, küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hüllere (-p tipi veya -n tipi) ulaşabilme yeteneklerinden dolayı önemlidirler. Güçlü bir donör molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek, bir akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör ve akseptör birlikte kullanılarak yeni bir molekül sentezlendiğinde, meydana gelen yeni HOMO enerji düzeyi, donörün HOMO düzeyine ve LUMO enerji düzeyi de akseptörün LUMO düzeyine benzer olacağından, elde edilen donör-akseptör molekülün HOMO/LUMO boşluğu (bant boşluğu) azalır. Yani güçlü bir donörün, güçlü bir akseptörle kombine edilmesi ile bant boşluğu daha az olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (van Mullekom, 2001). Bu tür polimerler, elektrokromikler, fotovoltailer ve polimerik ışık yayan diyotlar (PLED) da kullanılırlar.



Şekil 1.14. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.

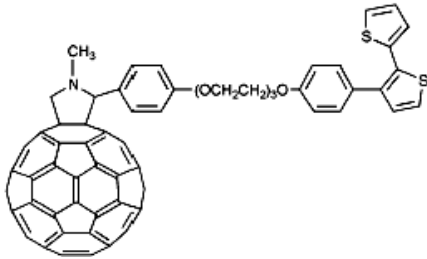
Özellikle elektrokromik materyallerde, polimer zinciri üzerinde elektro-donör ve elektro-akseptör grupların bulunması, farklı elektronik geçişleri sağlayacağından, uygulanan pozitif ve negatif potansiyel ile çok geniş bir renk skalasının polimer filmi üzerinde görülmesi mümkündür (Sönmez, 2005).

Donör-akseptör tipi moleküller literatürde polimer zincirindeki pozisyonlarına göre iki şekilde isimlendirilmektedirler. Birinci türde, donör grup, akseptör grup ile polimerin ana zinciri üzerinde düzenli ya da düzensiz olarak tekrarlanmaktadır. Bu tür polimer ya da moleküllere literatürdeki ismiyle “*dyad*” ya da “*triad*” moleküller denir. Bunlara örnek olarak aşağıdaki moleküller verilebilir. (Chen ve ark., 2005; Cremer ve ark., 2005; Muellen ve ark., 2005).



(1.11)

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



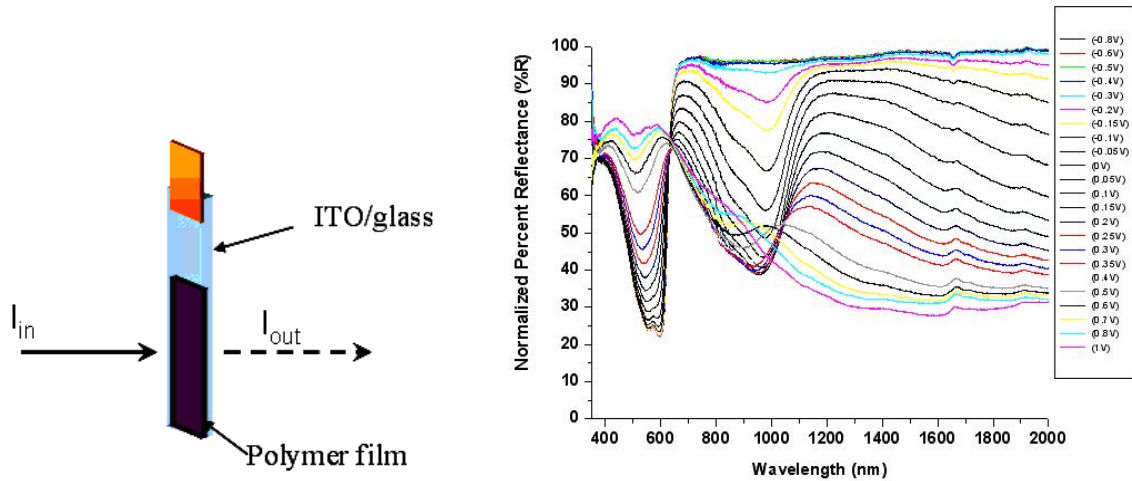
(1.12)

1.5.1. Elektrokromik Polimerler

Elektrokromik davranış göstermek, iletken polimerlerin bir başka özelliğidir. Genel anlamı ile kromizm bir malzemenin renginin sıcaklık, dışarıdan uygulanan bir potansiyel, ışık veya bir çözücü sebebiyle tersinir olarak değişmesidir (Leclerc, 1999). Elektrokromizde bu değişim dışarıdan uygulanan bir potansiyel yardımıyla olur. Elektrokromizmin anlamı yalnızca potansiyel uygulanırken renkte meydana gelen değişim değil, aynı zamanda malzemenin geçirgenliğindeki de değişimdir; dolayısıyla yalnızca görünür bölgede değil aynı zamanda mor ötesi (UV) ve kızılötesi (IR) bölgede de bu değişimler gerçekleşebilir. Bu da malzemeye değişik kullanım alanları açar.

İletken polimerler, son zamanlarda akıllı camların, ekranların, 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 avantajlarından biri, polimer zincirinin kolay bir şekilde modifiye edilip kullanıma hazır hale getirilebilmesidir.

Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroeletrokimya ile incelenir. Bu elektrooptik değişimler, görünür bölge spektrumunda, materyalin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşması sonucu meydana gelir. Bunun için polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve sonra polimer filminin absorpsiyonu, uygulanan her voltaj değeri için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler .

İnorganik oksitler (tungsten oksit gibi), inorganik kompleksler (Prussian mavisi gibi) ve violegenler yaygın olarak bilinen elektrokromik malzemelerdir. İletken polimerler de inorganik malzemelere göre sahip olduğu işlenebilirliği, renk ayarlanabilirliği, tek bir madde ile birçok rengin bir arada elde edilebilirliği, yüksek redoks kararlılığı, hızlı anahtarlabilme gibi üstün özelliklerinden dolayı elektrokromik malzeme olarak umut vaat eden malzemelerdir (Skotheim, 2007). Bir polimerin elektrokromik ekranlarda 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 anahtarlabilmelidir (yaklaşık 10⁶ kez).
- Malzeme açık hava koşullarında kararlı olmalı ve toksik olmamalıdır (Wise, 1998).

Tablo 2' de yaygın olarak bilinen elektrokromik polimerlerin karakteristik özelliklerini gösterilmektedir (Wise, 1998).

Tablo 2. Yaygın olarak bilinen bazı elektrokromik polimerlerin özellikleri (Wise, 1998).

Polimer	Renk Değişimi	Uygulanan Potansiyel (V)	Anahtarlabilme Kararlılığı
Polianilin	Sarıdan Yeşile	2	~10 ³ kez
Politiyofen	Kırmızıdan Maviye	2	~10 ³ kez
Polipirol	Sarıdan Koyu Maviye	1.5	~10 ³ kez
Polizotiyanaftalin	Maviden Açık Sarıya	-	~10 ³ kez

Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit (WO₃) ve iridyumdioksit (IrO₂) (Granqvist, 1999) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Daha sonra ise viyolojenler, metalofalosiyeninler ve iletken polimerler gibi organik materyaller elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir (Sönmez ve ark., 2005; Schwendeman ve ark., 2002). Organik materyallerin en büyük 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). Organik elektrokromik materyaller arasında ise iletken polimerler, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı

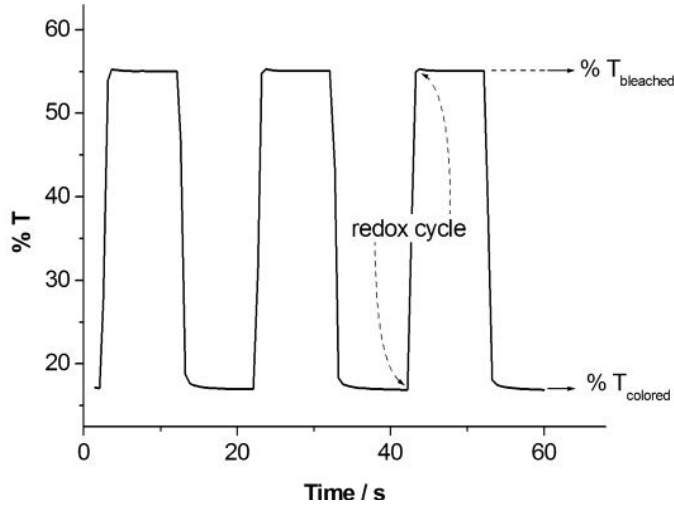
inorganik bileşiklere göre daha üstündür. Polimerik elektrokromikler son 10 yıldır çok yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, onların endüstrideki kullanımları çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur.

Elektrokromik malzemenin kalitesi elektrokromik zıtlık, anahtarlanma zamanı ve renk verimi gibi parametrelerle belirlenir (Jones, 2007). Fakat bütün bu parametreler elde edilen polimer filminin kalınlığına ve morfolojisine bağlıdır. Bu sebeple, değer verilirken polimer filminin kalınlığı, soğurma bantının yoğunluğu veya ne kadar mC kaplandığı verilmelidir. Bu değerler, kronoabsorptometri /kronokulometri tandem analiz yöntemi ile in situ SPEL analizi ile ölçülür. Tipik bir ölçüm şu şekilde yapılır: Polimer filmi indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam üzerine kaplanır. Monomer içermeyen elektrolitik çözelti içerisine üzeri polimer kaplı olmayan ITO daldırılarak boş ölçüm (background) alınır. Daha sonra polimer kaplanmış ITO hücre içerisine yerleştirilir. Bir taraftan üç-elektrotlu sistemle redoks potansiyeli polimere uygulanırken, 300 nm ile 1200 nm (1eV = 1240 nm) (Skotheim, 2007) arasında her 0.5 saniyede UV-Vis spektrometresi ile ölçüm alınır. Katodik tarama sırasında oksijenin tahrip edici etkisini yok etmek için çözelti argon gazı ile süpürülür.

1.5.1.1. Elektrokromik Zıtlık

Polimer filminin spesifik bir dalga boyunda redoks değerleri arasında anahtarlanırken elde edilen geçirgenlik farkına optiksel zıtlık oranı denir. Bu zıtlık oranı, elektrokromik malzeme 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 olduğu haldeki yüzde geçirgenlik (% $T_{bleached}$) değerinden, renkli olduğu haldeki yüzde geçirgenlik değeri (% $T_{colored}$) çıkarılarak optiksel zıtlık oranı hesaplanır (Şekil-1.16).

$$\Delta\%T = (\% T_{bleached}) - (\% T_{colored}) \quad (1.13)$$



Şekil 1.16. Herhangi bir polimer için spesifik bir dalga boyunda kronoabsorptometri deneyi.

1.5.1.2. Anahtarlanma Zamanı

Elektrokromik polimerin redoks olayı boyunca rengini değiştirebilmesi için gerekli olan süreye anahtarlanma zamanı (cevaplama zamanı) denir. Uygulama alanına bağlı olarak elektrokromik polimerden istenen anahtarlanma zamanı farklılık gösterir. Örneğin, elektrokromik pencereler için bu değer dakika mertebesinde olması gerekirken, elektrokromik ekranlarda saniye mertebesinde 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 dair 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.

$$\Delta OD = \log (T_{bleached}/T_{colored}) \quad (1.14)$$

$$\eta = \Delta OD/Q \quad (1.15)$$

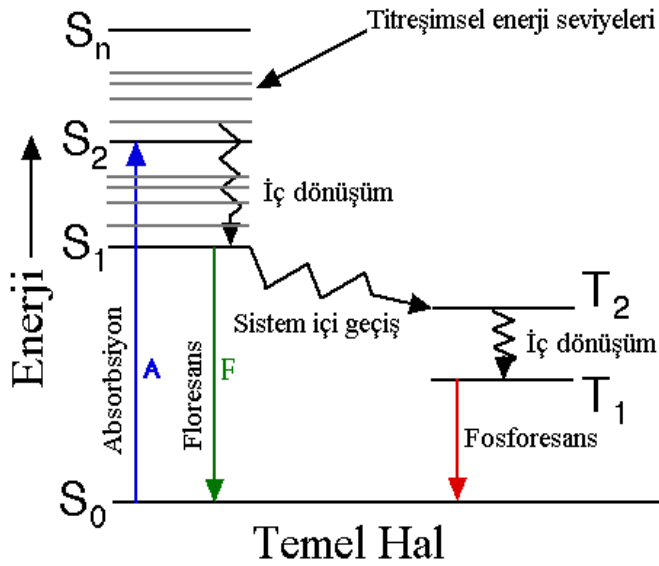
Eşitlikteki Q değeri, redoks olayı boyunca sistemden alınıp verilen toplam yük yoğunluğuna eşittir ve birimi $C \text{ cm}^{-2}$ 'dir.

1.6. Donör-Akseptör Moleküllerde Elektron ve Enerji Transferi

Elektromanyetik radyasyonun molekülle etkileşebilmesi için elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile molekülün dipol moment vektörünün örtüşmesi gerekir. Bu etkileşim sonucunda bir absorpsiyon olayı gerçekleşir. Absorpsiyon, molekülün temel

elektronik enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçme olayıdır. Bu uyarılmış enerji seviyeleri titreşim enerji seviyelerine; titreşim enerji seviyeleri de rotasyonel (dönme) enerji seviyelerine yarıldığından, bu uyarılma herhangi bir titreşim ya da rotasyonel (dönme) enerji seviyesinde olabilir. Fotofiziksel olaylar, uyarılmış haller arasında veya temel hal ile uyarılmış haller arasında gerçekleşen elektron transferleri olarak tanımlanır.

Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu sonucu uyarılmış hale geçen molekülün, uyarılmış halden temel hale geçmesi için takip edeceği iki yol vardır. Bunlardan birincisi ışımaz bir geçiş olup, sistem uyarılma enerjisini çevresiyle etkileşmesi sonucu ısı şeklinde verir. Bu ısı ortamın sıcaklığını arttıracak kadar olmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerini artırır. İkincisi ise uyarılma enerjisinin dışarıya ışımaya şeklinde verilmesi olarak bilinen lüminesans olayıdır. Lüminesans, temel halin ve uyarılmış halin elektronik yapısına göre floresans veya fosferasans olarak gerçekleşir. Floresans, singlet uyarılmış halden singlet temel hale, fosferasans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan ışımaya geçişleri temsil etmektedir. Molekülün elektromanyetik radyasyonu absorplaması sonucu oluşacak fotofiziksel olaylar Şekil 1.17’ de Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Jablonski diyagramında meydana gelen fotofiziksel olaylar.

Diyagramda; S_0 singlet temel hali, S_1 uyarılmış 1. singlet elektronik enerji seviyesini, S_2 singlet ikinci uyarılmış hali ve T_1 ise triplet uyarılmış hali temsil etmektedir. Temel ve uyarılmış halde 0, 1, 2, 3 ile tanımlanan çizgiler titreşimsel enerji seviyelerini göstermektedir. Jablonski diyagramında gösterilen basamaklar kısaca özetlenecek olursa:

Absorpsiyon, singlet temel halden (S_0) singlet uyarılmış herhangi bir hale ((S_1^*) veya (S_2^*)) olan elektronik bir geçiştir. Bu olay yaklaşık 10^{-15} s gibi kısa bir zaman diliminde gerçekleşmektedir. Franck-Condon prensibine göre bu süre içerisinde çekirdeğin yer değiştirmesi önemsenmeyecek kadar az olduğundan, molekülün temel halinin geometrik yapısı yaklaşık olarak ilk uyarılmış halin geometrik yapısıyla aynıdır. Bu geçiş spektroskopik olarak izin verilen geçiştir. Singlet temel halden triplet uyarılmış hale elektronik geçiş ise fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiştir. Sistem triplet uyarılmış hale ancak singlet uyarılmış halden geçiş yapar. Buna göre yaygın olarak karşılaşılan fotofiziksel radyasyonlu olaylar sırasıyla şöyle açıklanabilir;

1-). Singlet-singlet absorpsiyonu: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak izin verilen bir elektronik geçiş olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



2-) Singlet-Triplet Absorpsiyonu: Sistemin singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçişidir. Bu geçişin gerçekleşmesi için elektronun spin değiştirmesi gerektiğinden spektroskopik olarak yasaklı bir geçiştir. Gerçekleşme ihtimali çok azdır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



3-) Floresans: Bu basamak izin verilen singlet-singlet emisyonudur. Singlet uyarılmış (S_1) halden singlet temel (S_0) hale geçiştir. Floresans olayı ışımalı bir elektronik transfer olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Floresans olayı yaklaşık olarak 10^{-8} saniyelik bir zamanda gerçekleşir.

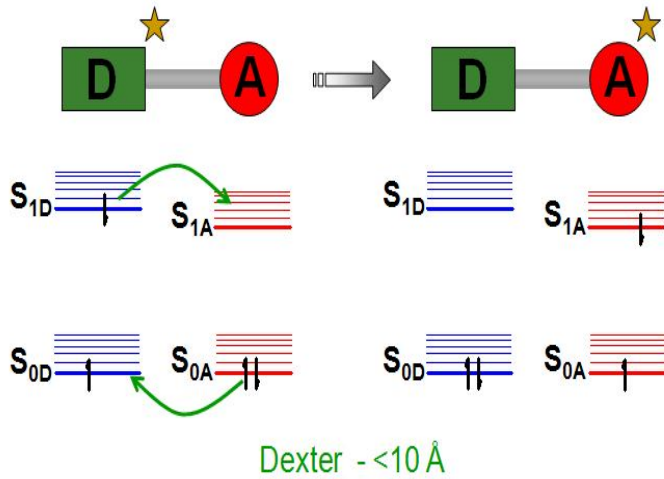
4-) Fosforesans: Yasaklanmış Triplet-Singlet emisyon basamağıdır. Burada sistem triplet uyarılmış (T_1) halden singlet temel hale (S_0) geçerken elektron spin değiştirir. Bu nedenle elektron spin bakımından yasaklanmış geçiş olarak ifade edilmektedir. Bu geçiş de ışımalı bir geçiş olduğundan fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesans olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Bu geçiş yasaklı olduğundan diğer fotofiziksel olaylara göre daha uzun zaman biriminde gerçekleşir. Bu zaman birimi 10^{-4} ile 10^3 saniyelik zaman aralığındadır.

Floresans enerji transferi iki molekül arasında meydana gelmekte olup, bu moleküller aynı veya farklı olabilirler. Floresans enerji transferi uyarılmış haldeki donör molekülden (D) kimyasal özelliği farklı akseptör moleküle (A) elektronik uyarılma enerjisinin transferidir. Bu enerji transferi ışısız ya da ışıklı meydana gelmektedir.

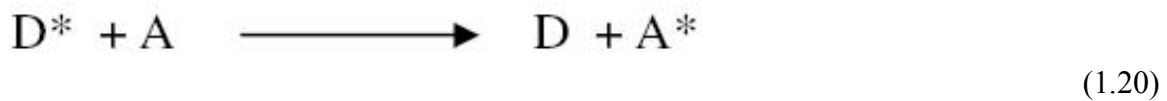
Etkin bir enerji transferinin olabilmesi için moleküllerin birbirleriyle etkileşmesi gerekmektedir. Bu yüzden donör ve akseptör moleküller arası mesafe oldukça önemlidir. Enerji transferinin olabilmesi için donör ile akseptör arasındaki mesafe $10^{\circ}A'$ den daha küçük olmalıdır. Bu tür enerji transfer mekanizmasına Dexter tipi enerji transferi denilmektedir ve Şekil 1.18' de verilmiştir.



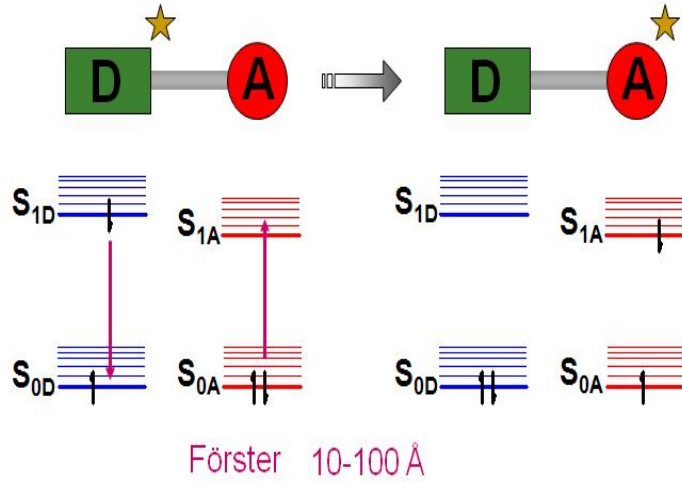
Şekil 1.18. Dexter tipi enerji transfer mekanizması.

Ancak donör-akseptör arasındaki mesafe $10^{\circ}A'$ den büyük ise absorpsiyonun yanında emisyon da görülür ve enerji transferi elektron transferi olmadan gerçekleşir.

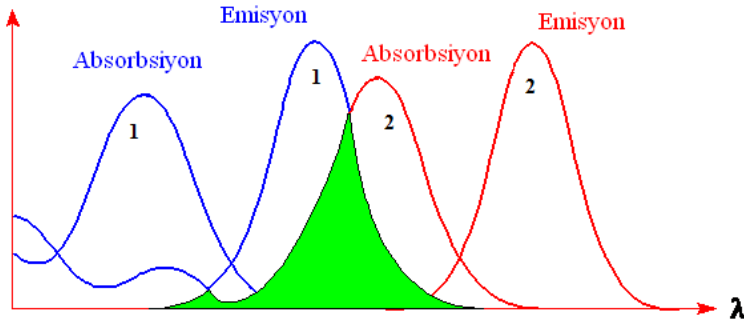
Donör-akseptör arası enerji transferi:



şeklindeki bir mekanizmayla ifade edilebilir. Enerji transferinin gerçekleşebilmesi için bir diğer önemli parametre; donörün emisyon spektrumu ile akseptörün absorpsiyon spektrumunun kısmen örtüşmesi durumudur (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Förster tipi enerji transfer mekanizması.

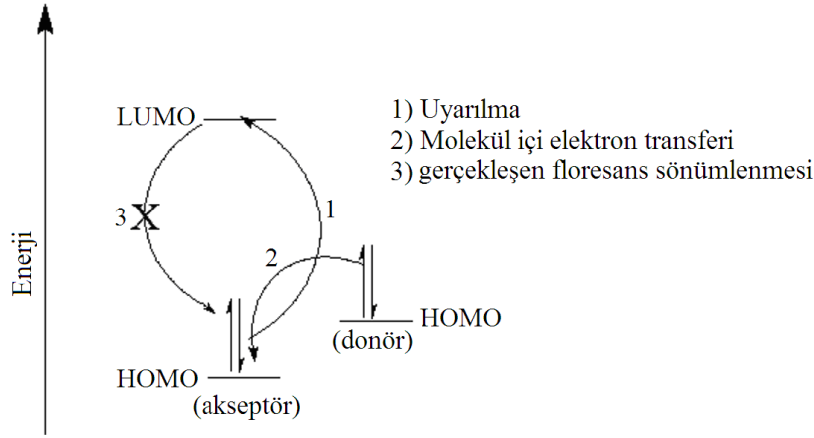


Şekil 1.20. Förster enerji transfer mekanizması için absorpsiyon emisyon spektrumlarının örtüşmesi.

Şekil 1.20' de donör olan molekül 1 ve akseptör olan molekül 2' nin absorpsiyon ve emisyon (floresans) spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi donörün emisyon spektrumu ile akseptörün absorpsiyon spektrumu kısmen örtüşmektedir. Bu örtüşme ne kadar fazla ise enerji transferi o kadar iyi olmaktadır. Örtüşmenin büyüklüğü spektrumdaki örtüşen kısmın alanı hesaplanarak bulunur (Lakowicz, 1983).

Ancak bazı donör-akseptör tipi moleküllerde Dexter veya Förster enerji transferinden farklı olarak önerilen 3. bir elektron transfer mekanizması söz konusudur. Buna göre akseptör molekülün HOMO' sundan uyarılan elektron geri dönmeden donörün HOMO' sundan akseptörün HOMO' suna bir elektron transfer olur ve dolayısıyla da akseptörün LUMO'

sundaki elektron ışısız olarak donörün HOMO' suna geçer. Buna fotoluminesans sönümlenmesi olayı denir (Şekil 1.21).

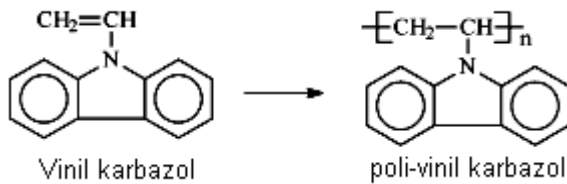


Şekil 1.21. Donör-Akseptör moleküllerde floresans sönümlenmesi olayı.

1.7. Karbazol İçeren İletken Polimerler

Karbazol 2 Bifenilamin, 2-nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilen mat beyaz bir monomerdır. 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. 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, $C_{12}H_9N$ molekül formülüne sahip, aromatik heterosiklik bir bileşiktir. Karbazol ilk kez 1957' de poli (N-vinil karbazol)' ün fotoiletken olduğunun Hoegl tarafından keşfi ve 1970 yılında IBM tarafından fotokopi makinalarında 2,4,7-trinitrofloren (TNF) ile birlikte fotoiletken malzeme olarak kullanılması ile bilim çevrelerinin ilgisini çekmiştir. Bundan sonra birçok karbazol içeren polimer sentezlenerek bilimsel literatürde yerini almıştır.



(1.21)

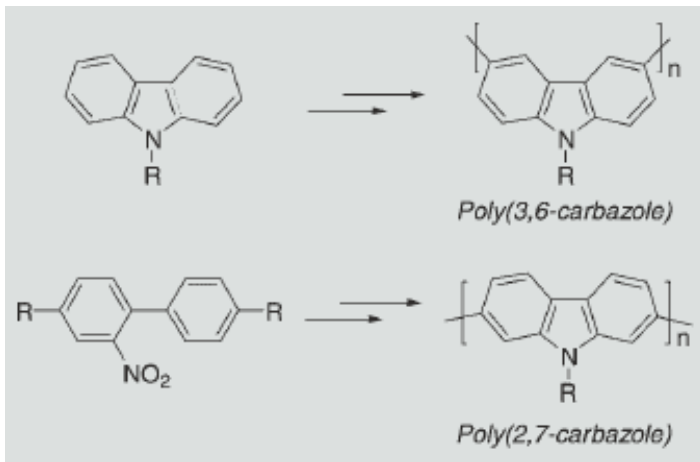
Poliasetilenin keşfi ile iletken polimerlere yönelik çalışmaların başlaması ve konuya olan yoğun ilgi, dikkatleri aromatik heterosiklik yapılar üzerine çekmiştir. 1980' lardan

günümüze birçok konjüge polimer, örneğin; poli(p-fenilen)ler, poli(p-fenilenvinilen)ler, politiyofenler, polipiroller, polianilinler, poliflorenler ve polikarbazoller yoğun olarak araştırılmıştır. Bu polimerik yapılar arasında ise, karbazol bileşiği aşağıdaki sebeplerden dolayı oldukça ilgi çekmektedir (Grazulevicius ve ark., 2003):

- Karbazol bileşiği ucuzdur ve çok kolay şekilde elde edilebilir.
- 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- ve 6- pozisyonlarından sübstütiye edilerek poli(3,6-karbazol)ler ve 2- ve 7- pozisyonlarından sübstütiye edilerek de poli(2,7-karbazol)ler elde edilebilir.
- Karbazol içeren bileşikler yüksek termal ve foto kararlılığa sahiptir.

Günümüzde karbazol içeren polimerlerin organik ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik sistemler, fotorefraktif materyaller ve organik elektrolüminesans araçlarda 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 sübstitüe karbazol polimerlerine göre elektron transferi açısından büyük üstünlüğü mevcuttur. Son yıllarda özellikle Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda 2,7 sübstitüe karbazol polimerlerinin fotoelektronik teknoloji için çok daha verimli olabilecekleri saptanmıştır (Leclerc ve ark., 2009).



(1.22)

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

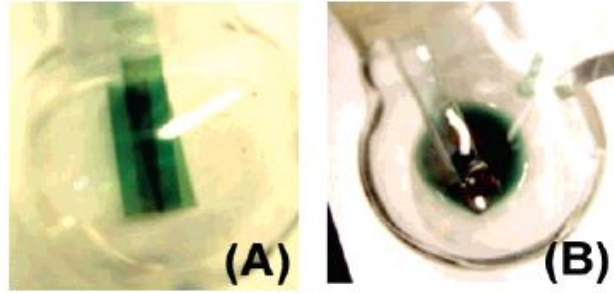
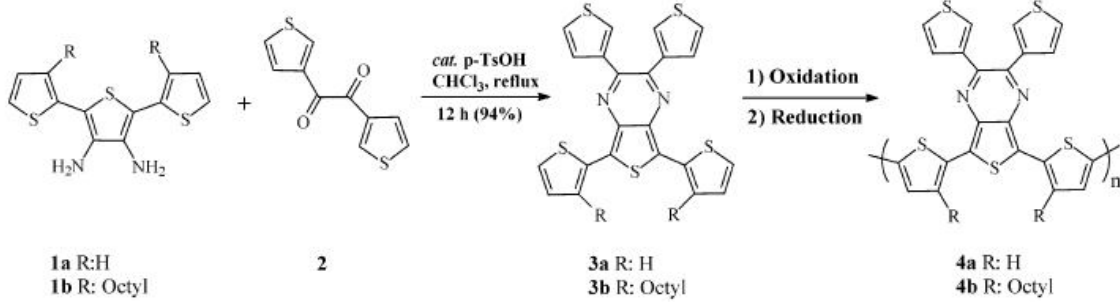
BÖLÜM 2**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Konjuge bağ düzenindeki bir polimerin, elektronlar üzerinden elektriği iletebileceği, ilk kez 1970'li yıllarda A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa tarafından düşünülmüş ve bu kişiler bu alanda yaptıkları çalışmalar sonucu 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (Shirakawa ve ark., 1977).

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). Bunu takiben polimerik bazlı ilk güneş pili ise 1992 yılında çift tabakalı (Antoniadis ve ark., 1992), 1993 yılında tek tabakalı olarak üretilmiştir (Sarıçiftçi ve ark., 1993). İletken polimerler ayrıca, alan etkili transitörlerde (FED), fotodiyot teknolojisinde, lazer teknolojisinde, LCD monitörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır (Nogueira ve ark., 2004).

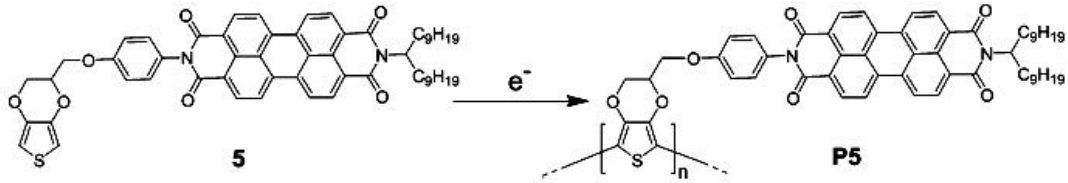
İletken polimerler hem kimyasal yolla hem de elektrokimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre, film üzerine direkt polimerizasyon ve daha saf polimer eldesi gibi birçok üstünlüklerinin bulunmasına karşın, elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik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

Elektrokimyasal sentezin en büyük dezavantajı amaç kısmında da belirtildiği gibi elde edilen polimerin çözünürlük problemidir. Gürsel Sönmez ve çalışma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, sentezlenen monomerin yapısında uzun alkil zincirlerinin bulunmasından ötürü, elektropolimerizasyon sonucunda çözünebilir bir polimer elde edilmiştir. Elde edilen polimerin kimyasal yapısı ve çözüldüğüne dair fotoğraf aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.1.a).



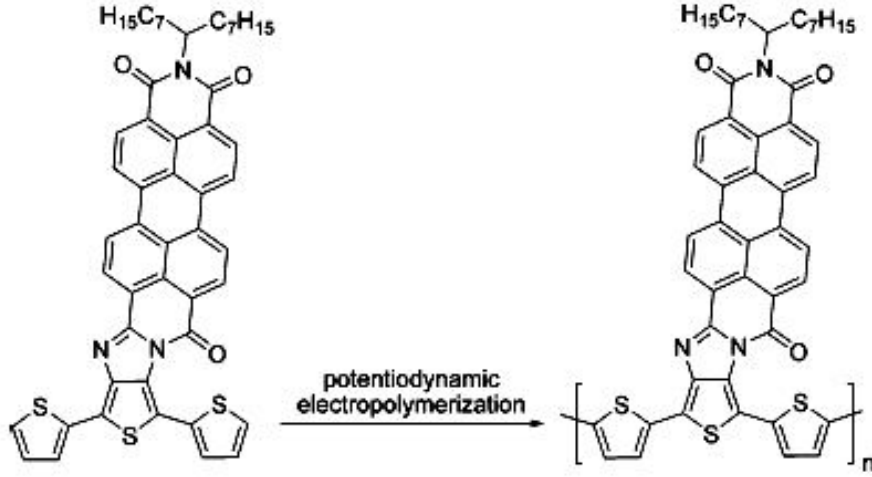
(2.1)

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.)

Bauerle ve çalışma grubunun yaptığı bir başka çalışmada tertiyofen donör ana zincirine, perilendimit molekülü konjuge olarak bağlanmış ve elektropolimerizasyon ile dar bant boşluğuna sahip polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. İlgili literatürde elde edilen polimerin elektrokimyasal ve optik özelliği incelenmesine rağmen elektrokromik özelliği incelenmemiştir (Blanco ve ark., 2007).

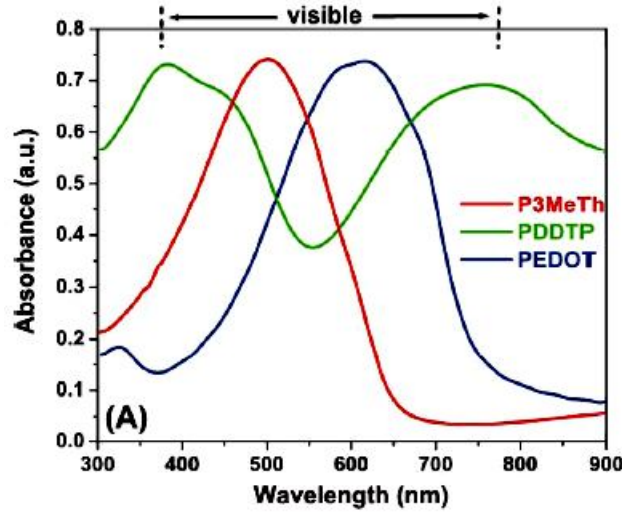
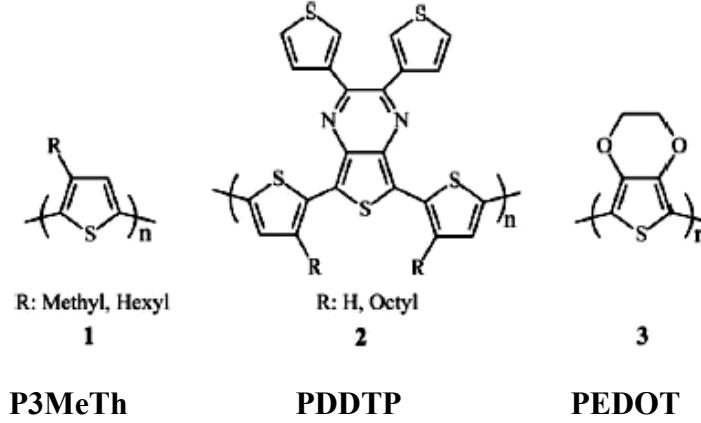


(2.3.)

Elektrokimyasal yolla sentezlenen polimerlerin en bilinen uygulama alanlarından biri elektrokromik malzemelerdir. Polimerik elektrokromiklerin ticarileşebilmesi için en önemli adım, temel renk skalasının üçüncü ayağı olan yeşil renkli polimerin sentezlenmesi ile atılmıştır. Bu üç rengin bulunmasıyla (RGB) polimerik elektrokromiklerle ilgili yapılan çalışmalar kolaylaşmıştır. Daha önceden bazı polimerlerin nötral basamaklarında kırmızı ve mavi renk yakalanmış olmasına rağmen, son zamanlara kadar iletken polimerlerde, yeşil renge hiç rastlanılmamıştır. Çünkü görünür bölgede yeşil renge ait absorpsiyonun gözlenebilmesi çok güçtür. 2004 yılında Gürsel Sönmez ve çalışma arkadaşları tarafından ilk nötral yeşil renkli konjuge polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri açıklanmıştır (Sönmez ve ark., 2004). Bu polimerin potansiyel basamaklarında 10.000 kez dönmesinden sonra dahi aşırı kararlı olduğu anlaşılmış ve böylece polimerik elektrokromiklerde üç ayaklı (RGB) renk skalası tamamlanmıştır. Konjuge polimer zincirinin modifikasyonu ile birçok farklı renkte polimer elde edilebilir ki bunu Reynolds ve grubu çok başarılı bir şekilde uygulamaktadır (Sapp ve ark., 1998; Kumar ve ark., 1998). Farklı polimerler kullanılarak onların nötral, ara ve uyarılmış basamaklarına ait pek çok renk üretilebilir (multi-elektrokromik malzemeler) (Thompson ve ark., 2000).

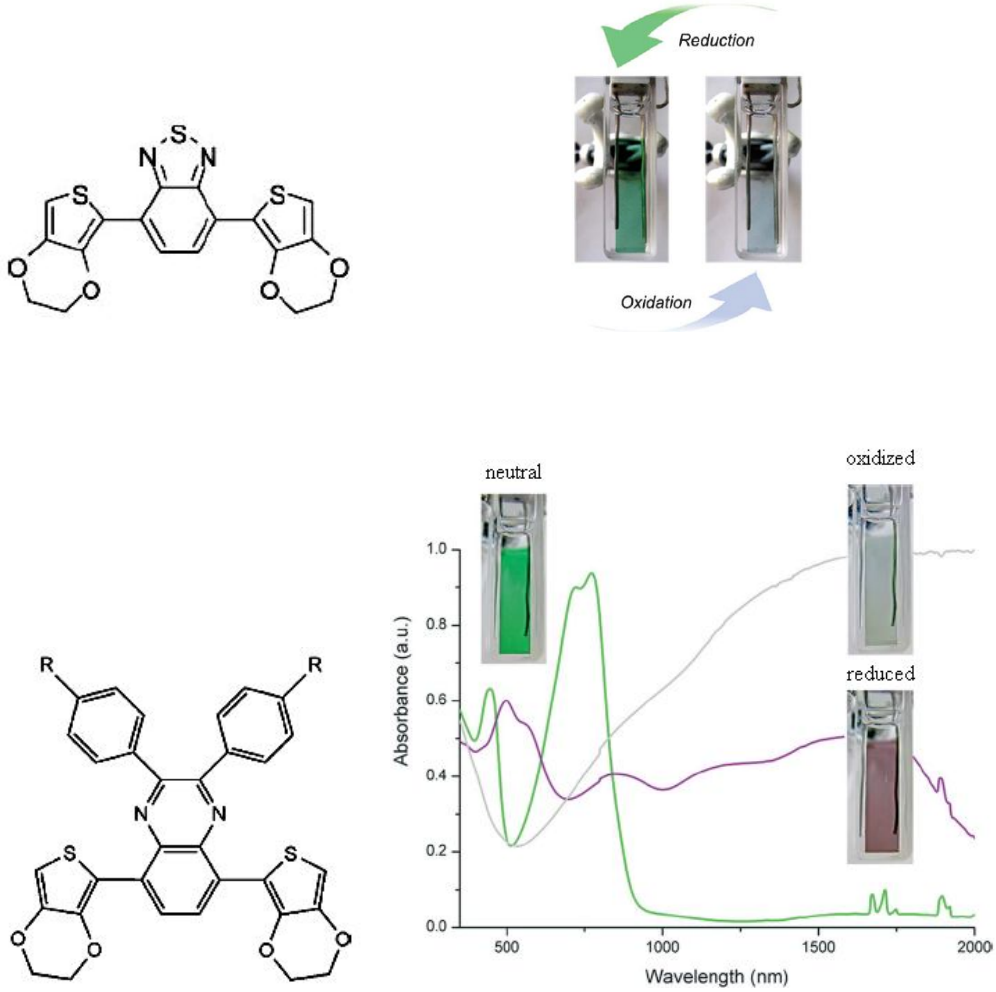
Gürsel Sönmez' in 2005 yılında yayınladığı makalede, sentezlenen 2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiyenol[3,4-b]pirazin (DDTP) monomeri iki kromofora sahiptir. DDTP'nin elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile tertiyofen birimi nötral basamakta yeşil ışık yayınlamış ve yükseltgenme başamağında yeşil ışığı geçirmiştir. DDTP' nin dioktil ile süstitüsüyonu 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. 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 tamamlamaktadır (Sonmez, 2005).



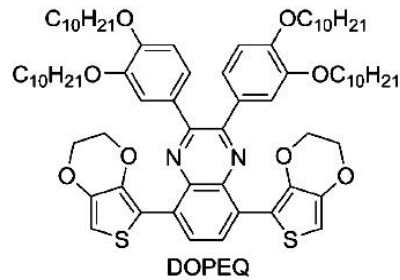
(2.4.)

Toppare, EDOT içeren donör-akseptör tipi yapılarla, Gürsel Sönmez'in sentezlediği moleküllere göre, çok daha iyi verime sahip yeşil renkli polimerler sentezlemiş ve bu çalışmaları sonucunda literatürdeki önemli dergilerde kapak makaleler yayımlamıştır (Toppare ve ark., 2007; Toppare ve ark., 2008). Elde edilen yeşil renkteki polimerlerin yapıları 2.5' de görülmektedir.



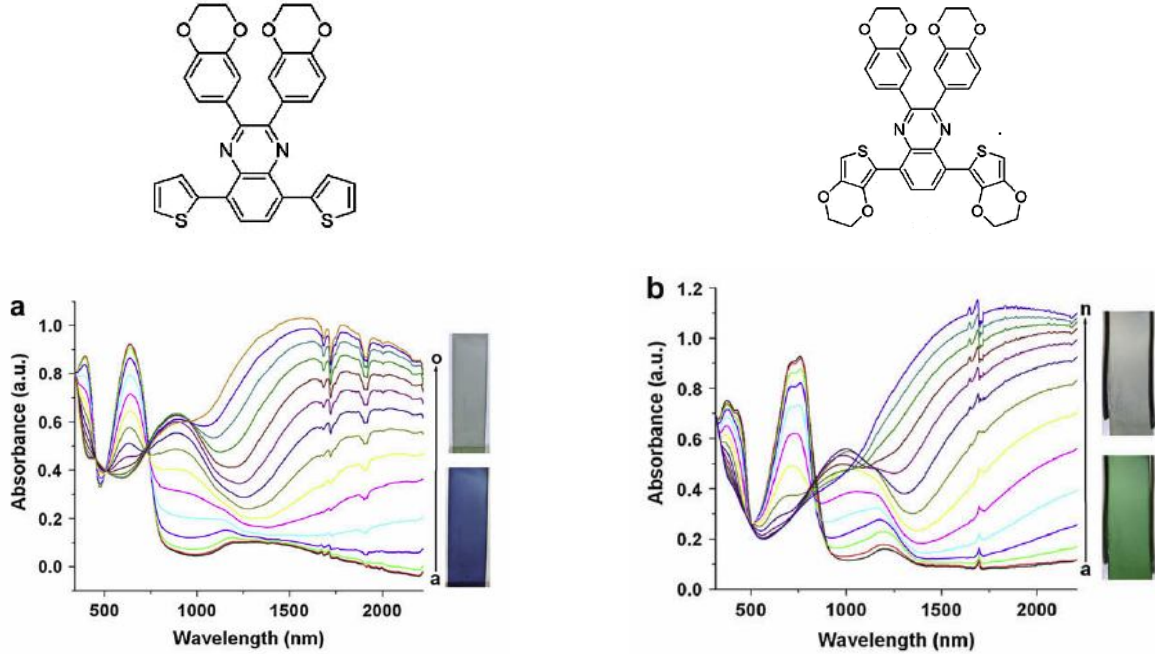
(2.5)

Toppare ve çalışma grubu, bir başka çalışmada çözünebilir türde uzun alkil zincirli donör-akseptör tipi elektrokromik polimer sentezini gerçekleştirmişlerdir. Nötral basamakta yeşil renkte olan polimer filmin yükseltgendiğinde tamamıyla geçirgen olduğu ve RGB elektrokromik malzemelerin ticarileşebilmesi için, elde edilen bileşiğin büyük bir adım olduğundan bahsedilmiştir (Bulut ve ark., 2010).



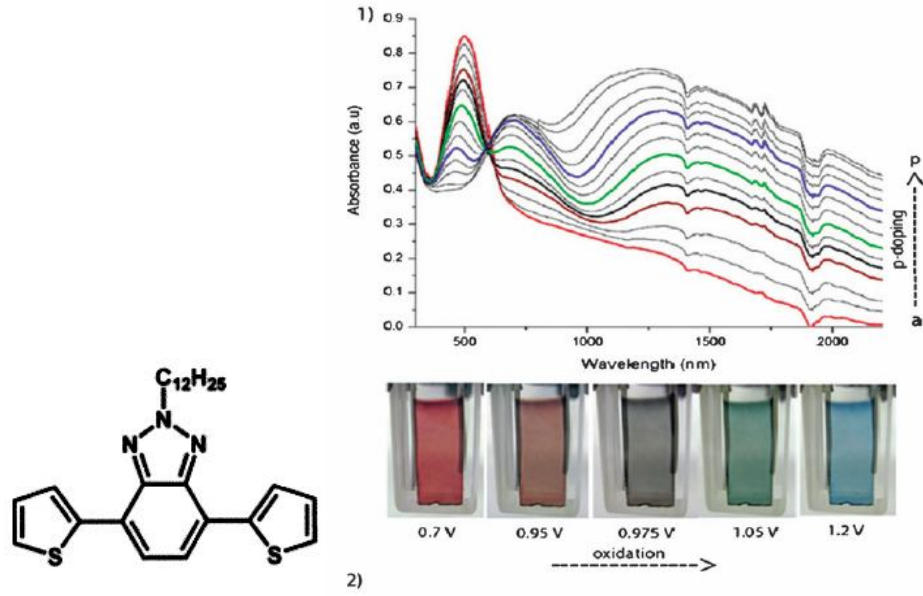
(2.6)

Toppare ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada quinoksalin merkezli iki farklı elektroaktif monomer sentezlenmiş ve ana zincirdeki donör grupların değiştirilmesi ile rengin değişimi incelenmiştir. Tiyofen grubu bağlandığında polimerizasyon sonucunda nötral formda mavi renkli film elde edilirken, EDOT grubu bağlandığında ise nötral basamakta mavi renkte film elde edilmiştir (Tarkuc ve ark., 2009).



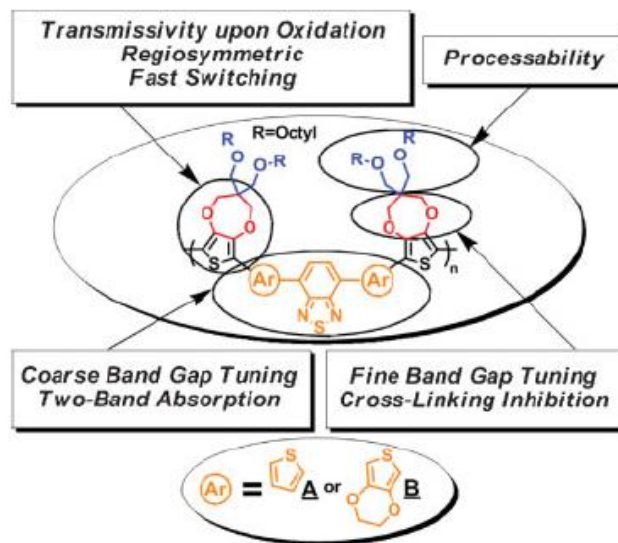
(2.7)

Toppare ve çalışma grubu, benzotriazol akseptör yapı kullanılarak elektroaktif monomer sentezi yapmışlardır. Nötral basamakta kırmızı olan polimerin rengi yükseltgenme ile önce yeşile, sonra maviye dönüşmüş ve üç temel renk gözlenebilmiştir. Aynı zamanda uzun alkil zincirlerine sahip olan polimer, çözünür bir şekilde sentezlenmiş ve güneş pilleri ve OLED'ler için de kullanılabilirliği, konusundaki verilerle desteklenmiştir (Balan ve ark., 2009).



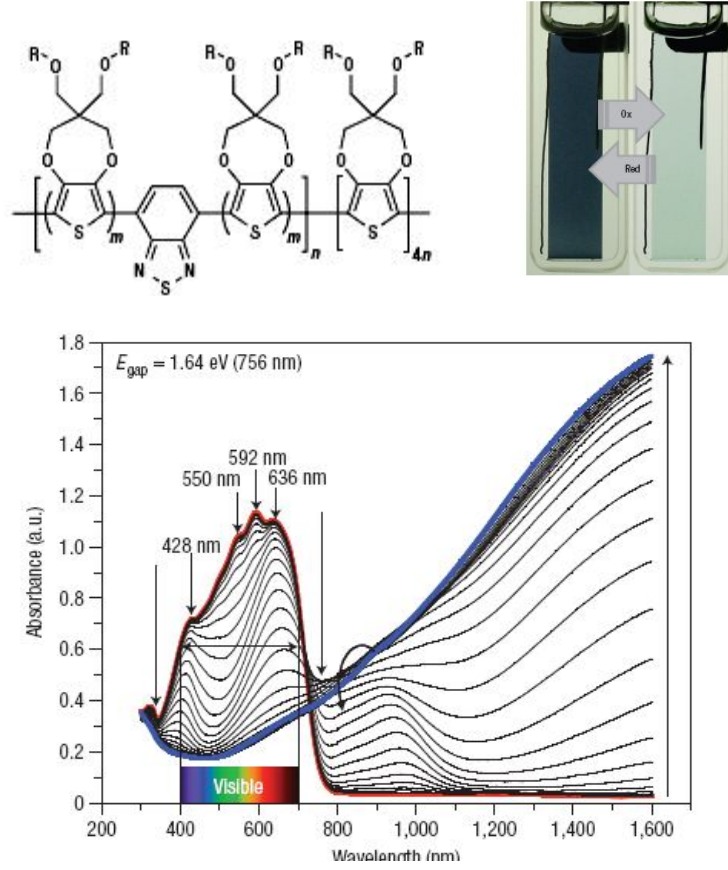
(2.8)

Reynolds ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, kimyasal olarak polimerleşebilecek türde yeşil renkli pentamer sentezlenmiş ve spreyle kaplama yöntemiyle ITO/cam yüzeyine kaplanarak elektrokromik özelliği incelenmiştir. Sentezlenen pentamerden hazırlanan yeşil renkli filmin, oksidasyon sırasında renksiz olduğu, oldukça hızlı renk değişim zamanına sahip olduğu, yapısındaki uzun alkil zincirlerinden dolayı çözünür ve dolayısıyla işlenebilir olduğu, yapısındaki donör ve akseptör gruplardan dolayı iki ayrı absorpsiyon bandının bulunduğu ve band boşluğunun kolaylıkla ayarlanabildiği sonuçlarına varılmıştır (Beaujuge ve ark., 2008).



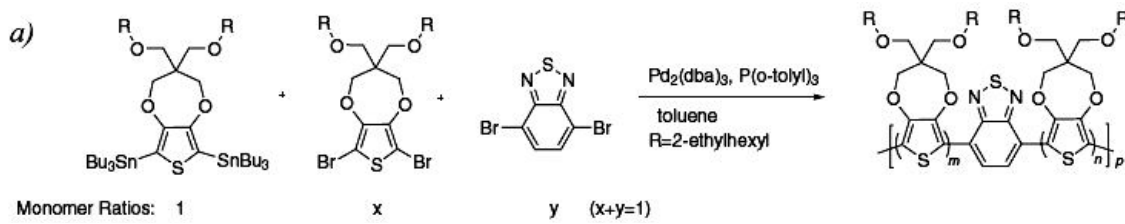
(2.9)

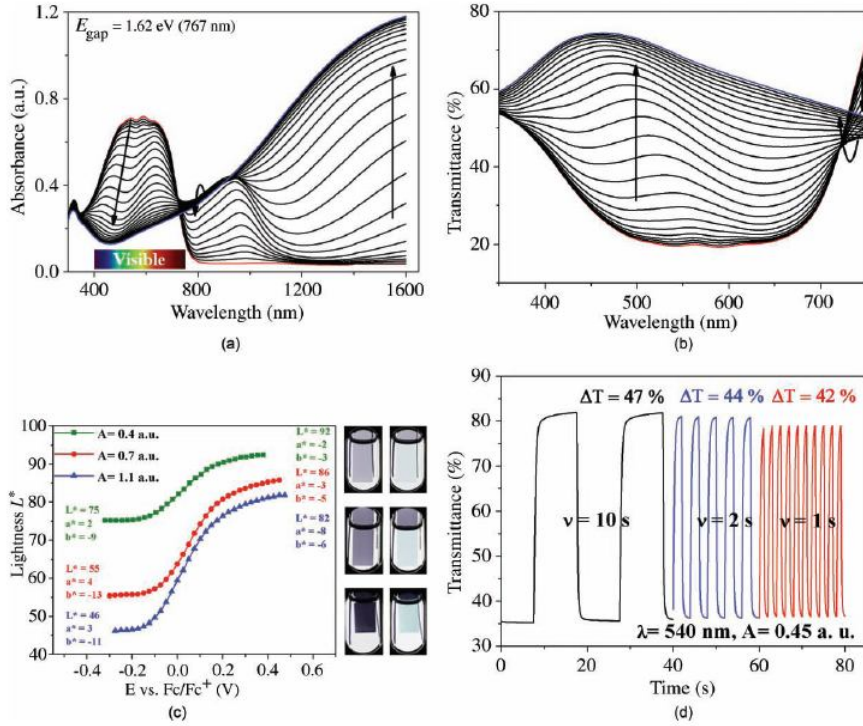
Reynolds ve çalışma grubu tarafından “Nature Materials” dergisinde yayınlanmış bir çalışmada ilk kez nötral basamakta siyah renkli film elde edilmiş ve ilgili filmin yükseltgenmeye bağlı olarak tamamen geçirgen hale geldiği saptanmıştır (Reynolds ve ark., 2008).



(2.7)

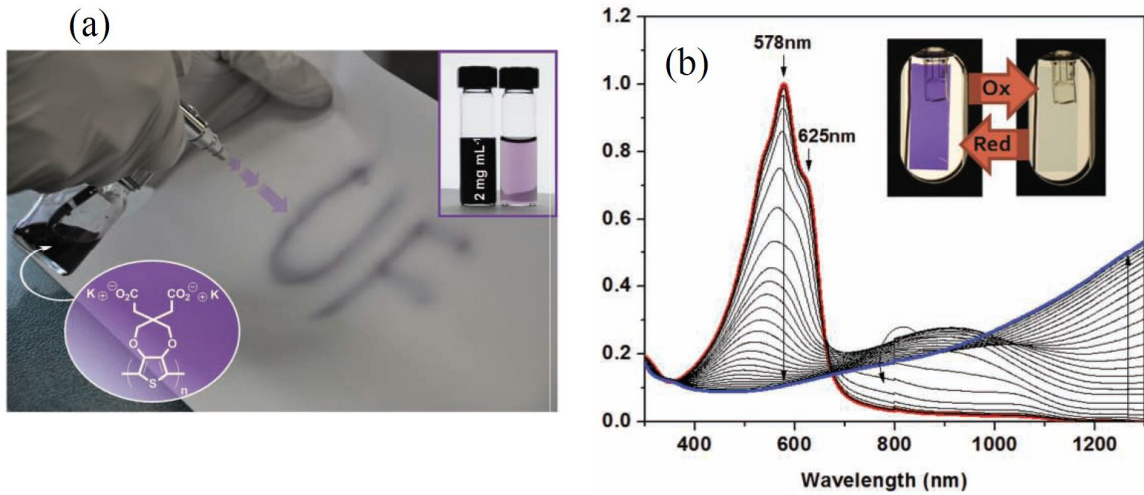
Reynolds ve çalışma grubu sonraki çalışmasında donör-akseptör moleküller üzerinde yapılan bazı modifikasyonlar sonucunda siyah ve şeffaf geçiş arasındaki kontrast farkını oldukça arttırmışlardır (Shi ve ark.,2010).





(2.8)

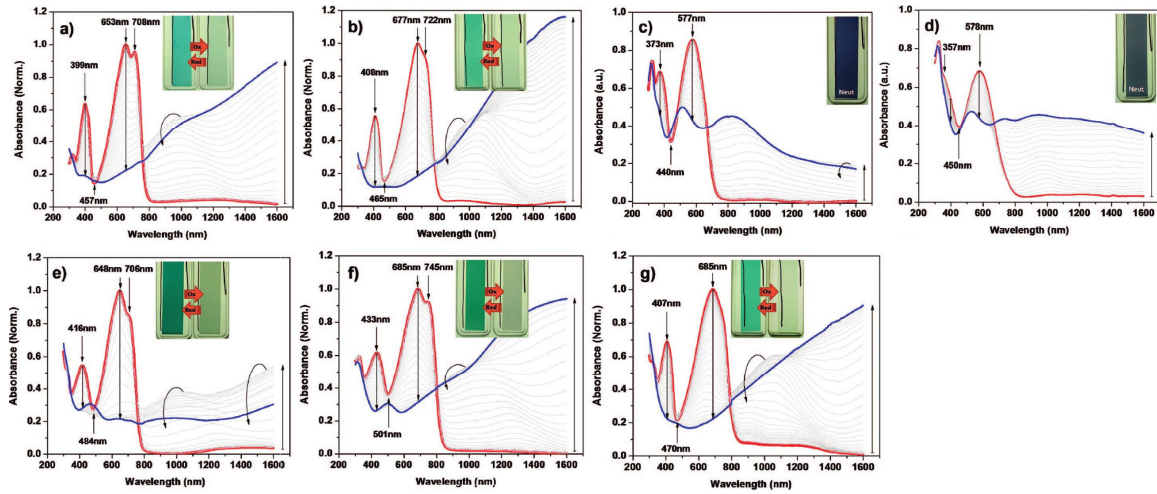
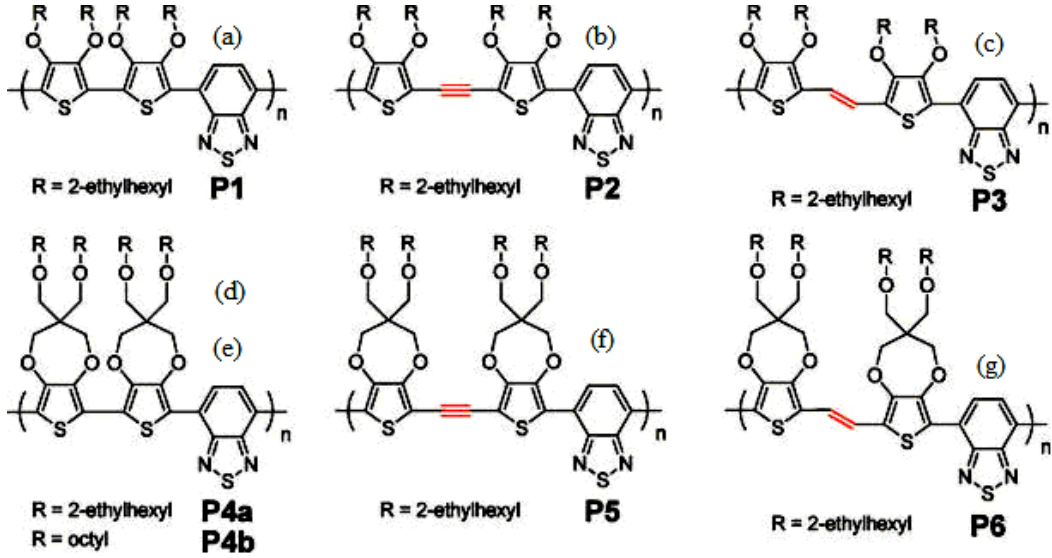
Reynolds ve çalışma grubu, 3,4-propilendioksitiyofen (ProDOT) yapısının yan grubunun fonksiyonlandırılması sonucunda suda çözünebilir polimer elde etmişlerdir. Yapılan spektroeletrokimyasal çalışma sonucunda polimerin elektrokromik değişim sırasında çok yüksek bir kontrast oranına sahip olduğu tespit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



(2.9)

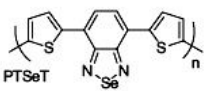
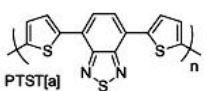
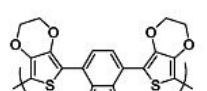
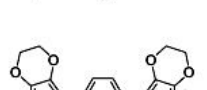
Reynolds ve çalışma grubu konjuge donör ve akseptör birimler arasındaki bağlanmanın türüne ve alkil-yan zincirin uzunluğuna bağlı olarak temel haldeki renk değişimini ve

elektrokromik davranışını incelemişler ve yararlı sonuçlar elde etmişlerdir (Beaujuge ve ark, 2009).



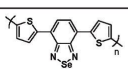


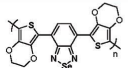


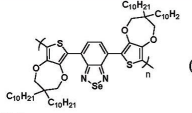


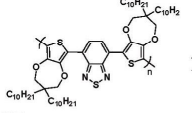


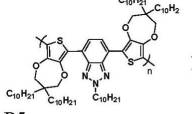


(2.10)

Cihaner ve Algı tarafından yapılan çalışmada ana zincirde benzoselenenodiazol akseptör, tiyofen veya EDOT donör kullanılarak donör-akseptör tipi elektrokromik polimerlerin sentezi yapılmış ve benzotiyodiazol akseptör ile sentezlenen elektrokromik malzemelerle kıyaslaması yapılmıştır (Cihaner ve Algı, 2008a).

Polymers	$E_{m,a}^{ox}$ [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

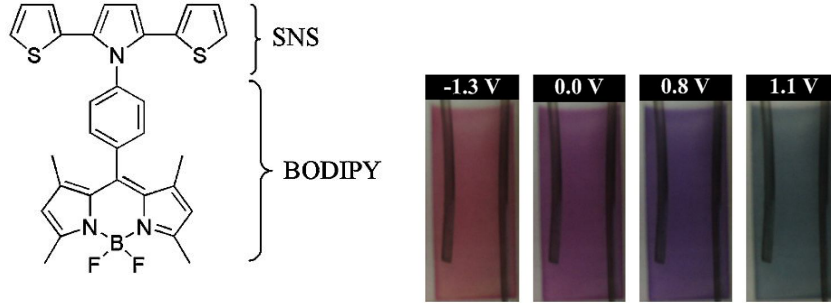
(2.11)

Cihaner ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada polimer ana zincirindeki konjuge donör ve akseptör birimlerin değişimine bağlı olarak temel haldeki renk değişimi ve elektrokromik performans üzerindeki etkileri, incelenerek yararlı sonuçlar elde edilmiştir. (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	-	-		

(2.12)

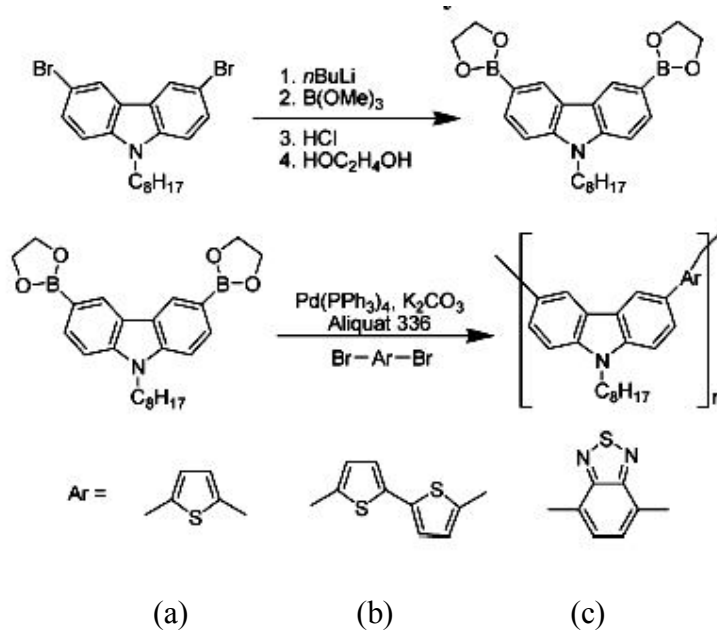
Cihaner ve Algı tarafından yapılan bir başka çalışmada ana zincirde 2,5-bis-2-tiyenil-1H-pirol (SNS)-donör ve yan grupta 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-sindasen (BODIPY)-akseptör içeren yapı sentezlenmiş, elektropolimerizasyon ile ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin indirgenme ve yükseltgenme sırasında çok dar bir potansiyel aralığında farklı renklere dönüştüğü saptanmıştır (Cihaner ve Algı, 2008b).

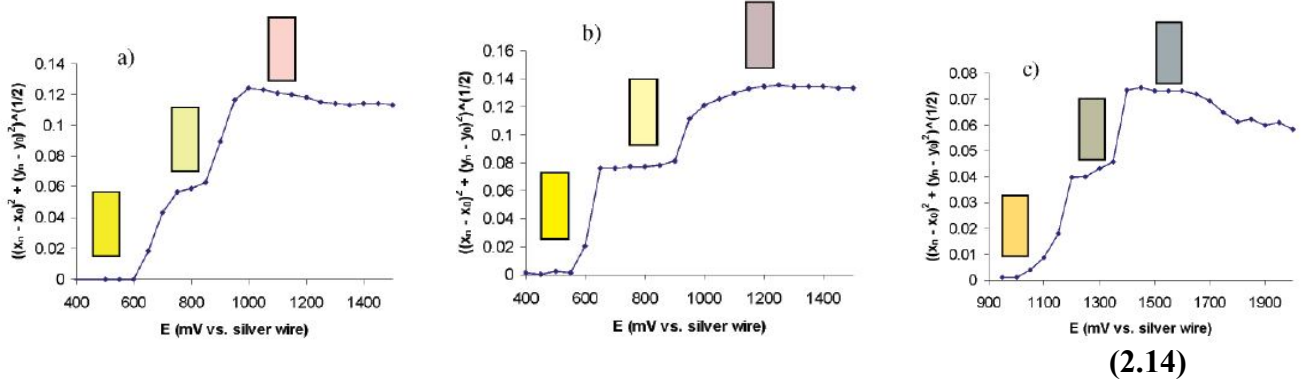


(2.13)

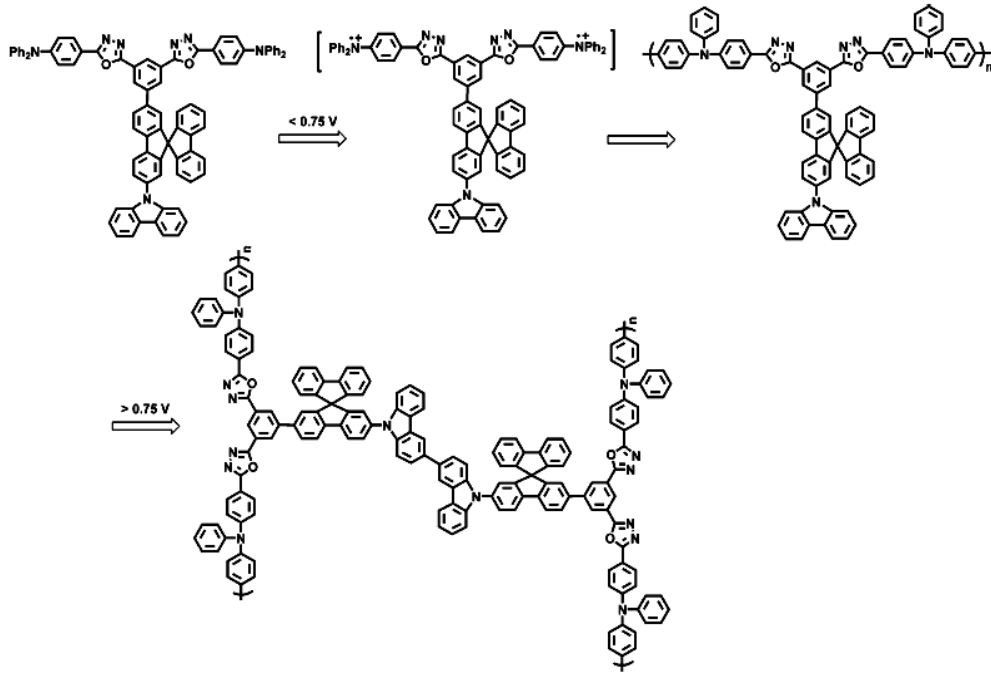
Karbazol içeren yapıların elektrokromik özellikleri ile ilgili literatür oldukça zayıf olup yapılan çalışmaların tamamına yakını aşağıda özetlenmiştir.

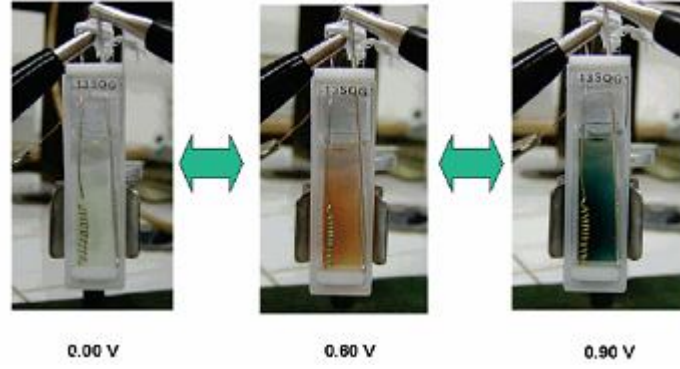
Reynolds ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ana zincirinde karbazol bulunduran bir dizi polimer sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen moleküller ve elde edilen renkler aşağıda gösterilmiştir (Reynolds ve Witker, 2005).





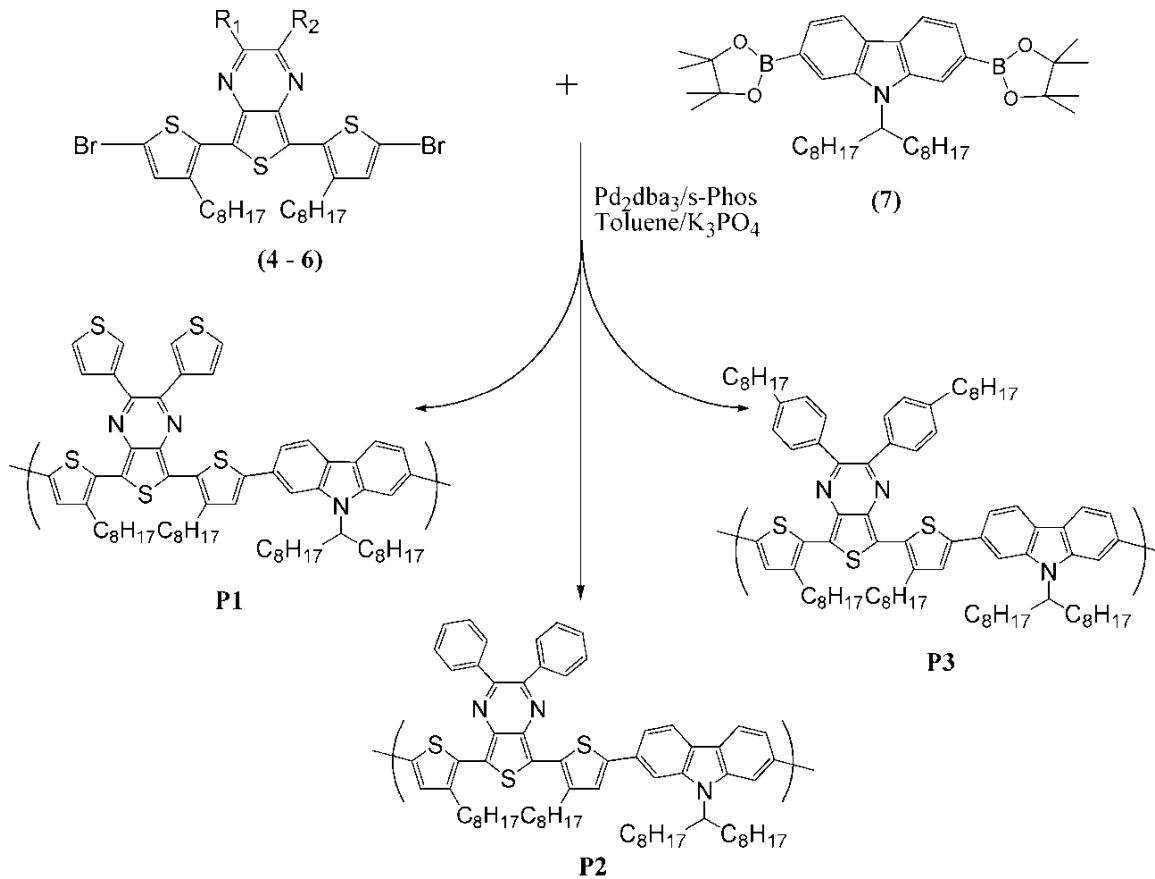
Natera ve çalışma grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada yapısında iki farklı polimerleşebilecek uç bulunduran (karbazol ve difenilamin) ve aynı zamanda donör-akseptör tipi bir monomer sentezlenmiştir. Yapıdaki iki farklı ucun farklı potansiyelerde yükseltgenmesinden faydalanarak farklı potansiyelerde voltaj uygulanması sonucunda bir monomerden iki farklı renkte polimer film elde edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda bu iki filmin renklerinin farklı olduğu gibi spektro-elektrokimyasal davranışlarının da farklı olduğu saptanmıştır (Natera ve ark., 2007).

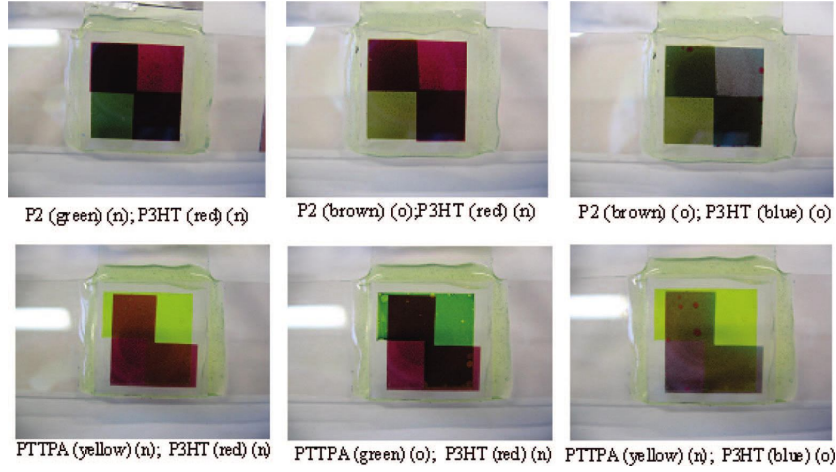




(2.15)

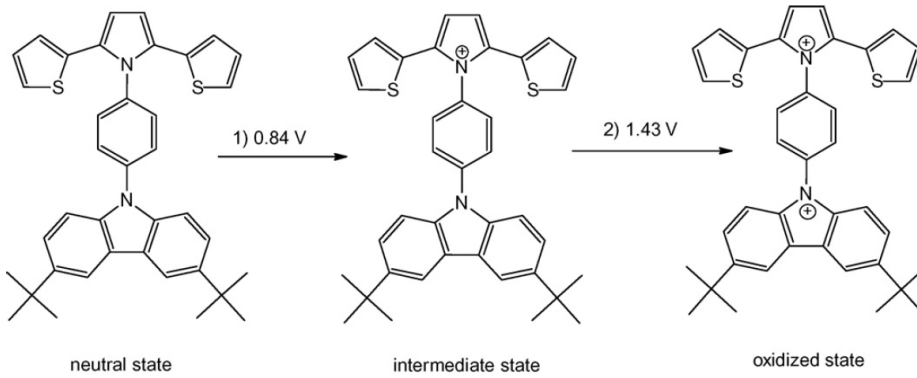
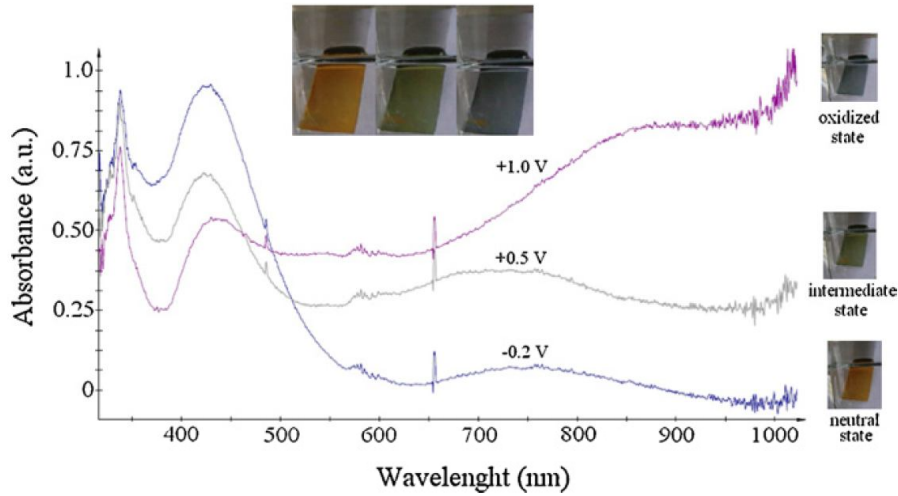
Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör yapıda konjuge polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin temel haldeki yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere dönüşümü askeri kamuflaj malzemesi olarak rahatlıkla kullanılacaklarını göstermiştir (Beaupre ve ark., 2009).





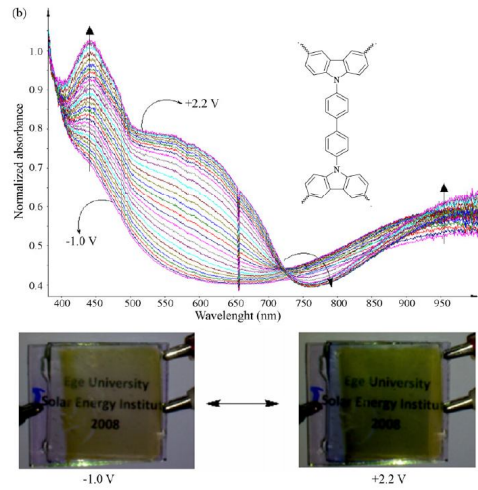
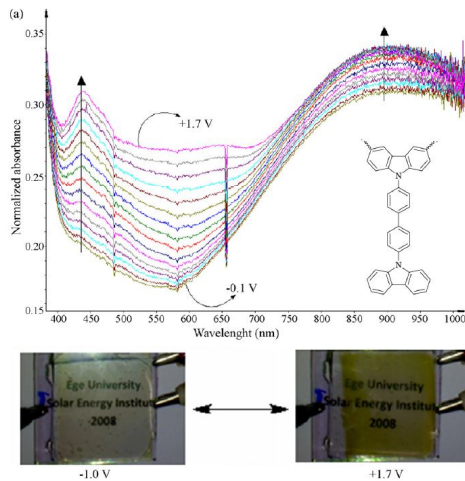
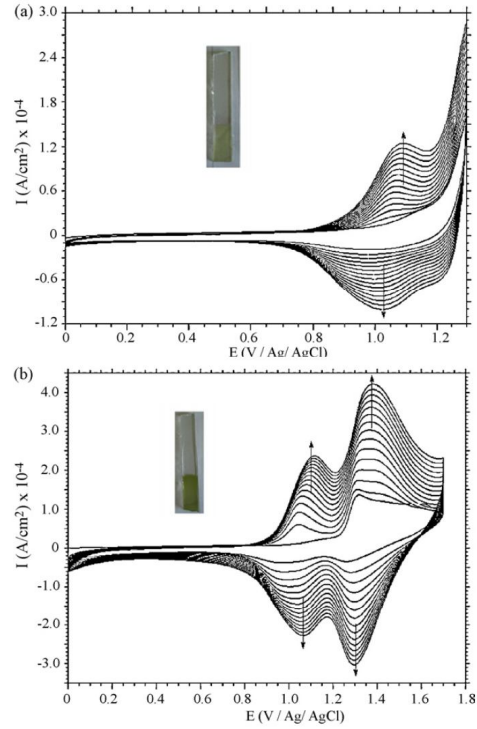
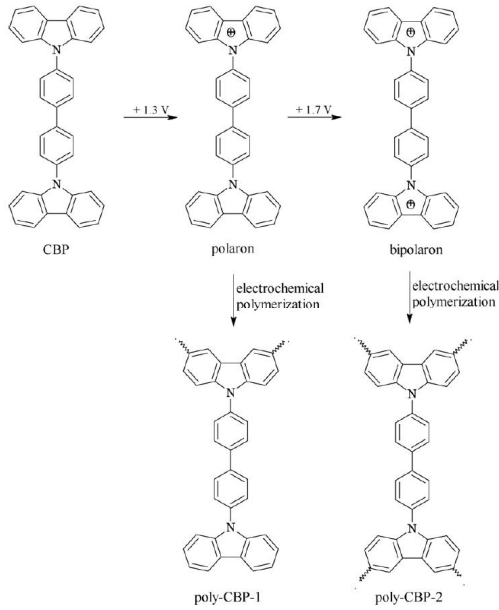
(2.16)

Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada tiyofen-pirol-tiyofen türü molekülün yan zincirine ikinci bir elektroaktif grup olan tertbütıl-karbazol grubunun süstitüsüonu sonucunda, turuncu-yeşil-mavi arasında renk değıştirebilen multi-elektrokromik özellikteki polimer elde etmişlerdir (Koyuncu ve ark., 2009a).



(2.17)

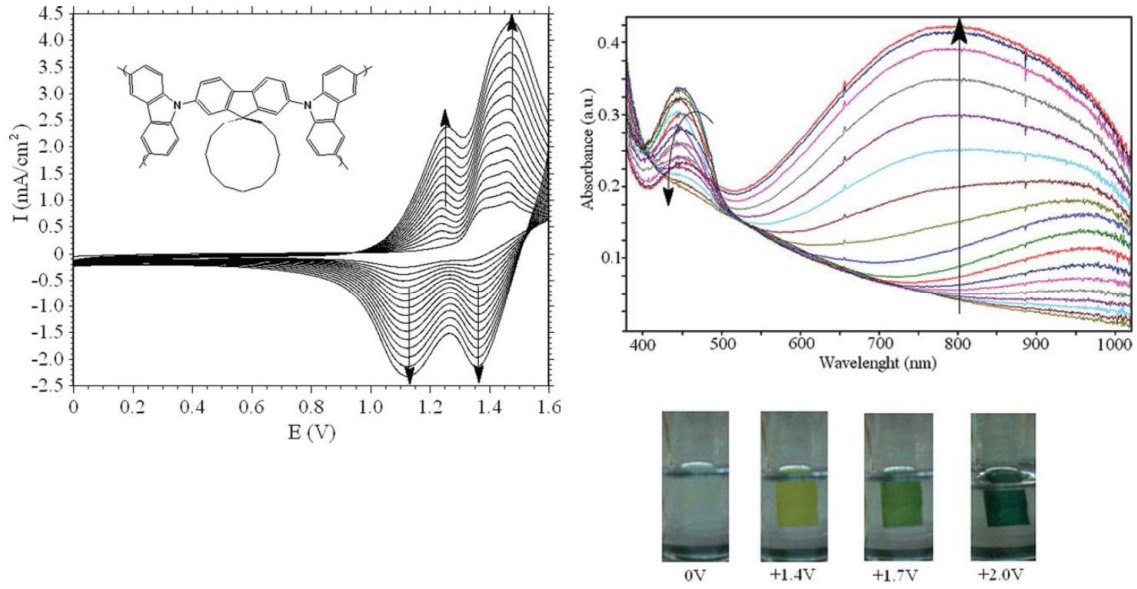
Koyuncu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada bifenil köprülü bikarbazol türevi sentezlenmiş ve elektrokimyasal yolla ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Yapının iki basamakta yükseltgenmesinden dolayı farklı potansiyellerde tarandığında iki farklı ürün elde edilmiş ve elde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



(2.18)

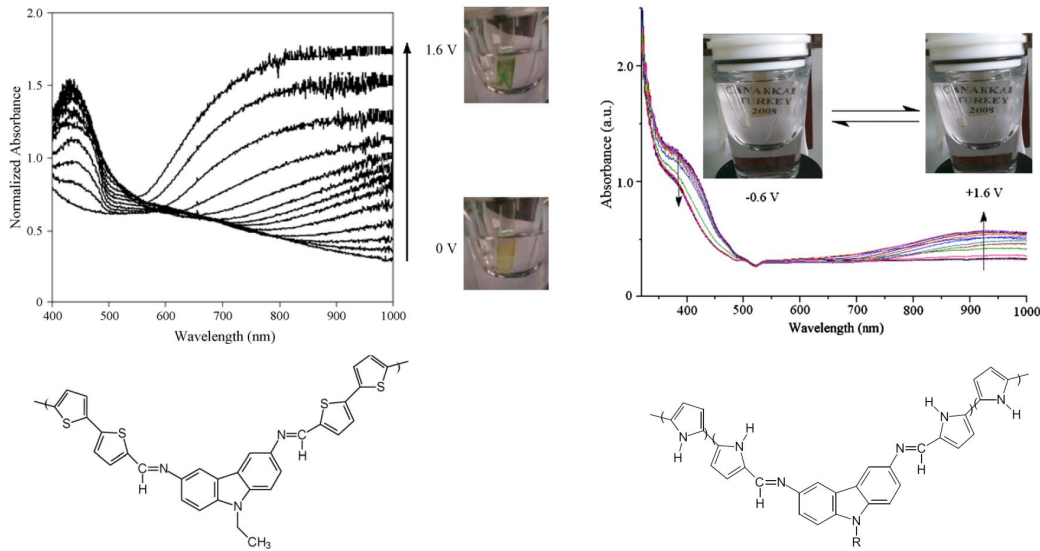
Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada bikarbazol yapısına ikinci bir elektroaktif grup olan floren köprü grubunun eklenmesi ve spiro alkil grubu ile

fonksiyonlandırılması sonucunda, şeffaf formda elde edilen polimerin, uygulanan pozitif potansiyele bağlı olarak yeşilin birçok tonunu gösterdiği ve kontrast değişiminin oldukça arttığı saptanmıştır (Usluer ve ark., 2011) .



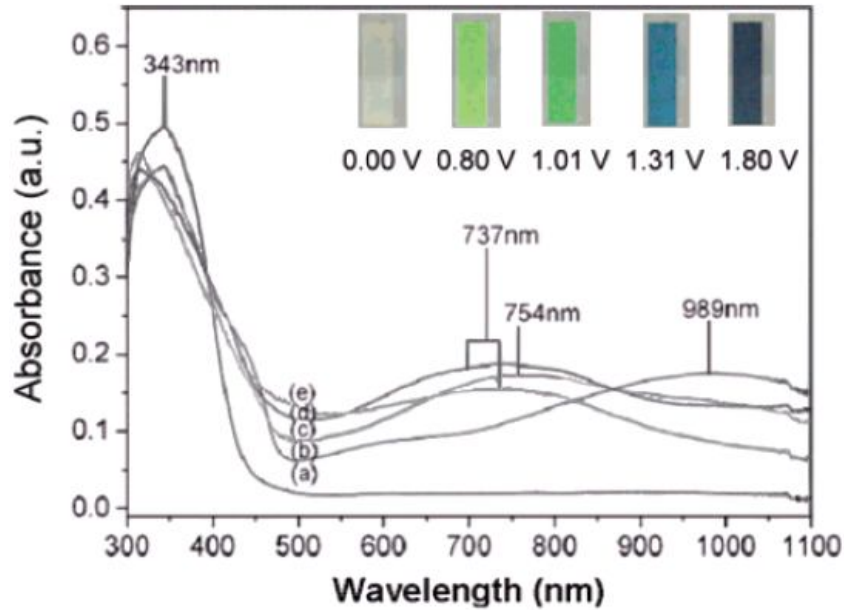
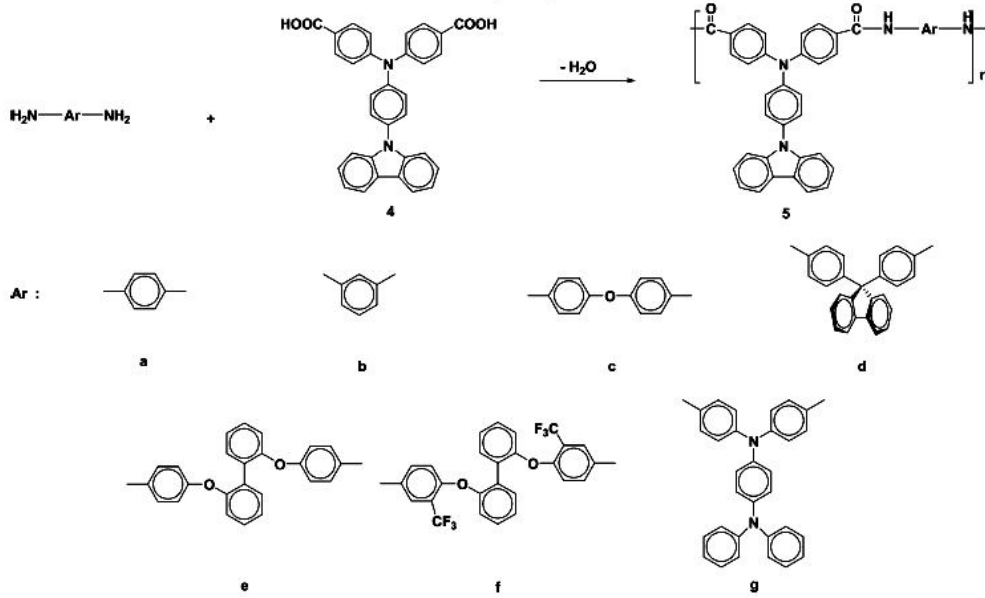
(2.19)

Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları iki ayrı 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 saptanmıştır (Koyuncu ve ark., 2009c ve İş ve ark., 2010)



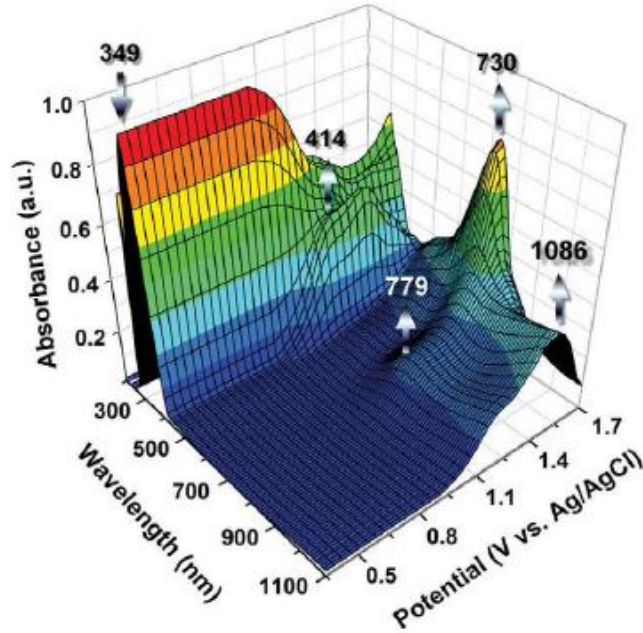
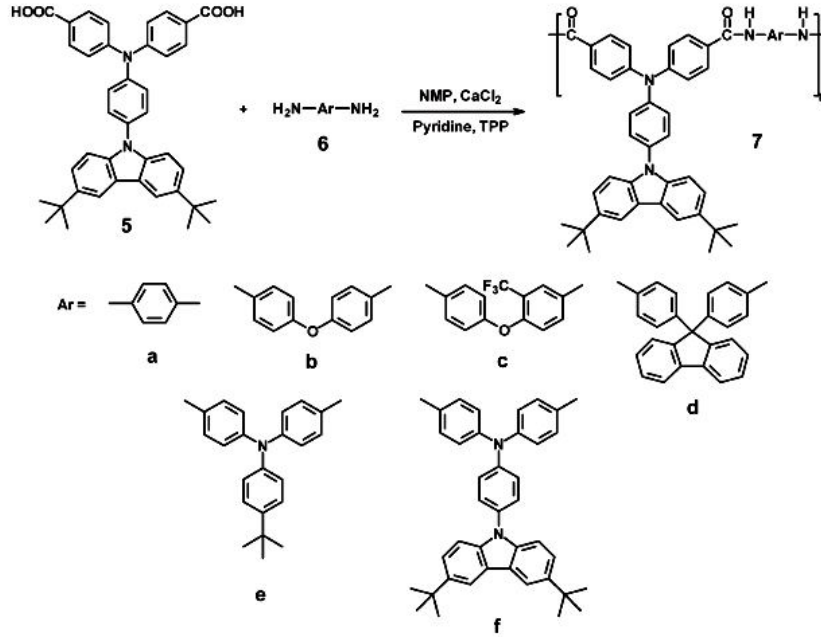
(2.20)

Hsiao ve çalışma arkadaşları, yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poliamitler sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin yapısında iki veya daha fazla elektroaktif grup bulunmasından dolayı farklı yükseltgenme basamaklarına sahip oldukları ve buna bağlı olarak da multielektrokromik özellik gösterdikleri saptanmıştır (Liou ve ark., 2006)



(2.21)

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



(2.22)

Özetle, literatür araştırmaları sonucunda, ana zincirde konjuge pozisyonda donör-akseptör birimler içeren polimerler ile ilgili birçok çalışma mevcuttur (Beaujuge ve diğ, 2010b,c; Amb ve diğ, 2011). Yan grupta elektroaktif gruplar içeren, donör ve akseptör

birimlerinin birbirine konjuge pozisyonda olmadıkları polimerlerin elektrokromik davranışı ile ilgili literatürün oldukça zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu tür polimerlerin, donör ve akseptör birimlerinin bağımsız olarak hareket etmesi sonucunda, 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. Bu noktadan hareketle, bu tez çalışmasında, ana zincirde karbazol-donör içeren polimerlere, yan gruba takılan farklı akseptör birimlerin elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 3**MATERYAL ve YÖNTEM****3.1. Kullanılan Malzemeler**

Karbazol, tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAHF₆), 4,4-dinitrobifenilamin, aktif karbon, üre ((NH₂)₂CO), sodyumazid (NaNO₃), sodyumbikarbonat (NaHCO₃), hidrazin hidrat (N₂H₄.H₂O), bromoetan, bromohekzan, bromooktan, bromododekan Aldrich firmasından temin edilmiştir. N,N-dimetilformamit (DMF), kloroform (CHCl₃), toluen (C₆H₅CH₃), diklorometan (DCM), etanol (C₂H₅OH), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), dietileter (C₄H₁₀O), aseton (CH₃COCH₃), asetik asit (CH₃COOH), sodyum nitrit (NaNO₂), potasyum hidroksit (KOH), magnezyumsülfat (MgSO₄) Merck; 18-Crown-6, paladyum/aktif karbon (Pd/C) (10% w/w) ve Fluka Acros firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri**3.2.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)**

Perkin Elmer Spektrum-One model spektrofotometresi (ÇOMÜ) yapılan reaksiyonların takibi için kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonunda ürünlerde beklenen değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle takip edilmiştir.

3.2.2. ¹H-NMR Spektroskopisi

Bruker Avance DPX-400 model NMR (AÜ) cihazından alınan veriler sonucunda, çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler CHCl₃-d (dötero-kloroform) veya DMSO-d₆ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında 25 °C'de TMS (teterametil silan)'ın iç standart olarak kullanılması ile alınmıştır.

3.2.3. Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-vis)

Specord S600 model UV-vis spektrofotometresi (ÇOMÜ), sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiği ve bu geçişlere bağlı olarak optik band boşluğunun (E_g'²) belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak kloroform (CHCl₃) veya DMF kullanılmıştır.

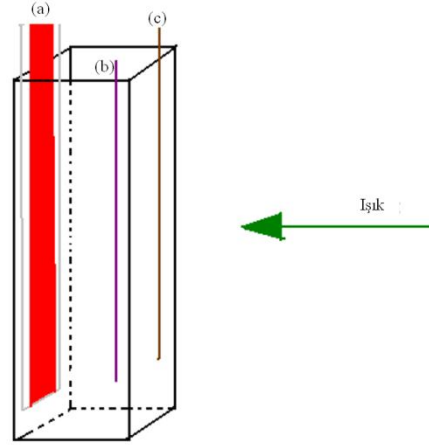
3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

Biologic SP 50 model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) (ÇOMÜ) moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Bu analizler sonucu elde edilen veriler kullanılarak sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) ve buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak asetonitril, kloroform/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük durumuna göre sadece kloroformda çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Ölçüm aralığı en geniş çözücü olmasından dolayı sentezlenen moleküller çözüldükleri takdirde asetonitril ilk tercih edilen çözücü olmuştur. Her ölçümden önce destek elektrolit argon ile doyurulmuştur. Voltametik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.

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

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

Spektroelektrokimyasal hücre, UV-Vis absorpsiyon kuveti (kuvarts) içerisine çalışma elektrotu olarak üzerine elektropolimerizasyon yoluyla iletken polimer kaplanmış İTO cam film, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Hücrede destek elektrolit olarak, asetonitril’de çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyostata bağlanan hücre UV-Vis spektrofotometresinin ışık yoluna yerleştirilmiştir (Şekil 3.1).



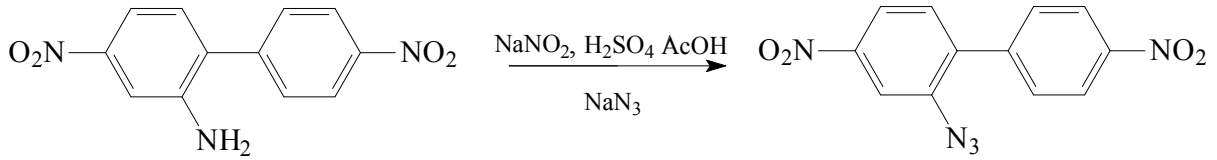
Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal hücre (a) iletken polimer kaplı İTO/cam çalışma elektrotu (b) gümüş tel referans elektrot (c) platin tel yardımcı elektrot.

3.3. Donör-Akseptör yapıda elektroaktif monomerlerin sentezi ve polimerizasyonu

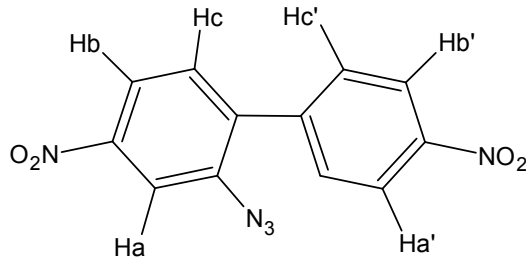
Yapılan literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında farklı iki farklı tür donör grup içeren polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu polimerlere farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin etkisi incelenmiştir. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil (D1) (Morin ve Leclerc, 2001), 2,7-dinitro-9H-karbazol (D2) (Morin ve Leclerc, 2001), 2,7-diamino-9H-karbazol (D3) (Morin ve Leclerc, 2001) literatürde daha önceden sentezlenmiş moleküller olup, diğer tüm moleküllerin sentezi ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sentetik prosedürler ve moleküllerin karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3.3.1. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil' in Sentezi (D1)

2 g (0,0036 mol) 4,4'-dinitrobifenil-2-amin, 50 mL asetik asit ve 10 mL H₂SO₄ karışımında çözüldü ve karışıma 1,33 g (19 mmol) NaNO₂ eklendi. Karışım 5-10 °C' de 2 saat karıştırıldıktan sonra ortama 1,25 g üre, 125 mL buzlu su ve 1,25 g aktif karbon eklendi. Karışım 20 dakika daha karıştırıldı ve buz banyosu içinde süzüldü. Süzüntüye, 1,25 g sodyum azidin 25 mL sudaki çözeltisi damla damla eklendi. Son çözelti 0°C' de 1 saat ve sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışım 125 mL NaHCO₃ çözeltisi ile nötrleştirildi ve etil asetat ile 3 kez ekstrakte edilerek, en son etanolden kristallendirilen sarı renkli ürün kurutularak saklandı (1.64g; Verim: %82).

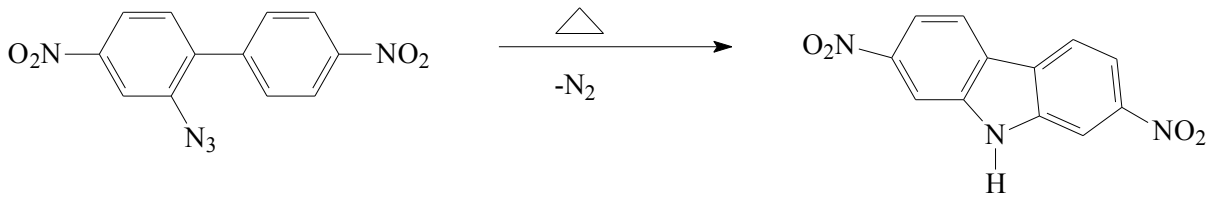


FT-IR (cm^{-1}): 3099, 2922 (C–H aromatik); 2125 ($-\text{N}_3$); 1597 (C=C aromatik); 1508, 1344 ($-\text{NO}_2$)
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 8.31, 8.29, (d, 2H, Ar- H_e, H_b); 8.15, (s, 1H, Ar- H_a); 8.11, (d, 1H, Ar- H_g); 7.82, 7.80 (d, 2H, Ar, H_c-H_d); 7.72 (d, 1H, Ar- H_f)

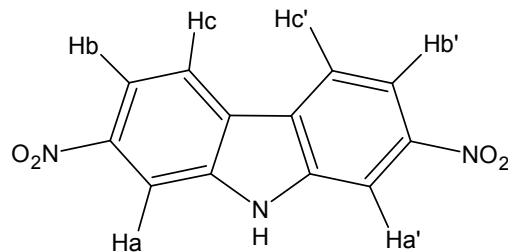


3.3.2. 2,7-dinitro-9H-karbazol' ün Sentezi (D2)

Bu sentez için öncelikle kullanılan kerosen, H_2SO_4 ile ekstrakte edilerek sarı renginin aside geçmesi sağlandı ve renksiz hale gelen kerosen kaynatılmaya kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. Ardından 2-azido-4,4'-dinitrobifenil (1,64 g, 5 mmol) kerosen içine yavaş yavaş eklenerek 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulduktan sonra çöken açık kahverengi ürün önce petrol eteri ve sonra da etanolden kristallendirildi (1,47 g; Verim: %89).

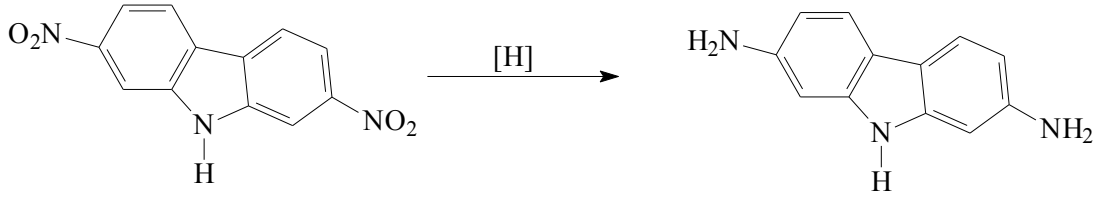


FT-IR (cm^{-1}): 3338 (N-H); 3106, 3022 (C-H aromatik); 1580 (C=C aromatik); 1514, 1340 ($-\text{NO}_2$).
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 12.06, (s, 1H, N-H); 8.31 (d, 2H, Ar- $H_{bb'}$); 8.29 (s, 2H, $H_{cc'}$); 7.95, (d, 2H, Ar- $H_{aa'}$).

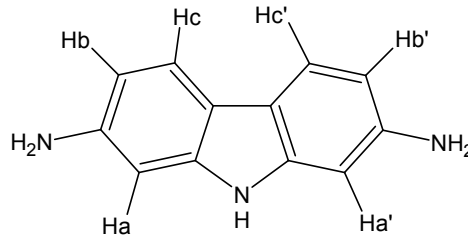


3.3.3. 2,7, diamino-9H-karbazol' ün Sentezi (D3)

2,7-dinitro-9H-karbazol (1,49g, 1,8 mmol) 100 mL etanol içinde çözülerek inert Ar atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynamaya başlayınca, katalizör olarak 0,02 g Pd/C eklendi ve bir damlatma hunisi yardımıyla ortama damla damla hidrazin hidrat ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca devam etti. Sonra balon oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çöken beyaz renkli ürün kurutularak saklandı (0,91 g; Verim: %61).

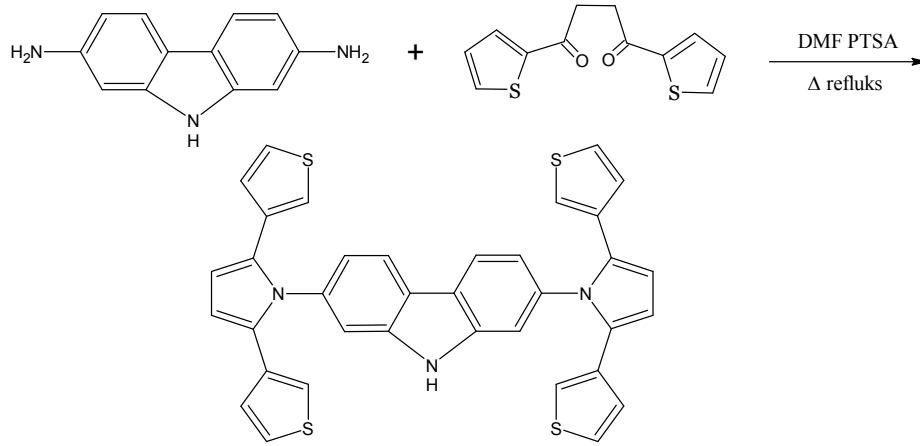


FT-IR (cm^{-1}): 3481, 3382, 3225 (N-H, -NH₂), 2922, 2852 (C-H aromatik); 1601 (N-H eğilme); 1499, 1462 (C=C aromatik), 1316 (C=C gerilme); ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 10.26, (s, 1H, N-H) ; 7.44 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 6.50 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 6.36, (dd, 2H, Ar-H_{bb}); 4.88, (br, 4H, Ar-NH₂).

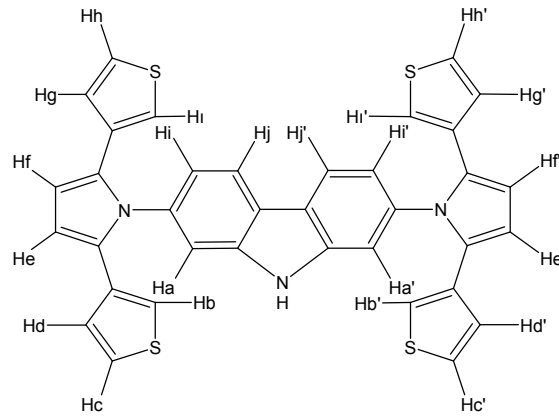


3.3.4 2,7-bis(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9H-karbazol' ün Sentezi (D4)

İki boyunlu balona 2,7- diaminokarbazol (0,5 gr., 2,5mmol.) tartılarak ilave edildi. Ardından tiyofendiketon (0,575 gr., 1mmol.), 50ml. Toluene ve 25 ml. DMF karışımından ilave edildi. Karışım kaynamaya başlayınca bir spatül ucu p- toluene sülfonik asit ilave edildi. Reaksiyon 3 gün boyunca 140 °C ' de yağ banyosunda devam etti. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Ürün soğuduktan sonra, etanol içine dökülerek çöktürüldü ve ardından süzüldü (0.39 gr. , %78 verim).

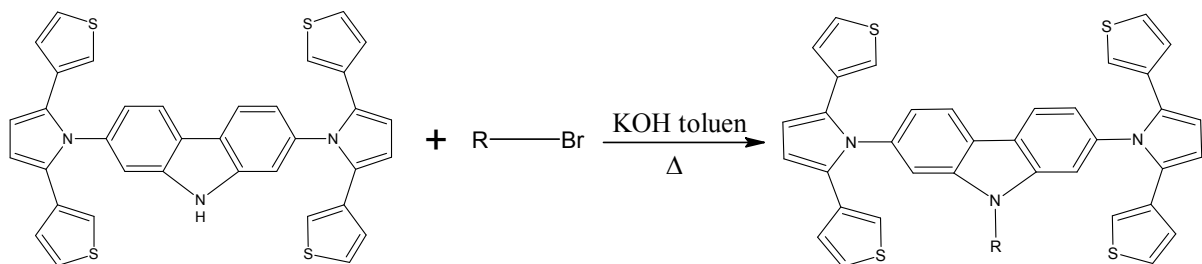


FT-IR (cm⁻¹): 3428, 3387 (N-H); 2923, 2853 (C-H aromatik); 1714 (C=O); 1610, 1597, 1504 (C=C aromatik); 1458, 1408 (C-H eğilme); ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 4,35, (s, 2H, N-H) ; 7.60 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 6.50 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 6.36, (dd, 2H, Ar-H_{bb}).



3.3.5. 2,7-diamino-N-alkil-karbazol Türevleri (D5)

İki boyunlu balona 2,7-diSNS-karbazol (0,1 g, 0.16mmol.) eklendi. Üzerine KOH (0.0089 g, 0.1mmol) , 10ml. Toluen ve katalizör olarak 18-crown-6 ilave edildi. Karışım 110 °C' de 1 saat yağ banyosunda karıştıktan sonra R-Br (R: C₂H₅Br (0.018ml), C₆H₁₃Br (0.02ml), C₈H₁₇Br (0.021ml), C₁₂H₂₅Br (0.038 ml)) ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca karıştı. 24 saat sonra karışım etanole dökülüp sinterli huni ile süzüldü.



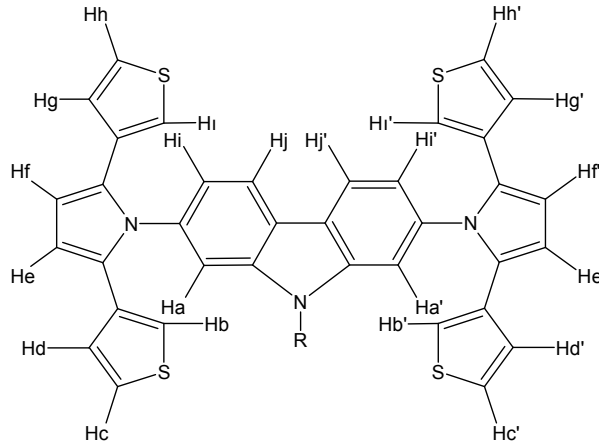
R: -C₂H₅, -C₆H₁₃, -C₈H₁₇, -C₁₂H₂₅

D6 UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 285, 242, 324 ve 341 nm. FT-IR (cm⁻¹): 2923, 2853 (C-H aromatik); 1599 (C=C aromatik); 1456 (C-H eğilme). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 4,35, (s, 2H, N-H); 8,15 (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 6,79 (d, 2H, Ar-H_{aa'}); 8,22, (dd, 2H, Ar-H_{bb'}), 7,02, (dd, 2H, Ar-H_{dd'}), 8,22, (dd, 2H, Ar-H_{ee'}).

D7 UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 242, 285, 306 ve 343 nm. FT-IR (cm⁻¹): 2920, 2856 (C-H alifatik); 3099 (C-H aromatik), 1598, 1423 (C=C aromatik); 1456, 1399 (C-H eğilme). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 4,14, (s, 2H, N-H); 7,39 (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 7,25 (d, 2H, Ar-H_{aa'}); 8,13, (dd, 2H, Ar-H_{bb'}), 7,03, (dd, 2H, Ar-H_{dd'}), 6,80, (dd, 2H, Ar-H_{ee'}).

D8 UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 242, 284, 307 ve 342 nm. FT-IR (cm⁻¹): 2921, 2853 (C-H alifatik); 3100 (C-H aromatik), 1599 (C=C aromatik); 1457, 1407 (C-H eğilme). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 4,13, (s, 2H, N-H); 7,39 (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 7,25 (d, 2H, Ar-H_{aa'}); 8,13, (dd, 2H, Ar-H_{bb'}), 7,03, (dd, 2H, Ar-H_{dd'}), 6,80, (dd, 2H, Ar-H_{ee'}).

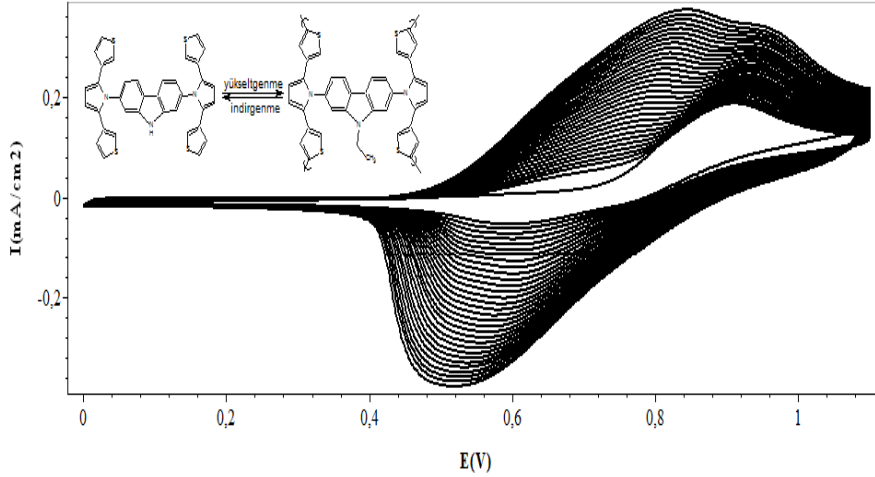
D9 UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 242, 284, 307 ve 342 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3100 (C-H aromatik), 2921, 2852 (C-H alifatik); 1599 (C=C aromatik); 1480, 1456, 1407 (C-H eğilme). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 4,23, (s, 2H, N-H); 7,40 (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 7,28 (d, 2H, Ar-H_{aa'}); 8,15, (dd, 2H, Ar-H_{bb'}), 7,04, (dd, 2H, Ar-H_{dd'}), 6,80, (dd, 2H, Ar-H_{ee'}).



3.3.6. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-etil-9H-karbozol (D6) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

D6 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, 2×10^{-3} M M D6' nin, 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

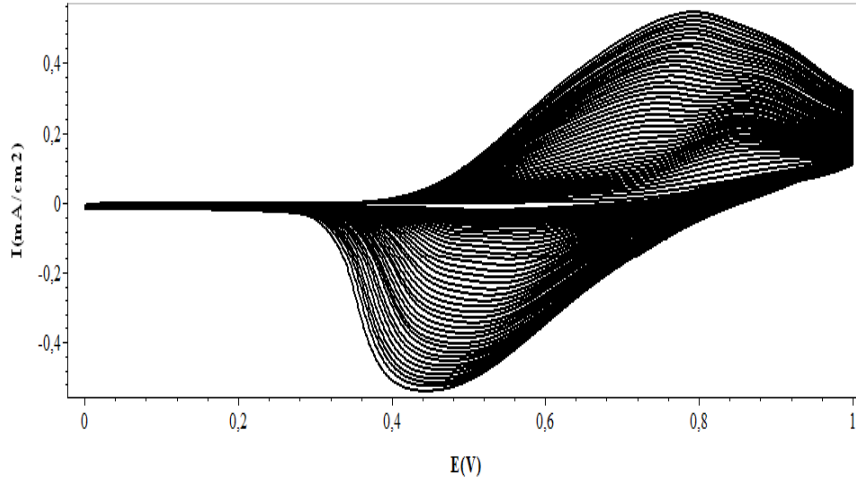
gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). 0 ile +1,2 V potansiyel aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda (potansiyodinamik metot) onset potansiyeli 0,50 V civarında olan, yeni yayvan tersinir pikler meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetlendiği gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH_3CN ile yıkayıp film yüzeyindeki kirlilikler temizlenmiştir.



Şekil 3.2. D6 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M $\text{TBAPF}_6:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1; v:v) 100 mV/s; 30 tarama)

3.3.7. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-hegzil-9H-karbozol (D7) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

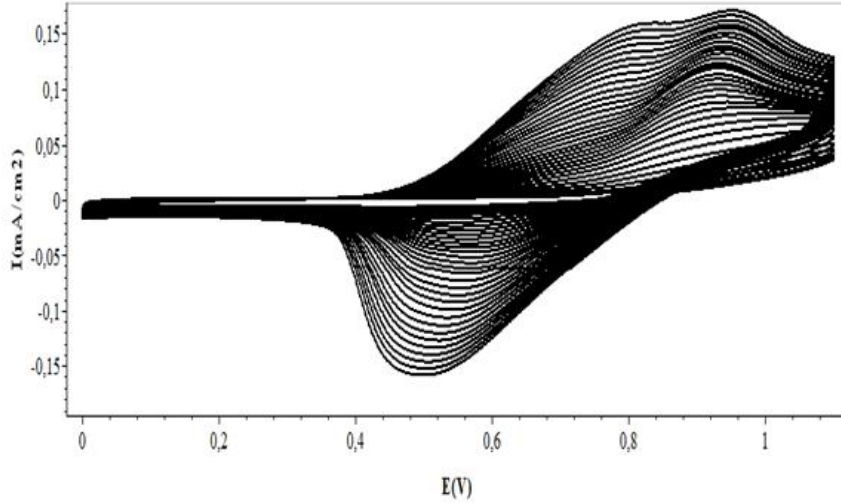
D7 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, 2×10^{-3} M D7'nin, 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ elektrolit çözeltisi içerisinde, önce platin disk elektrot ($0,02 \text{ cm}^2$) ve sonra İTO/cam yüzeyinde (1 cm^2), 0 - 1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile polimerleştirilmiştir (Şekil 3.3). İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH_3CN ile yıkandıktan sonra, ultrasonik banyo yardımıyla kısmen de olsa CH_2Cl_2 içerisine alınmıştır. Elde edilen çözelti, polimerin çözelti fazındaki UV-Vis absorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır.



Şekil 3.3. D7 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆:CH₂Cl₂ (3:1; v:v); 100 mV/s; 40 tarama)

3.3.8. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-oktil-9H-karbozol (D8) molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

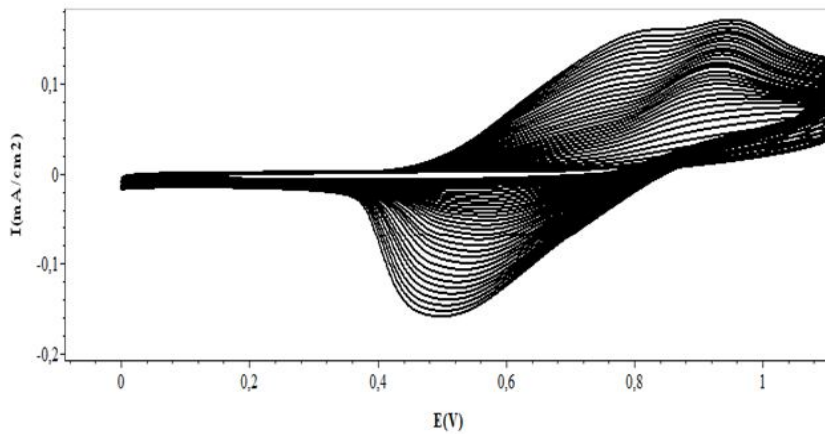
D8 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, 2×10^{-3} M D8'nin, 0,1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂ elektrolit çözeltisi içerisinde, önce platin disk elektrot (0,02 cm²) ve sonra İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 0 – 1,1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile polimerleştirilmiştir (Şekil 3.4). 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 3.4. D8 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆:CH₂Cl₂ (3:1; v:v); 100 mV/s; 30 tarama)

3.3.9.2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-dodasil-9H-karbozol(D9)molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

D9 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, $1,5 \times 10^{-3}$ M D9'un, 0,1 M TBAPF₆/ CH₂Cl₂ elektrolit çözeltisi içerisinde, önce platin disk elektrot (0,02 cm²) ve sonra İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 0 – 1,1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile polimerleştirilmiştir (Şekil 3.5). 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.



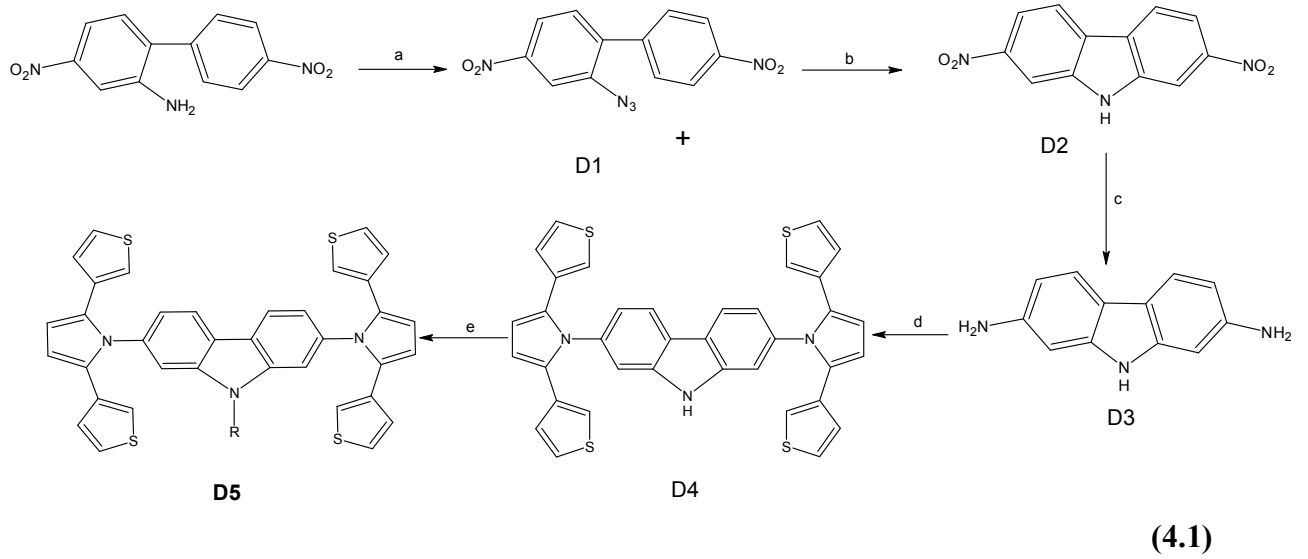
Şekil 3.5. D9 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆:CH₂Cl₂ (3:1; v:v); 100 mV/s; 30 tarama).

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 2,7-diamino-N-alkil-karbazol türevlerinin(D6, D7, D8, D9) yapısal karakterizasyonu

D6, D7, D8 ve D9 monomerlerinin, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonda standart bileşik olarak kullanılan D5 bileşiğinin sentezi, aşağıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir.



a) i) NaNO_2 , H_2SO_4 , AcOH 0°C , 2 saat ii) NaN_3 , r.t., 18 saat

b) Kerosen, 250°C , 6 saat

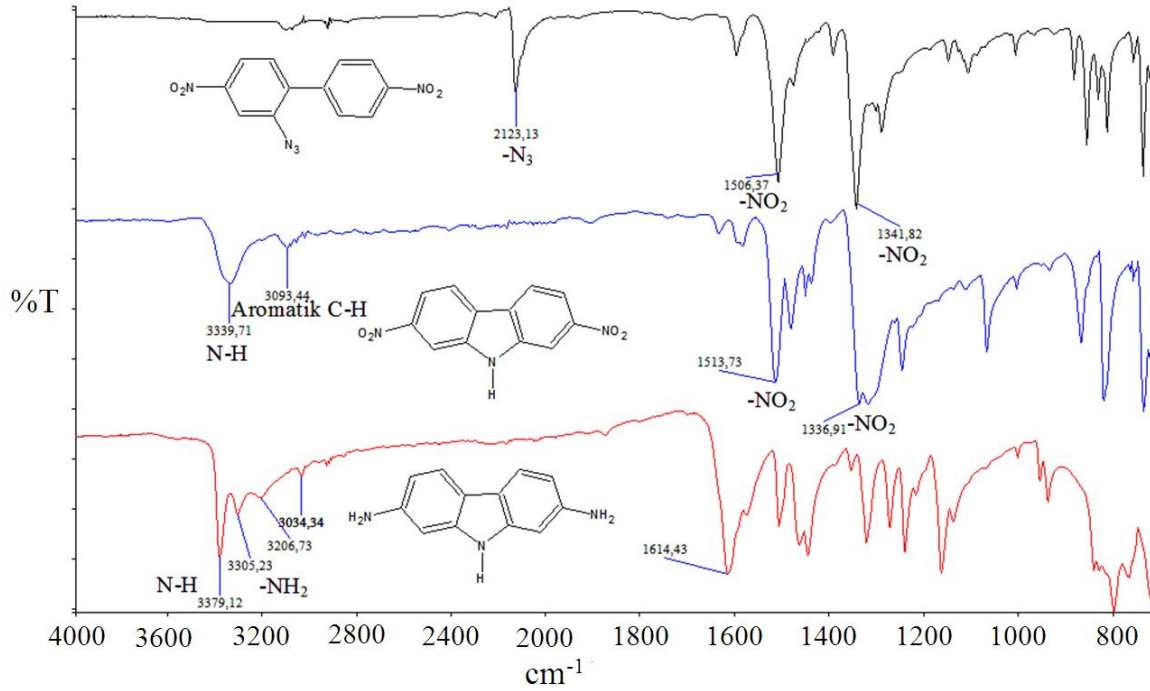
c) Pd/C , $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$, etanol, 24 saat, reflüks,

d) Tiyofendiketon, toluen, DMF, PTSA, 140°C , 72 saat, reflüks,

e) i) KOH , toluen, 18-crown-6, 110°C , 1 saat ii) R-Br (R: $-\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$ -, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$), 24 saat, reflüks

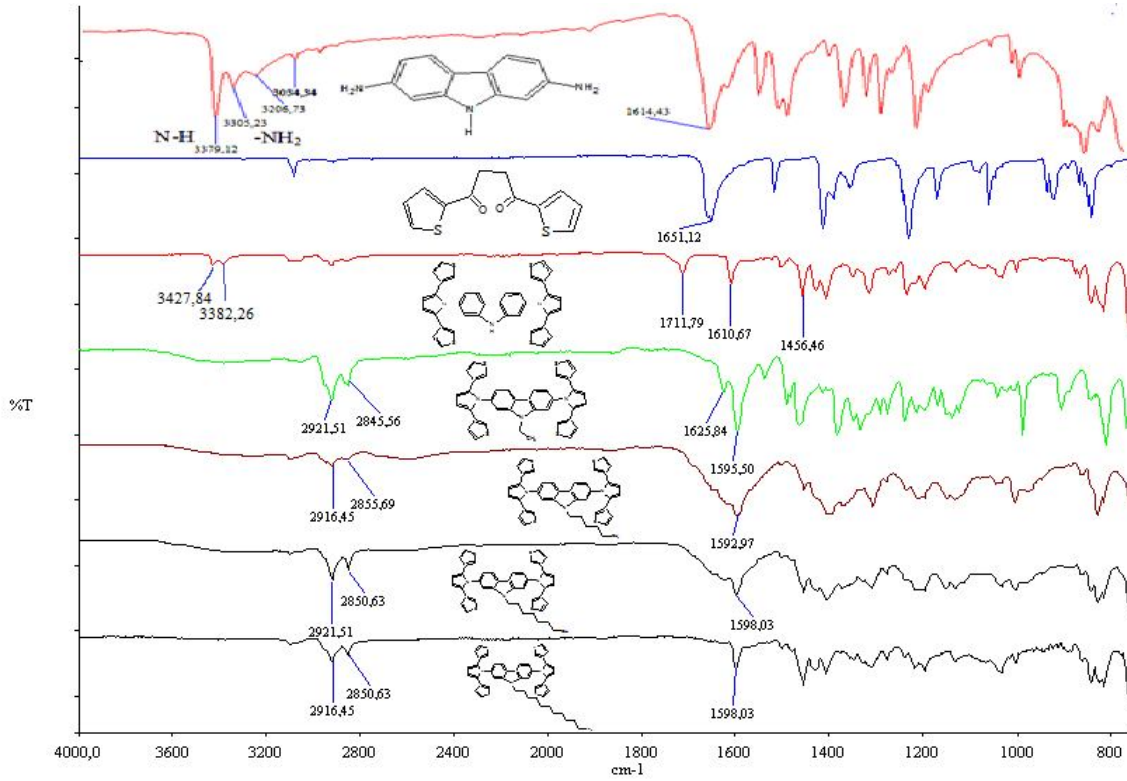
Sentezlenen D5 monomerinin ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, D1 molekülünün sentezinde $-\text{NH}_2$ grubunun $-\text{N}_3$ grubuna dönüşümü sonucunda $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ civarındaki $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikler kaybolmuş ve yeni oluşan $-\text{N}_3$ grubuna bağlı olarak 2123 cm^{-1} 'de karakteristik yeni bir pik meydana gelmiştir. Bu molekülün yüksek sıcaklıkta 2,7-dinitrokarbazol (D2) molekülüne dönüşümü sonrasında 3339 cm^{-1} 'de meydana gelen $-\text{NH}$ grubuna ait karakteristik pik 3330 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Sonraki basamakta (D3) bileşiğinin oluşumu sırasında, $-\text{NO}_2$ gruplarının $-\text{NH}_2$ gruplarına indirgenmesi sonucunda, 1513 ve 1336 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{NO}_2$ gruplarına ait asimetric ve

simetrik gerilme titreşimleri kaybolmuş, yine oluşan $-NH_2$ grubuna ait karakteristik titreşimler $3379, 3305, 3206 \text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenmiştir (Şekil 4.1).



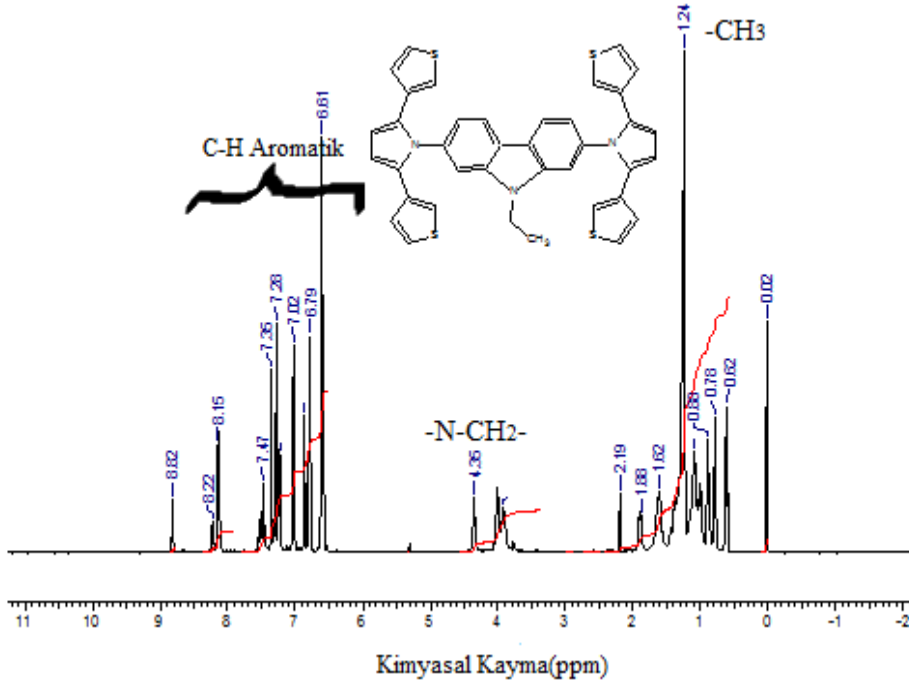
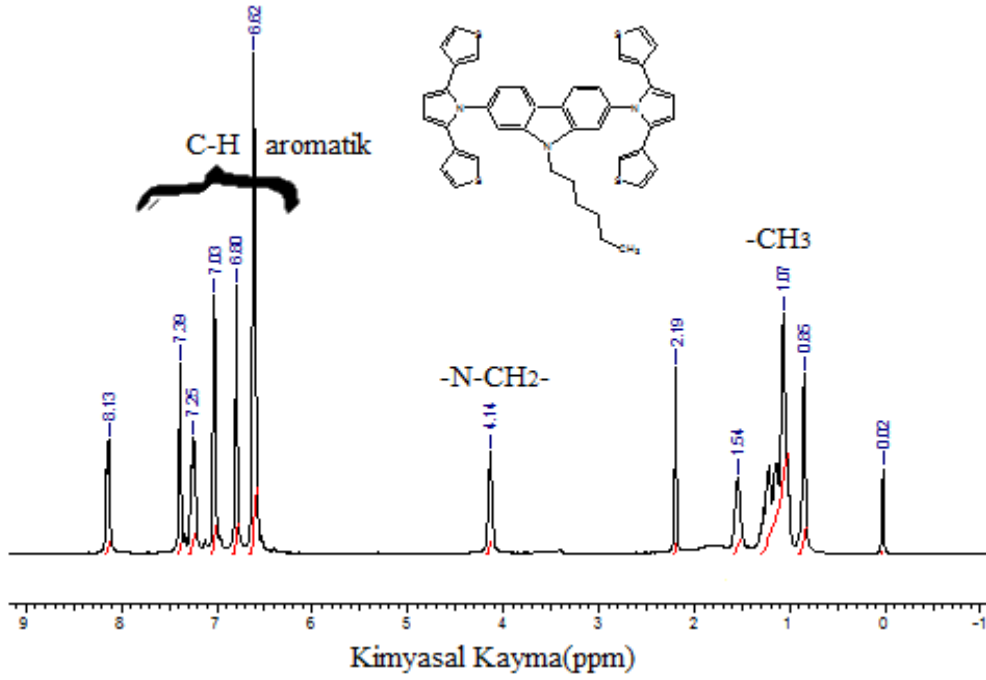
Şekil 4.1. D5 monomerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

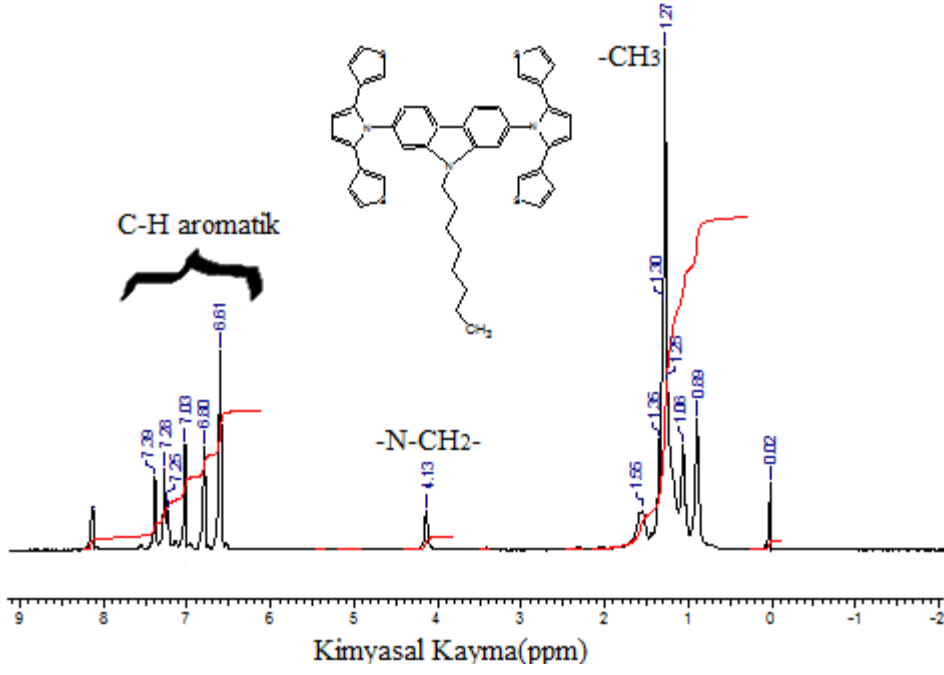
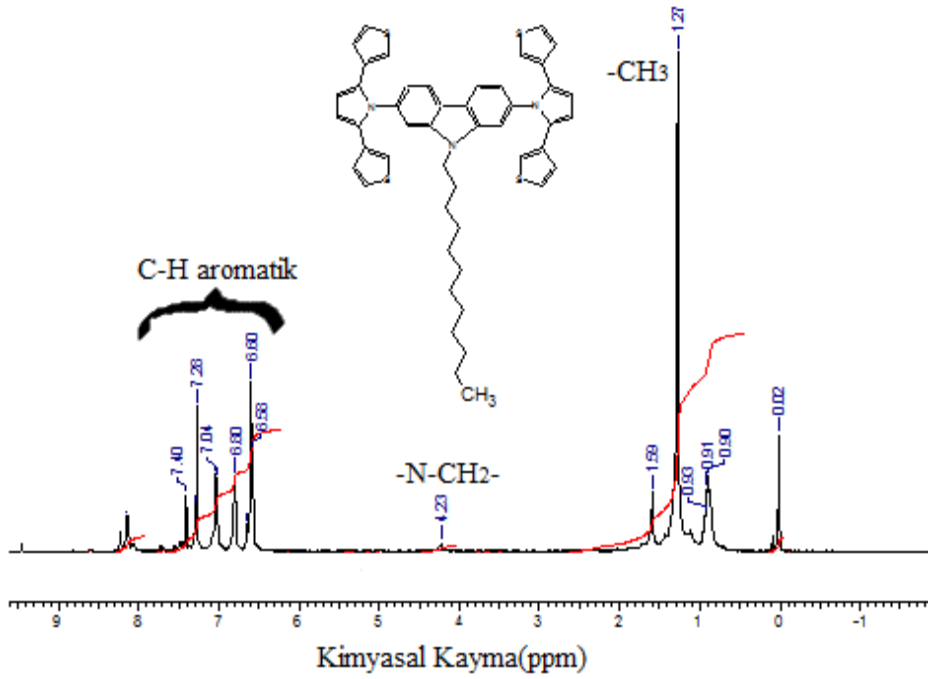
Bir sonraki basamakta D3 bileşiğinin yapısındaki $-NH_2$ gruplarının tiyofenketon ile reaksiyona girmesi sonucunda, $-NH_2$ grubuna ait karakteristik 3305 ve 3206 cm^{-1} pikleri ile 1651 cm^{-1} ' deki karbonil grubuna ait pik tamamıyla kaybolmuş ve 3427 ve 3382 cm^{-1} ' deki karbazol $-NH$ grubuna ait karakteristik pik gözlenmiştir (Şekil 4.2). D4 bileşiğinin yapısındaki tiyofenketon grubu bağlanması sonucunda 1651 cm^{-1} ' de tiyofenketon grubuna ait karakteristik pik açıkça gözlenmektedir. Son basamakta D4 bileşiğine alkil gruplarının R: $-C_2H_5$, $-C_6H_{13}$, $-C_8H_{17}$, $-C_{12}H_{25}$ bağlanması ile 2916 ve 2921 cm^{-1} ' de C-H alifatik grubuna ait karakteristik pikler gözlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. D5 monomerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

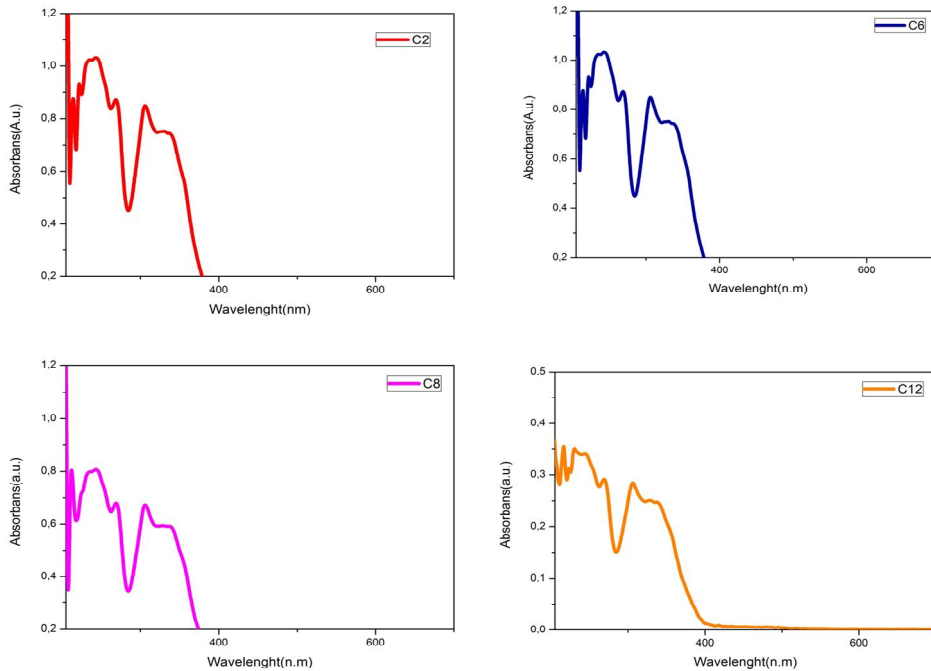
D5 bileşiğinin yapısal karakterizasyonunda ¹H-NMR spektrumu kullanılmıştır. D5 molekülüne alkil grupları bağlandığında oluşan monomerlerin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 4,13, 4,14, 4,23 ve 4,35 ppm’ de karakteristik olarak –N–CH₂ – grubu gözlenmiştir. Ayrıca –CH₃ grubuna ait pikler sırasıyla 1,24, 1,07, 1,27 ve 1,27 ppm’ de pikler gözlenmiştir. D6, D7, D8 ve D9 standart bileşiklerindeki tüm protonlara ait pikler Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’ de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

Şekil 4.3. D6 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumuŞekil 4.4. D7 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.5. D8 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumuŞekil 4.6. D9 monomerine ait ¹H-NMR spektrumu

4.2. 2,7-diamino-N-alkil-karbazol türevlerinin (D6, D7, D8, D9) optik karakterizasyonu

D6, D7, D8 ve D9 standart bileşiklerinin optik özelliklerinin belirlenmesinde, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinden yararlanılmıştır (Şekil 4.7). D6, D7, D8 ve D9 moleküllerinin UV-Vis spektrumunda 245 ve 308 nm’ de gözlenen band alkil zinciri uzadıkça 400nm.’ ye doğru kaymalar gözlenmektedir. D6, D7, D8 standart molekülünün absorpsiyon bantlarının λ_{max} değerleri aynı olsa da, D9’ un absorpsiyon bandının D6, D7 ve D8’ e göre oldukça geniş olduğu ve yaklaşık 20 nm’ lik bir kırmızıya kayma ile 420 nm’ de sonlandığı gözlenmektedir. Bu kırmızıya kayma C-H grubunun etkisinden kaynaklanmaktadır ve donör-akseptör etkileşiminden dolayı band boşluğu değeri 3,13’ den 2,63 eV’ a düşmüştür.



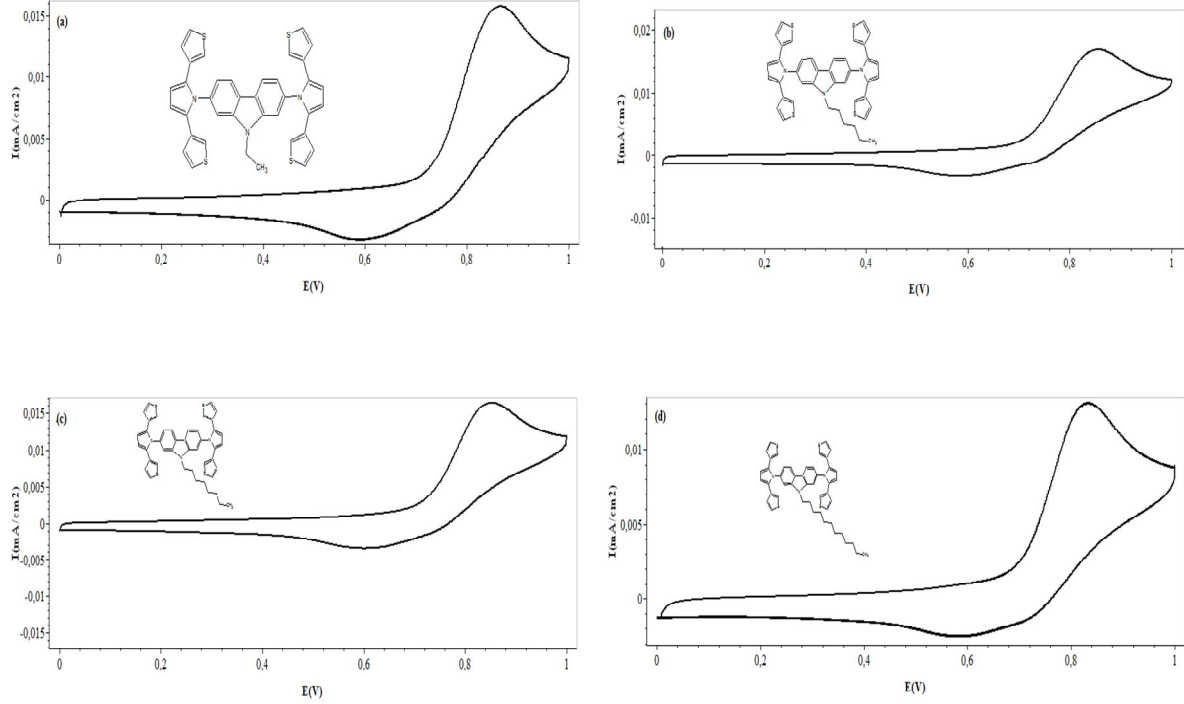
Şekil 4.7. D6, D7, D8 ve D9 monomerlerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları

4.3. Monomerlerin ve Polimerlerin Elektrokimyasal ve Optiksel Davranımları

Karşılaştırma amacıyla D6, D7, D8 ve D9 monomerlerinin ve bunların polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş, farklı alkil gruplarının bu özelliklere etkisi tartışılmıştır.

2,7-diamino-N-alkil-karbazol türevleri içeren D-A sistemlerde alkil grupların etkisini incelemek için 2,7-diamino-N-alkil-karbazol türevlerinin elektrokimyasal davranımını 0.1 M’lık TBAHF₆, (tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat) içeren DKM çözeltisi içerisinde incelendi.

Bu sistemlerin redoks davranımı gösterdikleri bulundu. Anodik tarama sırasında 2-7 monomerleri için sırasıyla 0.70 V, 0.72 V, 0.71 V ve 0.68 V (GCE referans elektroda karşı)' da tersinir olmayan yükseltgenme sinyalleri gözlemlendi (Şekil 4.8).

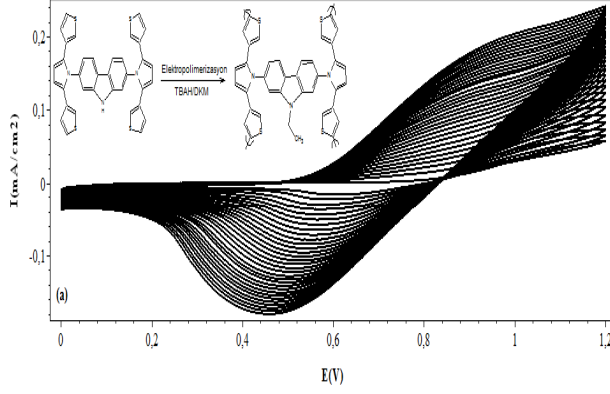


Şekil 4.8. 1.5×10^{-3} M D6, D7, D8 ve D9 monomerlerinin 0.1 M TBAHF₆ /DKM içerisinde 100 mV/s tarama hızındaki döngülü voltamogramları

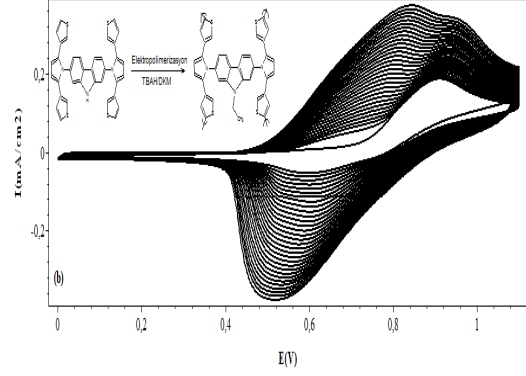
Genel olarak monomerlerin döngülü voltametri davranımları incelenecek olursa, alkil zincirlerinin uzunlukları değişse dahi, donör birimi olarak tiyofen ve karbazol grupları içeren monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri yaklaşık 0.8 V civarındadır (Şekil 4.8).

D6, D7, D8 ve D9 monomerleri 0.1M TBAHF₆ içeren DKM çözeltisinde polimerleştirilmiştir (Şekil 4.9). Elektropolimerizasyon sırasında, çoklu döngüler alınmıştır. Ayrıca tarama hızının artışına bağlı olarak sinyallerin akım değerlerindeki artış, polimer filmlerinin elektrot yüzeyine sıkı bir şekilde kaplandığının ve gözlenen redoks olaylarının difüzyon kontrolsüz olarak gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

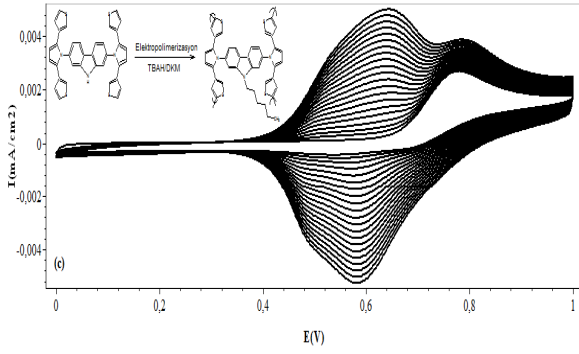
D6, D7, D8 ve D9 polimerlerinin 0.1M TBAHF₆ içeren DKM çözeltisi içerisinde 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV/s tarama hızlarında döngüli voltametrileri alınmıştır (şekil 4.10).



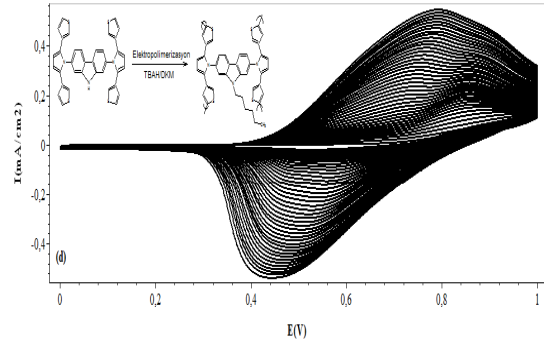
(a)



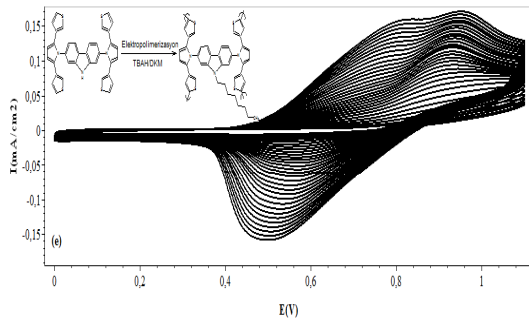
(b)



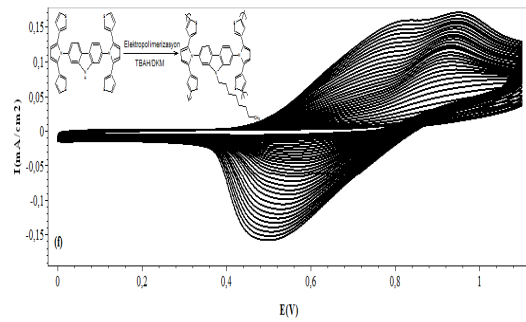
(c)



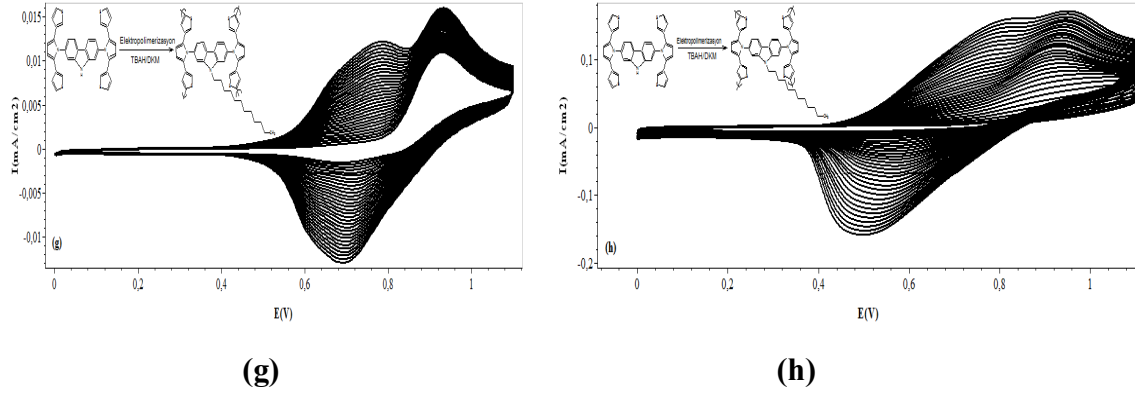
(d)



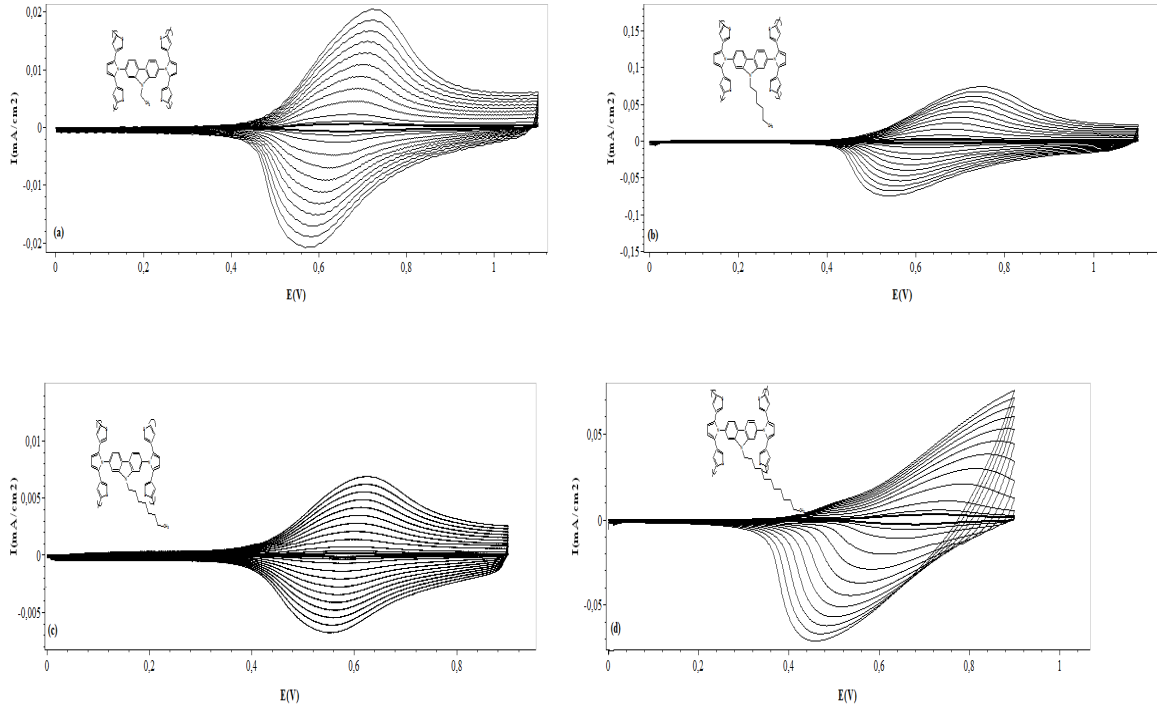
(e)



(f)



Şekil 4.9. 1.0×10^{-3} M (a) ve (b) D6 monomerinin , (c) ve (d) D7 monomerinin, (e) ve (f) D8 monomerinin, (g) ve (h) D9 monomerinin Pt ve ITO yüzeyine 0.1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 100 mV/s tarama hızındaki elektrokimyasal polimerizasyonu.

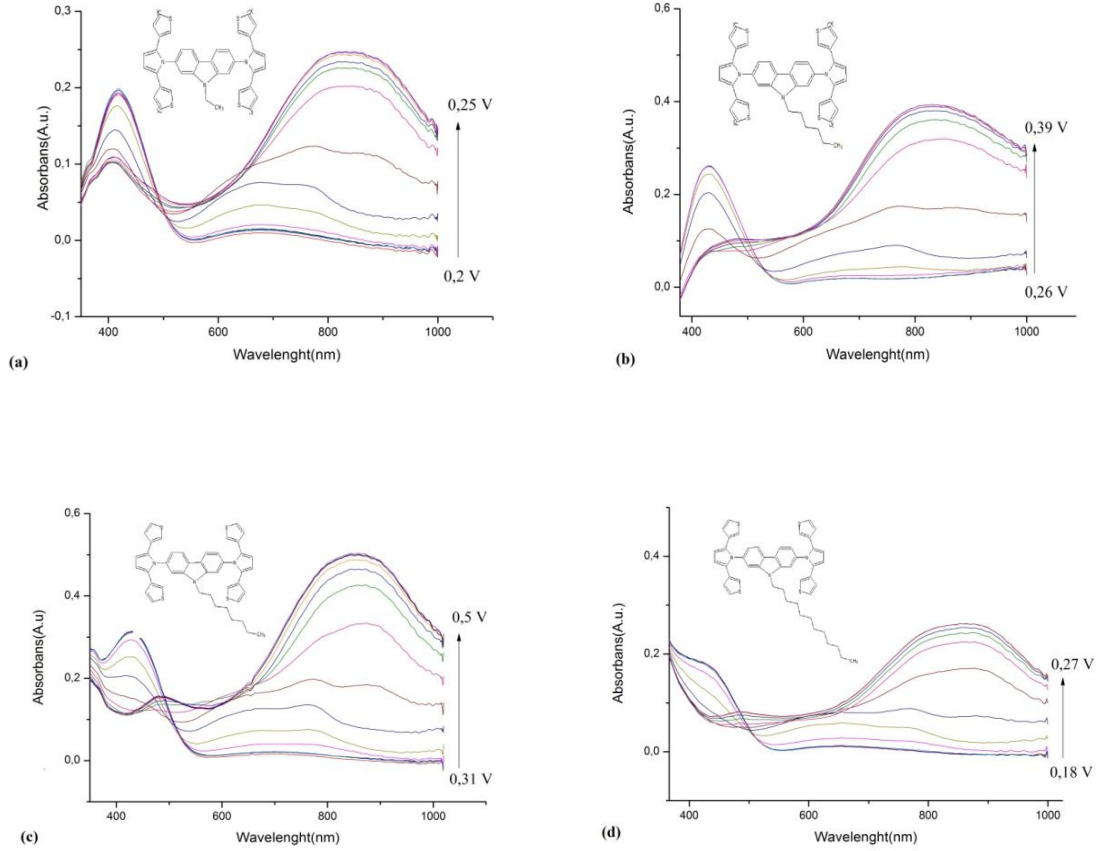


Şekil 4.10. (a) D6 polimerinin , (b) D7 polimerinin, (c) D8 polimerinin ve (d) D9 polimerinin 0.1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV/s tarama hızlarında döngülü voltametri.

4.4. Spektrokimya (SPEL)

4.4.1. Elektrokimyasal Yöntemle Elde Edilen Polimerler İçin SPEL Çalışmaları

D6, D7, D8 ve D9 filmlerinin UV-Vis spektrumları ITO üzerine kaplandıktan sonra polimerler nötrleştirilip alınmıştır (Şekil 4.11). Çalışmalar sırasında görülmüştür ki, SPEL verileri de döngülü voltametri de alınan verileri doğrulamaktadır.



Şekil 4.11. (a) ITO üzerindeki D6 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.2 V – 0.25 V arasında değişik potansiyelerde elektronik soğurma spektrumu. (b) ITO üzerinde ki D7 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.26 V – 0.39 V arasında değişik potansiyelerde elektronik soğurma spektrumu. (c) ITO üzerinde ki D8 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.31 V – 0.50 V arasında değişik potansiyelerde elektronik soğurma spektrumu. (d) ITO üzerinde ki D9 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.18 V – 0.27 V arasında değişik potansiyelerde elektronik soğurma spektrumu.

D6, D7, D8 ve D9 polimerlerinin yükseltgenme potansiyelleri ferrosen/ferrosen⁺ (Fs/Fs⁺)'ya karşı belirlenmiştir. Fs/Fs⁺'nin enerji seviyesi vakum altında 4.8 V olarak alınmıştır. Fs/Fs⁺'nin yükseltgenme potansiyelinin başlama yeri 0.36 V alınmıştır (GCE 'ye karşı). HOMO seviyeler döngülü voltametri deki yükseltgenme potansiyeline ait sinyalin

başlangıcından, LUMO değeri ise optik bant boşluğunun(E_g) HOMO değerinden çıkarılmasıyla bulunmuştur. D6, D7, D8 ve D9 polimerlerinin E_g ve elektrokimyasal yolla belirlenen HOMO ve LUMO değerleri tablo 3' de görülmektedir.

Monomer	$E_{yük}$ başlangıç(V)	HOMO (eV)	LUMO(eV)	E_g optiksel (V)
D6	0.721	1.76	4.90	3.13
D7	0.709	2.56	5.71	3.15
D8	0.711	3.05	6.19	3.14
D9	0.680	1.96	5.09	3.13

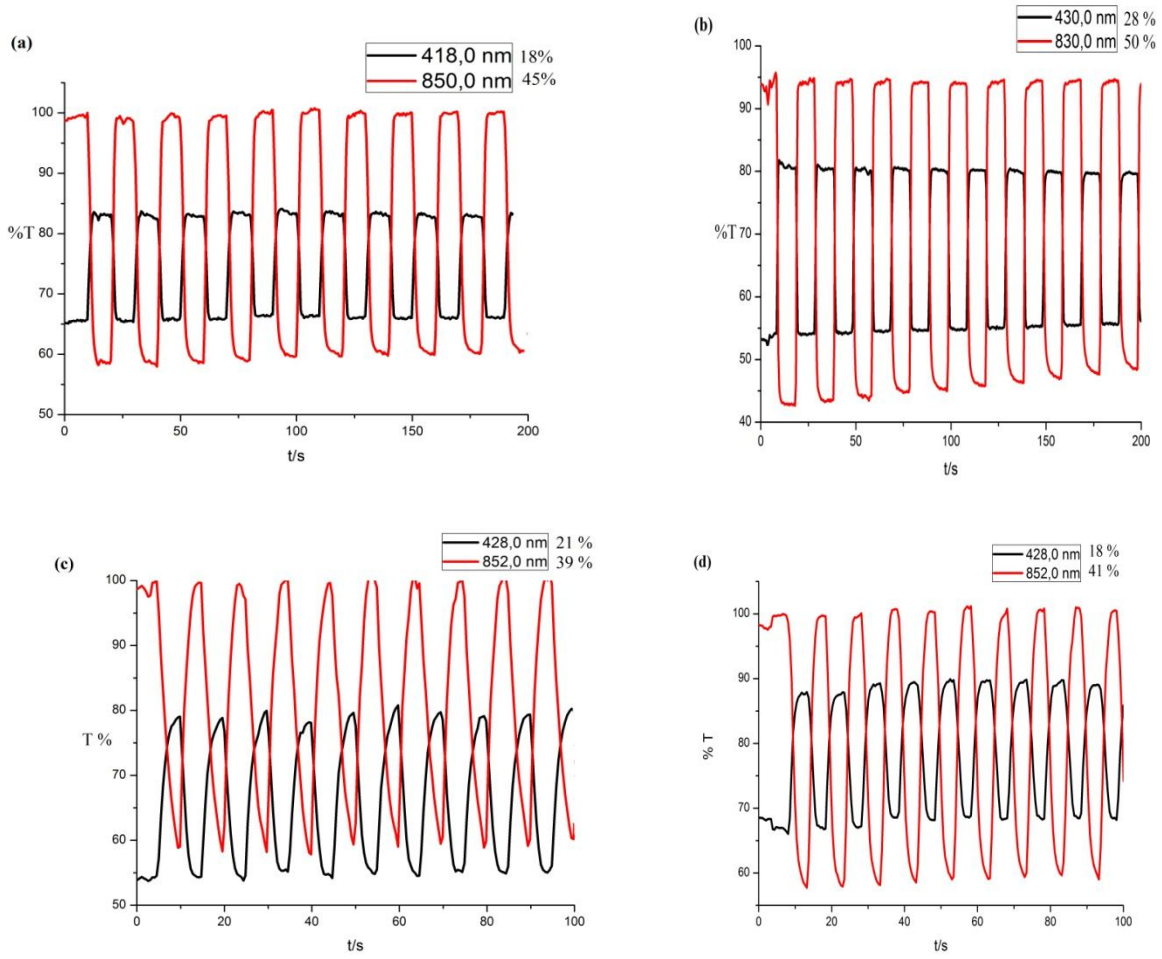
Tablo 3. D6, D7, D8 ve D9' un E_g değerleri ve elektrokimyasal yolla belirlenen HOMO ve LUMO değerleri.

Yüzde geçirgenlik verilerine bakılacak olursa, polimerler içerisinde en iyi verinin %50 ile D7' ye, en kısa anahtarlanma zamanının da D6 ve D9' a ait olduğu gözlenmiştir (Tablo 4).

Monomer	Dalga Boyu(1) (λ_{maks} , nm)	Dalga Boyu(2) (λ_{maks} , nm)	Zıtlık(1) %T	Zıtlık(2) %T	Anahtarlanab ilme zamanı(1) (t, s)	Anahtarlanab ilme zamanı(2) (t, s)
D6	418	846	18	45	10	5
D7	430	830	28	50	10	10
D8	428	852	21	39	5	6
D9	428	852	18	41	5	5

Tablo 4. D6, D7, D8 ve D9 için optiksel veriler ve anahtarlanabilme zamanı verileri.

ITO üzerine kaplanmış D6, D7, D8 ve D9 polimerlerinin 0,1 M TBAH içeren DKM çözeltisi içerisinde 0.0 V – 1.3 V arasında değişen kronoabsorptometri değişimleri şekil 4.12' de görülmektedir.



Şekil 4.12. (a) ITO üzerine kaplanmış D6' nın 0,1 M TBAH/DKM içerisinde 0.0 V – 1.3 V arasında kronoabsorptometri değişimi. (b) ITO üzerine kaplanmış D7' nin 0,1 M TBAH/DKM içerisinde 0.0 V – 1.0 V arasında kronoabsorptometri değişimi. (c) ITO üzerine kaplanmış D8' nin 0,1 M TBAH/DKM içerisinde 0.2 V – 0.9 V arasında kronoabsorptometri değişimi. (d) ITO üzerine kaplanmış D9' un 0,1 M TBAH/DKM içerisinde 0.0 V – 1.1 V arasında kronoabsorptometri değişimi.

BÖLÜM 5

SONUÇ ve ÖNERİLER

İletken polimerler çok uzun zamandır birçok bilim insanının dikkatini çekmekte, hem teknolojik AR-Ge çalışmalarının hem de akademik çevrelerin araştırma konusu olmaya devam etmektedir. İletken polimerler esnek olmaları, çok düşük akım üretmeleri, çok uzun ömürlü olmaları, metallere hafif olmaları, korozyona dayanıklı olmaları ve aynı zamanda etkili yük transferi yapabildikleri için, organik opto-elektronik teknolojide büyük öneme sahiptirler. Polimerin iletkenliği tüm polimer birimi boyunca yük transferine bağlıdır. Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi avantaj gibi görünse de, bu durum yük transferinin kontrolünü zorlaştıracığından, özellikle çalışma prensibi anot ve katot arasında kontrollü yük transferine dayanan opto-elektronik teknoloji ürünleri (organik güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar, elektrokromik malzemeler v.b.) için çoğu zaman dezavantajdır. İletken polimerlerin elektrokromik cihaz temelinde geliştirilen akıllı camlarda ve görüntü cihazlarında kullanılabilmesi için hem çözünür hem de optik kontrastının iyi olması gerekmektedir. Bundan dolayı günümüzde yapılan çalışmalarda, kimyasal modifikasyonlarla enerji bantları ayarlanabilen ve dolayısıyla yük transferi kontrol edilebilen iletken polimerlerin sentezi ve sentez yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla, kendi içerisinde etkili yük transferi yapabilmelerinden ve bant boşluğunun kolayca ayarlanabilmesinden dolayı, donör-akseptör tipi iletken polimerler büyük önem taşımaktadır.

Literatürde donör-akseptör yapıdaki elektrokromik polimerlerin çoğu donör ve akseptör birimlerin birbirine konjuge olduğu yapılardır. Bu tür yapılarda donör ve akseptör grup birbirine direkt bağlı olduğundan dolayı, temel halde etkileşmekte ve UV-vis absorpsiyon spektrumunda yüksek dalga boyunda şiddetli bir yük transfer bandı meydana getirmektedir. Ana zincirde kuvvetli elektro-donör özellik gösteren farklı polimerlerin yan gruplarına akseptör yapıların takılması sonucu, temel haldeki donör-akseptör etkileşimini azaltacağı ve yapıya birçok üstün özellik kazandırılacağı düşünülmüştür. Bu tür yapılarda donör ve akseptör gruplar birbirine konjüge pozisyonda olmadıklarından dolayı, uygulanan pozitif ve negatif potansiyelde bağımsız olarak hareket ederek, çok geniş bir renk skalasının aynı polimer film üzerinde, farklı potansiyellerde gözlenebilmesi mümkün olmuştur.

Bu bilgilerin ışığında, gerçekleştirilen bu tez çalışmasında:

- Tek tür karbazol içeren donör-akseptör tipi orjinal elektroaktif monomer sentezlenmiş ve yapıları FT-IR ve ¹H-NMR verileriyle aydınlatılmıştır.

- Birinci aşamada ana zincirde elektro-donör özellikte karbazol ve yan grupta tiyofendiketonun bağlanmasıyla oluşan, elektro-akseptör özellikte olan 2,7 pozisyonunda tiyofen ve pirol grubu içeren D5 monomeri sentezlenmiştir.
- İkinci aşamada D5 monomerine çeşitli uzunlukta alkil grupları eklenerek D6, D7, D8 ve D9 monomer ve polimerleri elde edilmiştir. Bu alkil gruplarının polimerin elektrokimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir.
- Sentezlenen tüm çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapılarının belirlenmesi ¹H-NMR ve FT-IR spektrofotometre ölçümleri ile yapılmıştır.
- Sentezlenen monomer ve polimerlerin, temel hal enerji seviyeleri (HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (LUMO) buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri voltametri (CV) tekniği ile belirlenmiştir.
- Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, D6, D7, D8 ve D9'un elektrokimyasal HOMO-LUMO bant boşluğu değerleri sırasıyla 3,13, 3,15, 3,14 ve 3,13 eV olarak hesaplanmıştır. Alkil zinciri uzadıkça LUMO seviyesinin çok fazla değişmemesi ve özellikle HOMO seviyesinin yükselmesine bağlı olarak meydana gelen HOMO-LUMO bant boşluğunun küçülmesi, polimerizasyon sonucunda ana zincirde meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden kaynaklandığı gözlenmiştir.
- Sonraki aşamada elde edilen monomerik yapılar, elektrokimyasal yöntemle indium kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzeyine direkt olarak polimerleştirilerek ve elde edilen renkli polimer filmlerin voltaj altında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenip, renk değişim özelliğine bakılmıştır (elektrokromizm). Ayrıca belirlenen potansiyeller arasında ışığı geçirgenlik değişimlerine bakılarak filmlerin kararlılıkları belirlenmiştir. Alkil zinciri uzadıkça filmlerin kararlılığının azalmıştır.
- İTO/Cam yüzeyine kaplanan D6, D7, D8 ve D9 filmlerine uygulanan potansiyel yardımıyla spektroeletrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Spektroeletrokimyasal ölçümlerle, yapıya alkil gruplarının bağlanması sonucunda moleküle uygulanan potansiyel ile multi-elektrokromik özellik kazandırılmıştır.

Elde edilen polimerlere genel bir çerçeveden bakıldığında alkil zincirleri değiştirilerek elde edilen polimerlerin, elektrokimyasal özelliklerinin değiştiği görülmüştür. Bu polimerin sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle (esnek olmaları, p-

ve n- katkılandırılabilirleri, düşük bant aralıklarına sahip olmaları) başka uygulama alanlarında da kullanılabilirlerine olanak sağlayabilecektir.

KAYNAKLAR

- A.F.Diaz, K.K. Kanazawa, and G.P.Gardini, 1979., J.Chem.Soc.Chem.Comm, 635,2110.
- Altunbaş E., 2008. Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Çukurova.
- 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., 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., Katre P.P., 2005. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor, *Sensors and Actuators*, Basımda, 1 Temmuz 2005.
- Ayad M.M., Salahuddin N., 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., 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 Dioxythiophene-Benzothiadiazole Donor-Acceptor Electrochromic Polymers: The Key Role of Conformational Freedom. *Macromolecules*, 42: 3694-3706.
- a) 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. b) Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110 (1): 268–320. c) Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. 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., 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., 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., Hundiwale D.G., 2005. Influence of organic and inorganic 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., 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., and Smith, P., 1989, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, s 2305-2311.
- Cataldo F., 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., 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 Materials*, 17: 2208-2215.
- Chen A.S., Chuang K.R., Chao C.I., Lee H.T., 1996. White light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer, *Synthetic Metals*, 82, 207-210.
- Cihaner, A., 2004, Electrochemical Synthesis of crowned Conducting Polymers: Nature of radical cations In *Polimerization and Mechanism of Conductivity*, Philosophy in chem.edu., June 2004.
- a) 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 Materials*, 18 (22): 3583-3589. b) 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.
- a) Cihaner A. ve Algi F., 2009. Electrochemical and optical properties of an azo dye based conducting copolymer. *Turkish. Journal of Chemistry*, 33: 759-767. b) Cihaner A. ve Algi F. 2009. Synthesis and properties of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY)-based conducting copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 69: 62-67.
- 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.
- 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., 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., Oğuz İ., 2006. Structural and thermal characterisation of poly(2- chloraniline/red mud nanocomposite material, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2101-2108.
- Grazulevicius J.V., Strohmriegl 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.
- a) 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. b) Kraft A., Grimsdale A.C. ve Holmes A.B., 1998. Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light. *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (4): 202-428.
- Ingnas O., Bolognesi A., Schieronni 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 pyrrole-carbazole-pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism. *Polymer*, 51: 1663-1669.
- Jones A. G. *Increasingly Functional Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene)s Through Facile Substitution*, (Doktora Tezi), Florida, USA, (2007).
- Khanna P.K., Singh N., Charan S., 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.
- Kanatzidis MG., 1990. Conductive Polymers. *Chemical and Engineering News*, 68: 36-37.
- a) 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. b) 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. c) Koyuncu S., Kaya I., Baycan Koyuncu F. ve Ozdemir E., 2009. Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units. *Synthetic Metals*, 159 (11): 1034-1042. d) Koyuncu S., Zafer C., Baycan Koyuncu F., Aydin 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.
- 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. *Plenium Pres*, 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.
- L. Toppare, D.Stanke and M.L.Hallensleben, *Synth. Met.*, 1988, 55,1108.
- L. Toppare, D.Stanke and M.L.Hallensleben, *Synth. Met.*, 1995, 73, 261.
- 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., 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. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40: 2581-2590.
- Machide, S., Miyata, S. and Techagumpuch, A., 1989, Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synth. Met.*, 31, s311-318.
- Maity A., Biswas M., 2003. Alumina-based water-dispersible conducting nanocomposites of polypyrrole and polypyrrole with poly(1-vinylcarbazole), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1058-1065.
- McQuade, D.T., Pullen, A. E., Swager, T. M., 2000, *Chem. Rev.*, 100, 2537.
- 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 K.T., 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., Jiang J.M., 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites, *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133.
- Pierre-Gilles de Gennes Jacques Bados, çev. Anahid Hazaryan Kırılğan Nesnelere, Tübitak popüler bilim kitapları, 2.Basım, Ocak 1999 3402-3407.
- Pişkin E., (16.02.2009). Polimer Malzemeler. 15 temmuz 2012, <http://tr.scribd.com/doc/14654033/Polimer-Kimyasna-Giris>.
- 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., 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., Okamoto M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation 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 T.A. ve Wu X.M., 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.
- 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 incelenmesi (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., Schottland P., Zong K., Welsh D., Reynolds J. R., Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices *Chem. Mater.*, 14, 3118, (2002).
- 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 T. A., J. R. Reynolds, *Handbook of conducting polymers-conjugated polymers: synthesis, properties and characterization*, ed: CRC Press, Boca Raton, Florida, (2007).
- 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.
- a) 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.
- b) 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 Materials*, 14: 3118-3122.
- 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.
- T.Ho.H.Shirakawa, S.Ikeda, 1974. *J.Polym. Chem.*, 12, 11.
- 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.
- a) Toppare L., Durmus A., Gunbas G.E. ve Camurlu P., 2007. A Neutral State Green Polymer With a Superior Transmissive Light Blue Oxidized State. *Chemical Communications*, 31: 3246-3248. b) 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.
- Toshima, N. And Hara, S., 1995, *Direct synthesis of conducting polymers from monomers*, *prog.*, Polimer Science, 20, s155-183.
- Tretiak S., Saxena A., Martin R.L., ve Bishop A.R., 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.

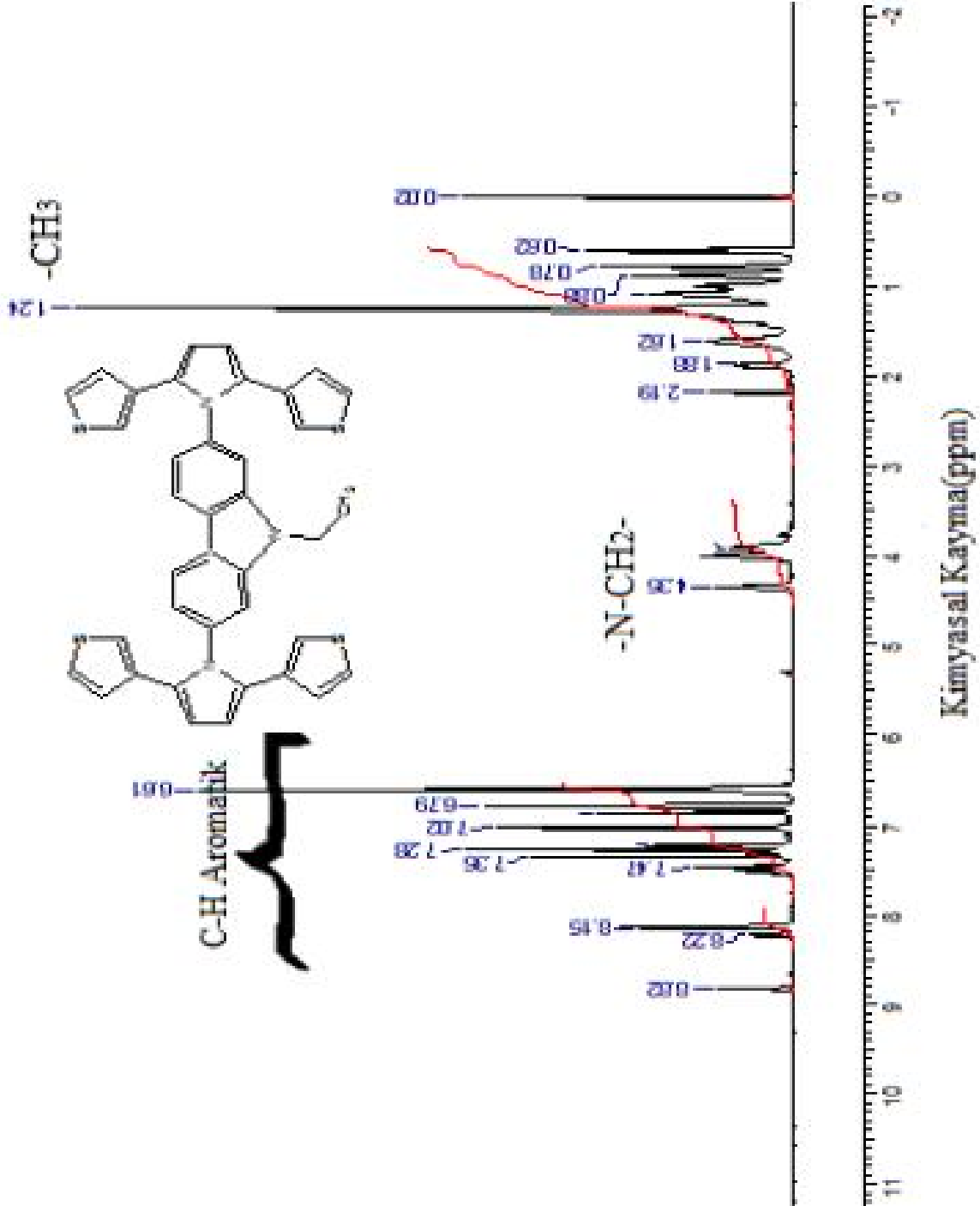
- Usluer O., Koyuncu S., Demić S. ve Janssen R.A.J., 2011. A Novel High-Contrast Ratio Electrochromic Material from Spiro [cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49 (5): 333–341.
- van Mullekom H.A.M., Vekemans J.A.J.M., Havinga E.E. ve Meijer E.W., 2001. Developments in The Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 32 (1): 1-40.
- V.Bocchi, A.Dall'Olio, Y.Dascola, V.Varacca, *Comptes Rendus. C* , 1968., 267, 433.
- 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., Tan Y., 2005. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method, *Corrosion Science*, Basımda, 25 October 2005.
- 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., Gresser J. D. *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, ed:Marcel Dekker Press, New York, Chapter 3, syf.53, (1998).
- Wise D. L., Wnek G. E., Trantolo D. J., Cooper T. M., Gresser J. D. *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, ed: Marcel Dekker Press, New York, Chapter 4, syf. 124, (1998).
- 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.

EKLER

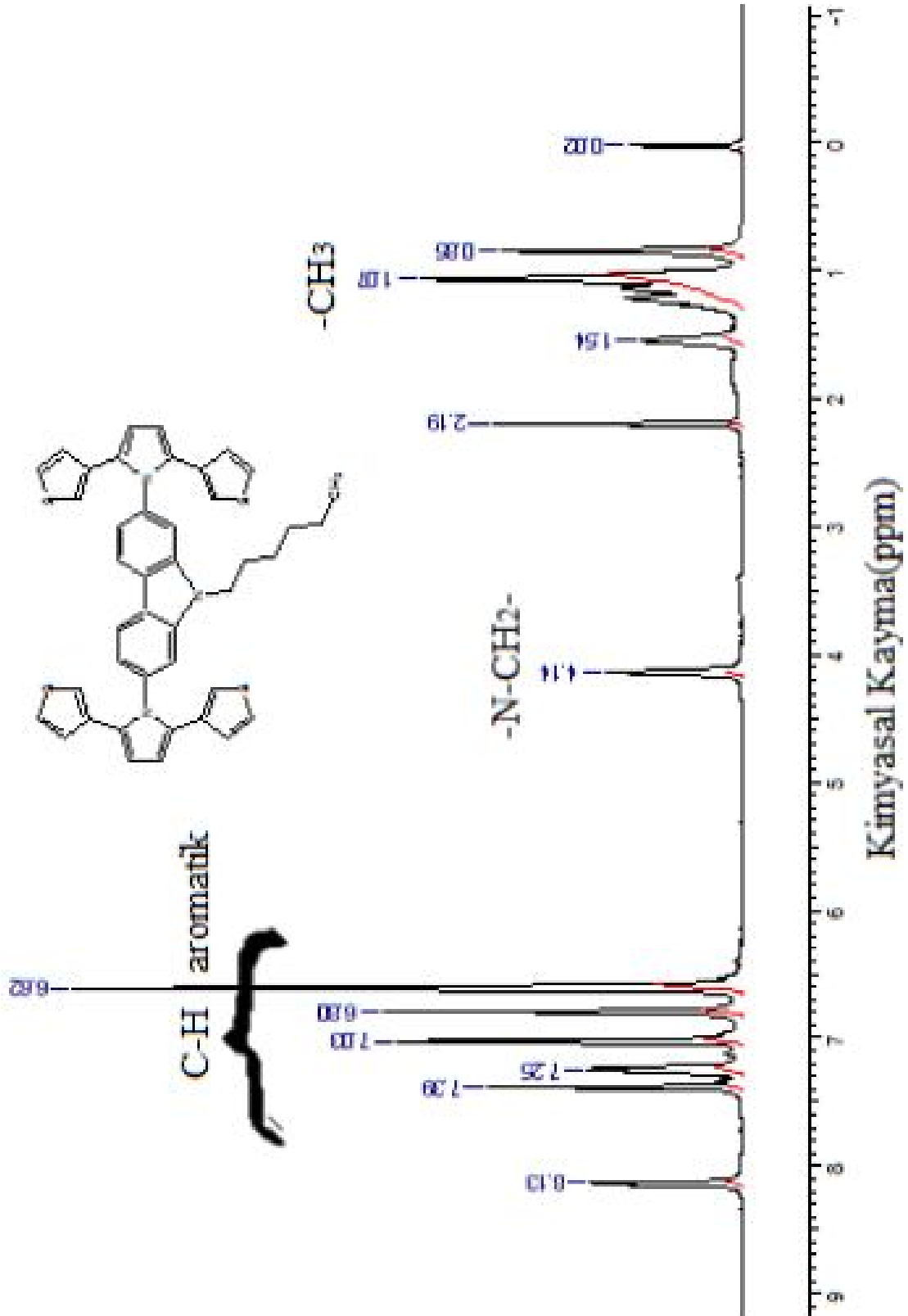
Sayfa No

Ek 1. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-etil-9H-karbozol'e (D6) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	I
Ek 2. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-hegzil-9H-karbozol'e (D7) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	II
Ek 3. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-oktil-9H-karbozol'e (D8) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	III
Ek 4. 2,7-bis(2,5-di-3-tiyenil-1H-pirol-1-il)-9-dodasil-9H-karbozol'e (D9) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	IV

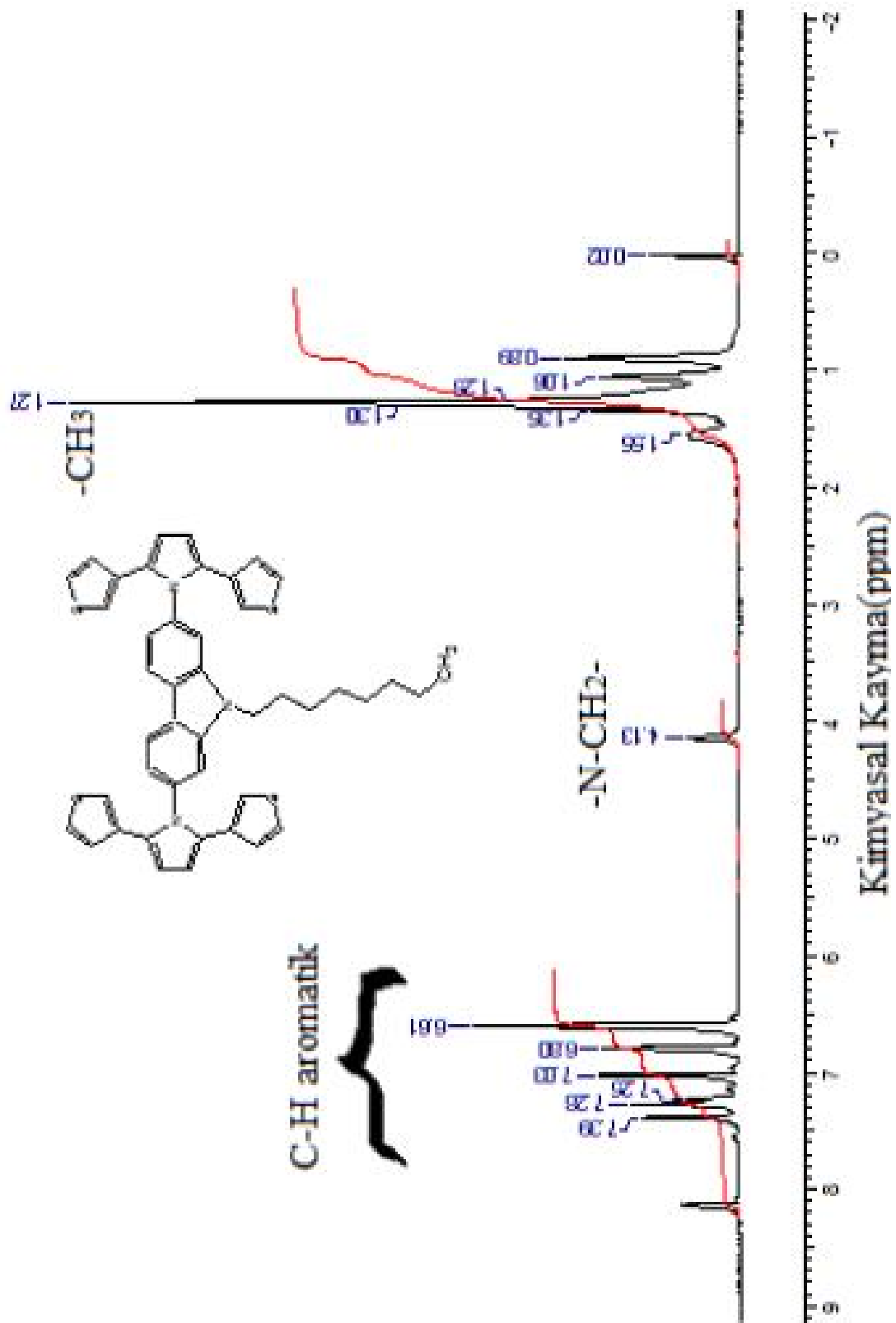
EKLER: Sentezlenen çıkış bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları



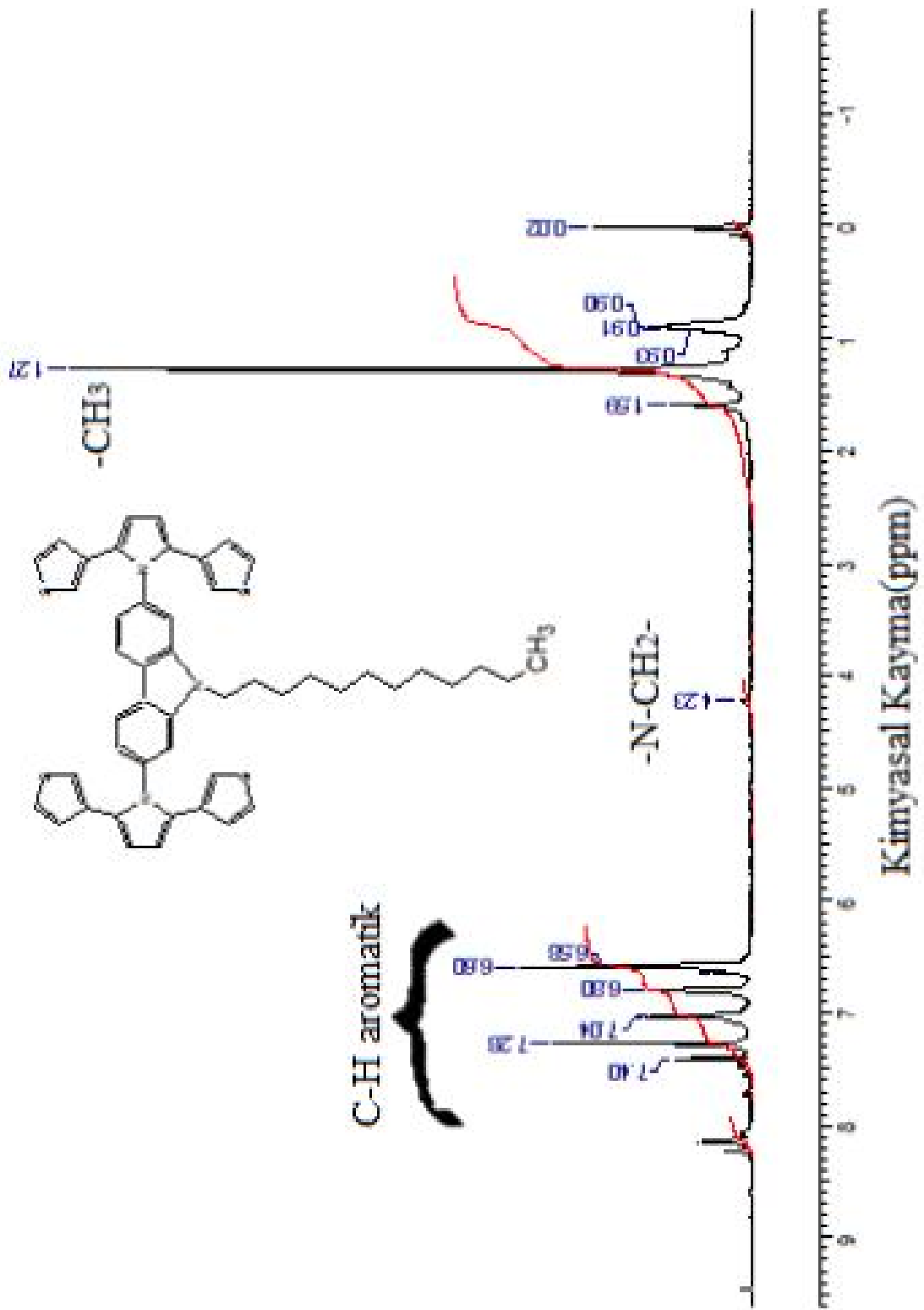
Ek 1.1. D6 'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek 1.2. D7 ' nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek 1.3. D8 ' in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek 1.4. D9 ' un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1 Bazı İletken Polimerlerin İletkenlikleri.....	8
Çizelge 1.2. Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	11
Çizelge 1.3. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.....	16

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları a) Poliasetilen b) Politiyofen c) Polifuran d) Polipirol e) Polifenilen f) Polianiling) Polikarbazol.....	5
Şekil 1.2. Konjüge polimerlerin yapısı a) Poliasetilen b) Politiyofen.....	6
Şekil 1.3. Metaller, Yarı İletkenler ve Yalıtkanlar Arasındaki Farkı Gösteren Band Diyagramı	7
Şekil 1.4. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.....	9
Şekil 1.5. Polipiroldeki Yük Dağılımı ve Enerji Bandlarının Görünümü (Mcquade, 2000).....	9
Şekil 1.6 Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi.....	10
Şekil 1.7. Politiyofen için polaron ve bipolaron oluşumunun gösterimi.....	12
Şekil 1.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi a) Zincir boyunca yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Bloklar arasında yükün taşınması.....	14
Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi. Çalışma elektrodu (working electrode, WE), karşıt (yardımcı) elektrot (counter or auxiliary electrode, CE), referans elektrot (reference electrode, RE).....	17
Şekil 1.10. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.....	19
Şekil 1.11. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.....	21
Şekil 1.12. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.....	22
Şekil 1.13 Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları.....	23
Şekil 1.14. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.....	23
Şekil 1.15. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler	25
Şekil 1.16. Herhangi bir polimer için spesifik bir dalga boyunda kronoabsorptometri	

deneyi.....	28
Şekil 1.17. Jablonski diyagramında meydana gelen fotofiziksel olaylar.....	29
Şekil 1.18. Dexter tipi enerji transfer mekanizması.....	31
Şekil 1.19. Förster tipi enerji transfer mekanizması	32
Şekil 1.20 Förster enerji transfer mekanizması için absorpsiyon emisyon spektrumlarının örtüşmesi	32
Şekil 1.21. Donör-Akseptör moleküllerde floresans sönümlenmesi olayı.....	33
Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal hücre (a) iletken polimer kaplı İTO/cam çalışma elektrotu (b) gümüş tel referans elektrot (c) platin tel yardımcı elektrot.....	58
Şekil 3.2. D6 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF ₆ :CH ₂ Cl ₂ (3:1; v:v) 100 mV/s; 30 tarama).....	63
Şekil 3.3. D7 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ ; 100 mV/s; 40 tarama).....	64
Şekil 3.4. D8 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF ₆ / CH ₂ Cl ₂ ; 100 mV/s; 30 tarama).....	65
Şekil 3.5. D9 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF ₆ / CH ₂ Cl ₂ ; 100 mV/s; 30 tarama).....	65
Şekil 4.1. D5 monomerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.....	67
Şekil 4.2. D5 monomerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.....	68
Şekil 4.3. D6 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.4. D7 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.5 D8 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.6. D9 monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.7.D6, D7, D8 ve D9 monomerlerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	71
Şekil 4.8. 1.5×10 ⁻³ M D6, D7, D8 ve D9 monomerlerinin 0.1 M TBAHF ₆ /DKM içerisinde 100 mV/s tarama hızındaki döngülü voltamogramları.....	72
Şekil 4.9. 1.0×10 ⁻³ M (a) ve (b) D6 monomerinin , (c) ve (d) D7 monomerinin, (e) ve (f) D8 monomerinin, (g) ve (h) D9 monomerinin 0.1 M TBAHF ₆ /DKM içerisinde 100 mV/s tarama hızındaki elektrokimyasal polimerizasyonu.....	74

- Şekil 4.10. **(a)** D6 polimerinin , **(b)** D7 polimerinin, **(c)** D8 polimerinin ve **(d)** D9 polimerinin 0.1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV/s tarama hızlarında döngülü voltametri..... 74
- Şekil 4.11.**(a)** ITO üzerindeki D6 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.2 V – 0.25 V arasında değişik potansiyellerde elektronik soğurma spektrumu. **(b)** ITO üzerinde ki D7 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.26 V – 0.39 V arasında değişik potansiyellerde elektronik soğurma spektrumu. **(c)** ITO üzerinde ki D8 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.31 V – 0.50 V arasında değişik potansiyellerde elektronik soğurma spektrumu. **(d)** ITO üzerinde ki D9 polimerinin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.18 V – 0.27 V arasında değişik potansiyellerde elektronik soğurma spektrumu..... 75
- Şekil 4.12. **(a)** ITO üzerine kaplanmış D6' nin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.0 V – 1.3 V arasında kronoabsorptometri değişimi. **(b)** ITO üzerine kaplanmış D7' nin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.0 V – 1.0 V arasında kronoabsorptometri değişimi. **(c)**) ITO üzerine kaplanmış D8' nin 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.2 V – 0.9 V arasında kronoabsorptometri değişimi. **(d)**) ITO üzerine kaplanmış D9' un 0,1 M TBAHF₆/DKM içerisinde 0.0 V – 1.1 V arasında kronoabsorptometri değişimi..... 77

TABLO LİSTESİ

	Say
Tablo 1. Sıkça kullanılan çözücülerin çalışma aralıkları	18
Tablo2.Yaygın olarak bilinen bazı elektrokromik polimerlerin özellikleri.....	26
Tablo 3.D6, D7, D8 ve D9' un Eg değerleri ve elektrokimyasal yolla belirlenen HOMO ve LUMO değerleri.....	76
Tablo 4. D6, D7, D8 ve D9 için optiksel veriler ve anahtarlanabilme zamanı verileri.....	76

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Demet ÇİFTÇİ
Doğum Yeri : Şişli / İSTANBUL
Doğum Tarihi : 22.01.1983

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : YTÜ Fen-Ed. Fakültesi Kimya Lisans Bl. (2002-2007)
Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Fen Bilimleri
Enstitüsü- Kimya Anabilim Dalı (2010-bugün)
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Hayriye Gök İlköğretimokulu – Öğretmen(2007-2010)

İLETİŞİM

E-posta: demet833@hotmail.com