

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

AKSEPTÖR YAN GRUPLAR İÇEREN
YENİ TÜR İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ
ELEKTROKİMYASAL VE FOTOKİMYASAL
KARAKTERİZASYONLARI

Eda OĞUZHAN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 20/07/2012

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

EDA OĞUZHAN tarafından **PROF. DR. EYÜP ÖZDEMİR** yönetiminde hazırlanan “ **AKSEPTÖR YAN GRUPLAR İÇEREN YENİ TÜR İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ ELEKTROKİMYASAL VE FOTOKİMYASAL KARAKTERİZASYONLARI** ” 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

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi **ÇOMÜ BAP** tarafından **2011/005** no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Eda OĞUZHAN

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimin boyunca ilminden faydalandığım, bilgisi, deneyimi ve fikirleriyle yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarında tez boyunca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Sermet KOYUNCU' ya, yine laboratuvar çalışmaları aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen sevgili eşi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim dalı Araştırma Görevlisi Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı doktora öğrencisi Emre SEFER'e de engin bilgileriyle benden her türlü yardımı esirgemediği için teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük bir fedakârlıkla desteklerini esirgemeyen sevgili annem Nermin OĞUZHAN' a, değerli babam Ahmet Feyzi OĞUZHAN' a ve sevgili abim Çağrı OĞUZHAN'a da çok teşekkür ederim.

Eda OĞUZHAN

SİMGELER VE KISALTMALAR

AlCl_3	Alüminyumklorür
A	Akseptör
Ag/AgCl	Gümüş/gümüşklorür
BF_4^-	Tetrafloroborat
BODIPY	4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-sindasen
CB	İletim bandı
CHCl_3	Kloroform
CH_3CN	Asetonitril
CH_3COCH_3	Aseton
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Toluen
Cu	Bakır tozu
c	Işık hızı
CHCl_3	Kloroform
$\text{CHCl}_3\text{-d}$	Dötero-kloroform
CH_3CN	Asetonitril
CH_2Cl_2	Diklorometan
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Toluen
CV	Döngüsel voltametri
DDTP	2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiyenol[3,4-b]pirazin
DCM	Diklorometan
DCM	Diklorometan
DMF	N,N-dimetil formamit
DMA	N,N-dimetil asetamit
D	Donör
E_g	Elektrokimyasal bant boşluğu
E_g'	Optik bant boşluğu
elek'd	Elektrot
EtOAc	Etilasetat
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
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
E-0	1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion
E-1	1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol
E-2	4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin
E-3	6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion
E-4	6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion
$FeCl_3$	Demir (III) klorür
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_2CO_3	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
$LiClO_4$	Lityum perklorat
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MeOH	Metanol
$MgSO_4$:	Magnezyumsülfat

mV/s	milivolt/saniye
N ₂ H ₅ OH	Hidrazinyum hidrat
Na ⁺ Npt ⁻	Sodyum naftalid
NaClO ₄	Sodyum perklorat
NaHCO ₃	Sodyumbikarbonat
NMR	Nükleer manyetik rezonans
nm	nanometre
OLED	Organik ışık yayan diyot
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PAc	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
Pfu	Polifuran
PF ₃	Fosfortriflorür
PLED	Polimerik bazlı ışık yayma diyotu
Pd/C	Paladyum aktif karbon
PTSA	P-toluensülfonikası
S	Siemens
sol'n	Çözelti
SCE	Doygun kalomel elektrot
SNS	Tiyofen-Pirol-Tiyofen
(SN) _x :	Poli(sülfürnitrid)
S ₀	Singlet temel hal
S ₁	Singlet uyarılmış hal
S/cm	Siemens/santimetre
T	Sıcaklık
T ₁	Triplet uyarılmış hal
TBAPF ₆	Tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat
%T	yüzde geçirgenlik değeri
UV	Mor ötesi bölge
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
V	Volt

VB	Değerlik bandı
σ	Mott sıçrama modeline göre iletkenlik
σ_0 ve T_0	Mott sıçrama modelinde sırayla iletkenlik ve sıcaklık sabitleri
γ	Bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir.
λ	Dalga boyu
π	pi

ÖZET

AKSEPTÖR YAN GRUPLAR İÇEREN YENİ TÜR İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ ELEKTROKİMYASAL VE FOTOKİMYASAL KARAKTERİZASYONLARI

Eda OĞUZHAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

20/07/2012, 73

Bu çalışmada akseptör yan grup içeren elektroaktif monomer sentezlenmiş ve elektrokimyasal yolla ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Sentezi yapılan tüm çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapısal karakterizasyonunu belirlemek amacıyla ¹H-NMR ve FT-IR spektrofotometre ölçümleri yapılmıştır. Bileşiğin 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 mekanizması belirlenmiştir. ITO/Cam yüzeyine elektrokimyasal yolla kaplanan polimerlerin elektrokromik davranışları, spektrokimyasal ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Geniş bir renk skalasının aynı polimer film üzerinde, farklı potansiyellerde gözlenmesi mümkün olabilmektedir. Kinetik çalışmasında, elektrokromik polimerlerin yükseltgenme indirgenme cevap zamanları ve kararlılıklarının iyi olduğu saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: SNS, donör-akseptör polimerler, elektrokromik malzemeler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW TYPE OF CONDUCTING POLYMERS CONTAINING SIDE GROUPS THEIR ELECTROCHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL CHARACTERIZATIONS

Eda OĞUZHAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science.

Advisor: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

20/07/2012, 73

In this thesis, electroactive monomer containing acceptor side groups was synthesized and polymerized onto the surface of ITO/glass 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. Electrochromic behaviours of donor-acceptor polymers coated on to ITO/glass surface via electrochemical process were determined by the spectro-electrochemical measurements. It was possible to observe a wide color scale on the same polymer film with different potentials. As a result of kinetic study, oxidation and reduction response times and stabilities of the polymer films were determined as quite good.

Key Words: SNS, donor-acceptor polymers, electrochromic materials.

İÇERİK	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1.İletken Polimerler.....	1
1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	3
1.2.1. İletkenlik mekanizması	4
1.2.1.1. Yük taşıyıcılar	4
1.2.1.2. Katkılama (Dopingleme)	5
1.2.1.3. Sıçrama (Hopping)	7
1.2.2. Bant teorisi.....	8
1.2.3. İletken polimerlerin sentezi	10
1.2.4. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması	12
1.2.5. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi.....	13
1.3. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri	14
1.4. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları	17
1.5. Donör-Akseptör Tipi Moleküllerde Elektron ve Enerji Transferi..	19
1.6. Elektrokromik Polimerler.....	24
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	51
3.1. Kullanılan Malzemeler	51
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri	51
3.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)	51
3.2.2. ¹H-NMR spektroskopisi.....	51
3.2.3. Mor ötesi-görünür bölge absorbsiyon spektroskopisi (UV-Vis)	51

3.2.4. Mor ötesi-görünür bölge floresans spektroskopisi (UV-Floresans).....	52
3.2.5. Elektrokimyasal çalışma ünitesi	52
3.2.6. Spin coater film kaplama ünitesi.....	52
3.3. Donör-Akseptör Yapıda Elektroaktif Monomerin Sentezi ve Polimerizasyonu.....	53
3.3.1. 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion sentezi (E0).....	53
3.3.2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol sentezi (E1).....	53
3.3.3. 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin sentezi (E2).....	54
3.3.4. 6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion sentezi (E3).....	55
3.3.5. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion sentezi (E4).....	57
3.3.5.1 E-4 molekülünün elektrokimyasal polimerisasyonu...	58
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	60
4.1. E-4 Molekülünün Yapısal Karakterizasyonu.....	60
4.2. E-4 Monomer ve Polimerinin Optik Karakterizasyonu	63
4.3. E-4 Monomer ve Polimerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu..	66
4.4. ITO/Cam Yüzeyine Kaplanan Poli-E4' ün Sektroelektrokimyasal Karakterizasyonu	69
BÖLÜM 5- SONUÇ ve ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	74
Ekler	I
Çizelgeler	VII
Şekiller	VIII
Özgeçmiş	XII

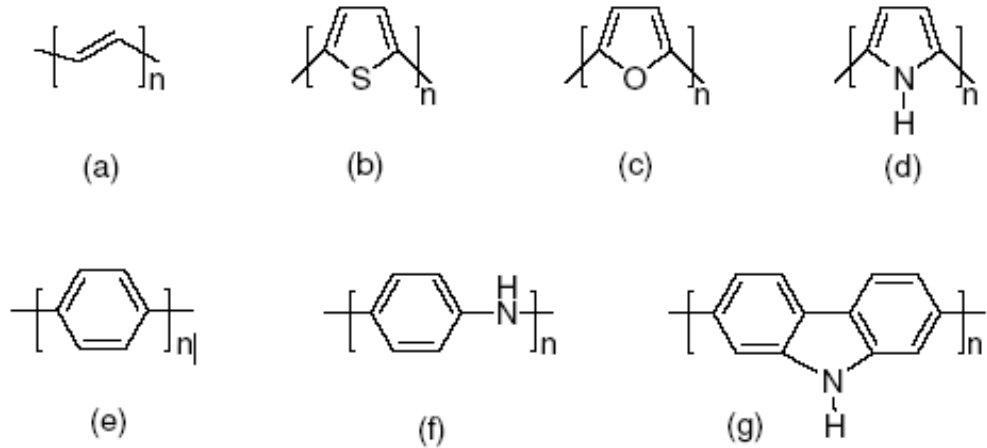
BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimer maddeler elektriksel yalıtkanlık açısından iyi maddeler olarak bilinmektedir. Elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda bu özelliklerden dolayı önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları önemli üstünlükleridir. Doğal polimerik maddelerin tarihsel gelişim içinde yerlerini modifiye edilmiş yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmalarının sebebi; hammadde azlığı, ham maddelerin işlenmesinde yaşanan sorunlar, endüstriyel kullanımda ortaya çıkan problemler, ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin zayıf olmasıdır. Polimerlerin üstün mekanik özelliği ile beraber iletken özelliğinin katılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar ile, polimerlerin endüstrideki kullanım alanları genişlemiştir (Kobayashi ve ark., 1984). 1977’ de Shirakawa ve arkadaşları, konjüge bağ düzenine sahip bir polimerin iyotla doplanarak iletken özellik kazanabileceğinin fikrini ortaya atmış, polimerlerin teknolojik gelişimi için farklı bir kapı açmışlardır (Shirakawa ve ark., 1977). Bununla beraber iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar arttığı ve bu tür polimerler kullanılarak üretilen birçok malzemenin ticarileştiği görülmektedir.

1.1. İletken Polimerler

Yük transferi yapmakla görevli olan organik bileşikler (yük transfer kompleksleri) üç grup halinde incelenirler. Bunlar; iyon radikal tuzları, organometalik türler ve konjüge organik polimerlerdir. Elektro aktif iletken polimerler, daha önceden inorganik sistemlerde bulunan elektriksel ve optik özellikler sergilemektedirler. İletken polimerler moleküler yapıda bulunmalarından dolayı silikon gibi inorganik kristal yarı iletkenlerden farklılık gösterirler (Duke ve ark., 1980). İletken polimerler konjüge π -elektron iskeletine sahip olması sebebiyle elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron hareketi gibi elektronik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Yüksek iletkenlik özelliğine sahip olan iletken polimerler, sentetik metal olarak da adlandırılırlar (Gerard ve ark. 2002). 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 gösterdiğini bulması ile oluşmuştur (MacDiarmid ve ark. 1976). $(SN)_x$ ün bu ilgi çekici elektriksel özellikleri ise bugün bildiğimiz iletken polimerlerin gelişmesinde bir adım olmuştur. Heeger ve MacDiarmid poliasetileni Shirakawa yöntemi ile 1970’ lerin sonunda sentezlemiş ve iletkenliğini iyot ile yük transferi sonucu oksidatif doping meydana getirerek arttırmışlardır

(MacDiarmid ve ark., 1977). Konjüğe π -sistemine sahip en basit yapı PAC'dir. Çok iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olan PAC, hava ile temas ettiği zaman çok kolay oksitlenmesi ve kararlılığının az olması nedeniyle ticari uygulamalarda yetersiz kalmıştır (Waltmann, 1986). İletken polimerler alanında yapılan araştırmalar, işlenebilir, atmosfer şartlarında bozunmayan ve yükseltgenmeyen yeni aromatik ve heteroatomik konjüğe sistemler üzerine yoğunlaşmanın sebebi PAC' in dezavantajlarıdır. Konjüğe poli(heterohalka)ların gelişmesindeki en önemli adım ise, pirolden, oksidatif elektropolimerizasyon yolu ile elde edilen polipirolün yüksek iletkenlik göstermesi (100 S/cm) ile atılmıştır (Tian S ve ark. 2004). Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi daha sonra diğer aromatik bileşikler ile tiyofen, furan, anilin ve karbazol içeren heteroatomik halkalara uygulanarak iletken polimer sentezleri yapılmıştır. Bunlardan bazıları, 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) Polipirol e) Polifenilen f) Polianilin g) Polikarbazol.

İletken organik moleküllerin elektrokromik cihazlarda, pillerde, güneş enerji sistemlerinde ve sensörlerdeki uygulamalarında fazla ilgi çektiği görülmektedir. Poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipirol ve polikarbazol gibi iletken polimerler doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Saraswathi ve ark 1999). İletken polimerlerle yapılan piller, şarj edilebilir, daha uzun ömürlü ve 50 mA/cm² üzerinde akım yoğunluğu, 10 Watt-h/kg enerji yoğunluğu oluşturmaktadır. Politiyofenler uygulanan gerilime göre kırmızıdan maviye renk değişimi göstermekte ve optik hafıza

elementi olarak kullanılmaktadırlar (Kumar ve Sharma, 1998). Gazard ve Gambert (1986), iletken poliheterosiklik maddelerin, elektrokromik cihazlarda ve termal smart pencerelerde kullanılabilceğini görmüşlerdir. Nörotransmitterlerde PPy filmleri beyine ilaç salım sistemi (kontrollü ilaç salınımı) olarak kullanılmıştır (Zinger ve Miller, 1984). Bunun dışında iletken polimerler diyot, kapasitör, transistör olarak kullanılmaktadır. Hitachi-maxell tarafından 4MB'lık baryum ferrit disklerin antistatik kaplamaları için Polianilin kullanılmıştır (Friend ve ark., 1993).

İletken polimerlerdeki ortak özelliklere bakıldığında, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içerdiği belirlenmiştir. Yalnız, polimerik materyalin iletkenlik göstermesi için konjügasyon tek başına yeterli değildir. Konjügasyona ilave olarak, ekstra elektron taşıyan ya da elektronca fakir yük taşıyıcılarının polimere enjekte edilmesi gereklidir. Bu işlem ise daha sonra anlatılacak olan dopingleme işlemi ile yapılır. İletken polimerler, ekonomik olmaları ve ince tabaka halinde elde edilebilmeleri gibi potansiyel avantajlara sahip olduklarından her geçen gün kullanım alanları biraz daha genişlemektedir. Korozyon önleyici, kompakt kapasitörü, antistatik kaplama, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine olanak verdiğiinden süslü camlardaki kullanımları bunlara örnek olarak verilebilir. Belki yakında, aydınlatma işlemine daha fazla kolaylık sağlaması amacıyla duvarlara yapıştırılmış elektrolüminesant plastik kağıtların kullanımı da görülecektir.

1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletken polimerlerin tamamındaki başlıca yapısal özellik, daha önce belirtildiği gibi, hepsinde polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) bulunmaktadır. En basit örnek olan poliasetilen ve politiyofen (CH)_x Şekil 1.2' de gösterilmiştir.



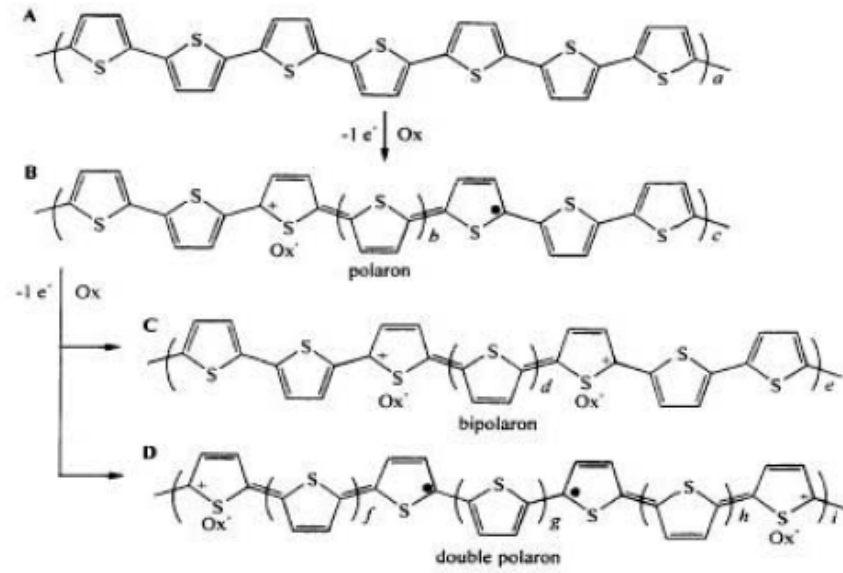
Şekil 1.2. Konjüge polimerlere iki örnek. a) Poliasetilen b) Politiyofen.

1.2.1. İletkenlik mekanizması

1.2.1.1. Yük taşıyıcılar

Konjüge polimerlerde iletkenlik mekanizması, konjüge polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketiyle yük taşıyıcılar sayesinde yürümektedir. Bu yük taşıyıcılar, ya pozitif – p tipi ya da negatif –n tipi olmak üzere sırasıyla polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar. –n tipi taşıyıcılarla, –p tipi taşıyıcılar aynı işlevi görmesiyle beraber, aşağıda politiyofenin –p-tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklanmıştır.

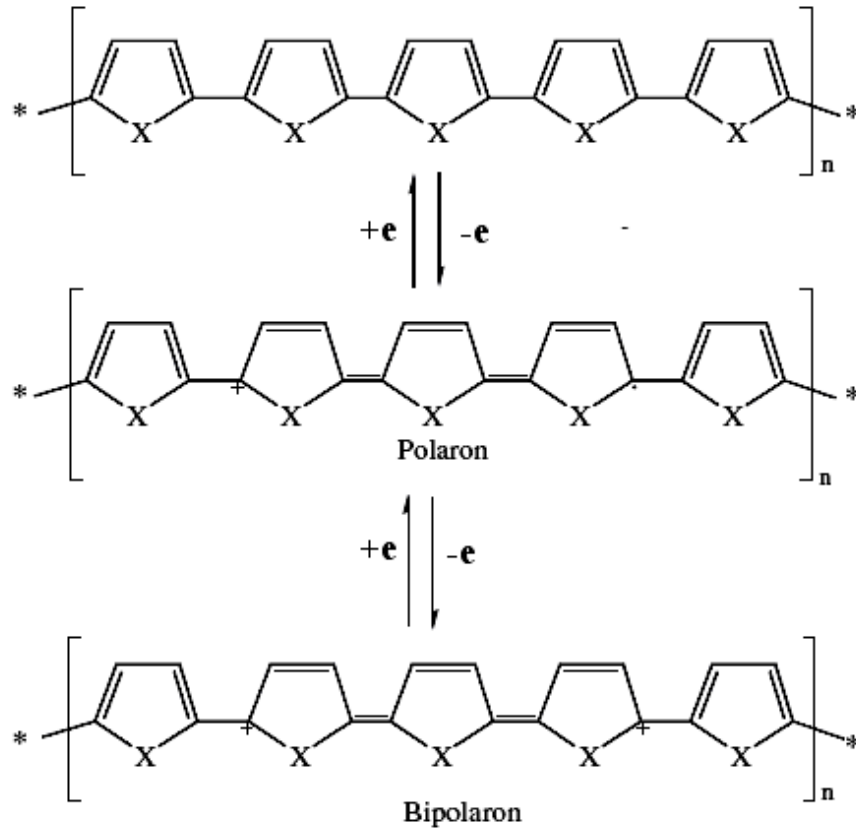
Politiyofende yükseltgenme sebebiyle yapısal değişiklikler meydana gelir (Şekil 1.3.). Politiyofen polimer zinciri yükseltgendiğinde (-p tipi doping) (Şekil 1.3. A) ise, elektronun değerlik bandından uzaklaşmasıyla bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur (Şekil 1.3. B). Elektronötralliğin sürdürülebilmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difuze olmakta ve polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak (Şekil 1.3. C), polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ve enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğunu daraltır. Benzer durum polimer indirgendiğinde de (-n tipi doping) gerçekleşmekte olup ancak burada enerji düzeyleri iletkenlik bandının altındadır (Baudoin ve ark. 1989). Bir elektrik alanda polimer zinciri boyunca hareket edebilen, polaronlar ve bipolaronlar bu özellik sayesinde elektriği iletirler.



Şekil 1.3. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenmesi sonucunda, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler.

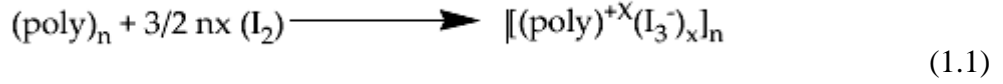
1.2.1.2. Katkılama (Dopingleme)

Elektriksel iletkenlik bir konjüge polimerde, yalıtkan veya yarı iletkenlik değerlerinden ($10^{-10} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), metalik iletkenlik değerlerine ($1 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) kadar değiştirilebilir. Polimer iletkenliğin artırılması, doping olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile yapılır. Yani, bir yükseltgenin polimerden elektron alması veya bir indirgenin polimere elektron ilavesi sonucunda (redoks yöntemi) doping işlemi gerçekleşir (MacDiarmid ve Heeger,1979; Kanatzidis, 1990). Buna göre, doping işlemi, genellikle polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirmeyen, tersinir bir işlemdir (Şekil 1.4). İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal yolla doplanırlar. Kimyasal yolla dopingleme, uygun bir yükseltgen veya indirgenin polimerle reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Elektrokimyasal yolla dopingleme ise bir çözelti içinde polimer filminin uygun potansiyele taranması ile yapılır (MacDiarmid, 2001).



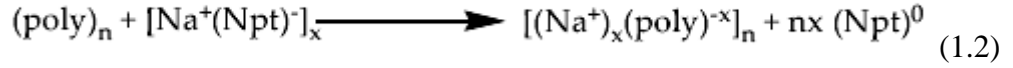
Şekil 1.4. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi.

Kimyasal dopingleme ya AsF_3 , PF_3 veya I_2 gibi gazların reaksiyonu ile ya da FeCl_3 ' ün sulu çözeltisi içinde gerçekleştirilir. Polimerin I_2 ile yükseltgenmesine (p-doping) ait reaksiyon



şeklindedir.

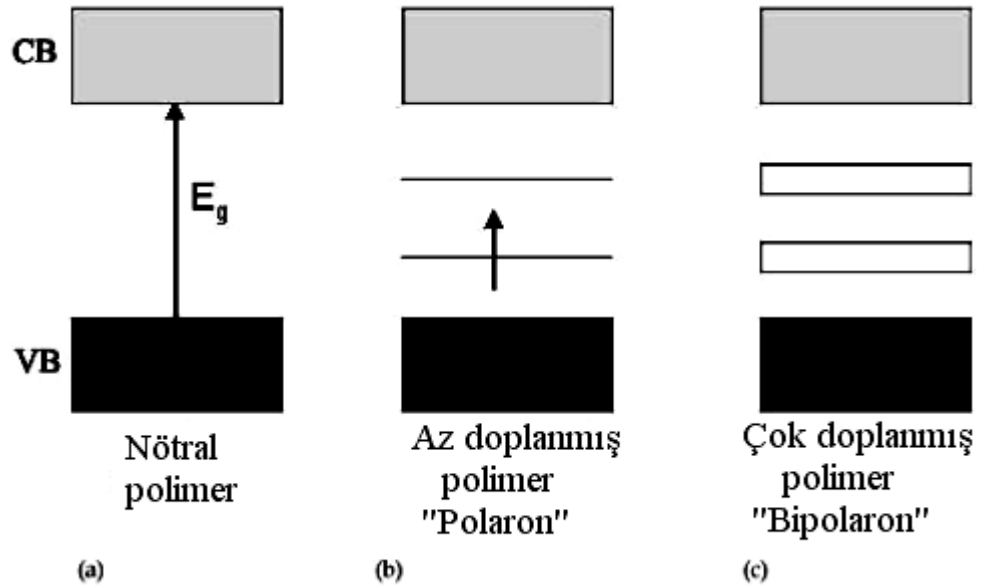
Genel olarak, polimerin bir n-tipi dopinglenmesi ise tetrahidrofuran çözeltisi içinde sodyum naftalid (Na^+Npt^-) ile



şeklinde oluşur.

Burada poli; bir π -konjüge polimeri, n; polimer sayısını ve x; polimer zincirinden karşıt iyonlara transfer olan yük miktarını gösterir (Yoshino ve ark., 1986., Riande ve ark., 2004).

Dopingleme düzeyinin ayarlanmasıyla beraber, polimerin doplanmamış (yalıtkan veya yarı-iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki haller de kolaylıkla gözlenir (Şekil 1.5).



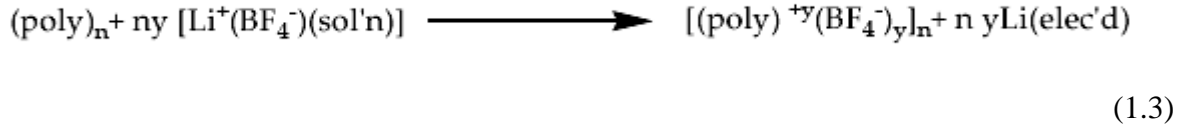
Şekil 1.5. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri.

Elektrokimyasal dopingleme, doping yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yol olduğu bilinir. Elektrokimyasal doping işleminde; elektrot, konjüge polimerden elektron

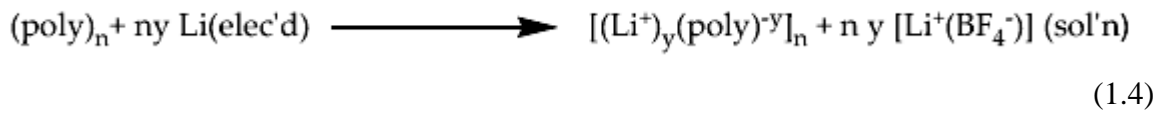
alır veya polimere elektron verir ve aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difuze olmaktadır (MacDiarmid ve Heeger,1979).

Elektrokimyasal doping aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir:

p-tipi:



n-tipi:

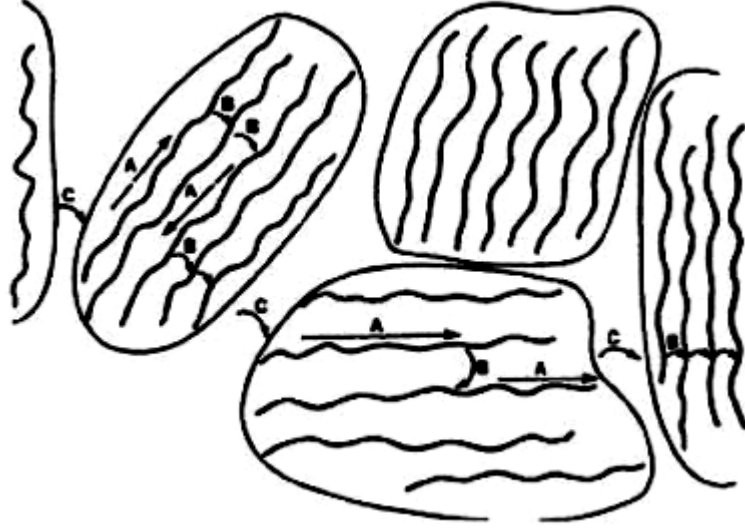


Burada sol'n çözelti ve elek'd elektrodu ifade etmektedir.

1.2.1.3. Sıçrama (Hopping)

İletken polimerlerde, iletkenlik mekanizmasını anlamak ve özelliklerini açıklamak bilim adamlarının uzun zamanlarını almıştır. İletkenliğin açıklanmasının en büyük zorluğu, yük taşıyıcılarının hareketidir. Dopingleme işlemi sırasında potansiyel yük taşıyıcıları meydana gelir ve onların iletkenliğe katkı sağlaması için hareketli olmaları gereklidir (Duan ve ark., 1997).

Elektriksel yüklerin hareketi zincir boyunca, ya zincir-içi taşınma (Şekil 1.6 A) ya da bir zincirden diğerine sıçrama yolu ile taşınma (zincirler arası) şeklinde olmaktadır (Şekil 1.6 B). Zincir içi taşınma polimerin konjügasyon etkisine bağlı iken, zincirler arası taşınma ise polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu olmamakla beraber, aynı zincirin konjüge kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelmektedir (Şekil 1.6 C).



Şekil 1.6. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi.

Bu sebeple, yüklerin tüm hareketleri, zincir-içi, zincirler-arası ve partikül içi hareketler olarak sıralanabilir. Polimer ağı içindeki hareketlilik bu üç değerden oluşur. Yani, hareket, μ , ve buna bağlı iletkenlik, hem mikroskobik (zincir-içi ve zincirler arası) ve hem de makroskopik (partikül-içi) parametrelerle belirlenir.

İletkenlik mekanizmasını açıklayan türlü sıçrama modelleri ortaya konmuştur. Mott sıçrama modelinde, iletkenlik;

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

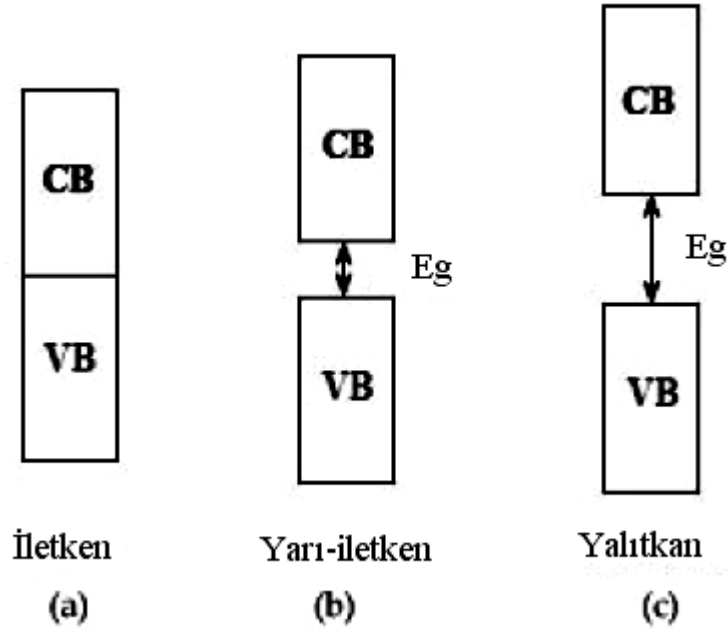
formülü ile verilir. Burada, σ_0 ve T_0 sabitler ve γ bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir. Bu sayı, boyuta bağlı olarak, sıçrama yöntemi yolu ile aşağıdaki formül ile bulunabilir (Lyons, 1994).

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

Polimer sistemlerinde boyutluluğun, yük taşıyıcılarına uygun bir tür transferini ifade ettiği düşünülür. Birçok polimerik materyalin elektronik iletkenliği 3 boyutlu (3-D) olmakla beraber, doğrusal $\log \sigma$ vs. $T^{1/4}$ bağımlılığı sıçrama yönteminde transfer için geniş bir aralıkta kullanılmaktadır (Epstein ve ark., 1998; Rieke ve ark., 1995).

1.2.2. Bant teorisi

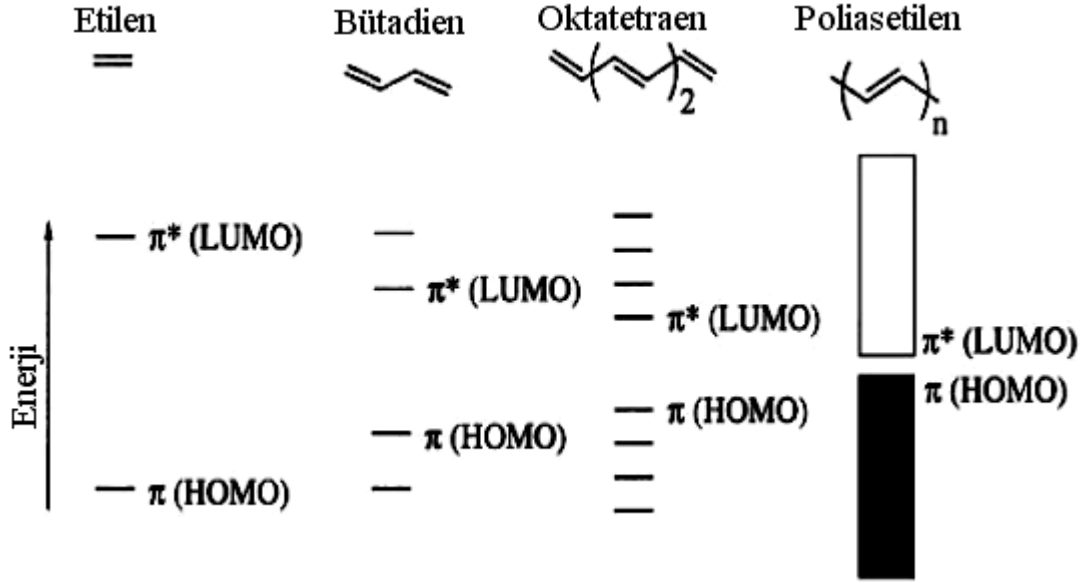
Elektriksel iletkenlik, elektrolitik iletkenlik ve elektronik iletkenlik olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrolitik iletkenlik, elektrik akımının iyonlar yardımıyla iletilmesi iken; elektronik iletkenlik, elektronlar yardımıyla iletilmesidir. Metallerin iletkenliğinin elektronik iletkenlik olduğu ve bu iletkenlik türü aşağıda verilen bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Bu teoride asıl olan maddelerdeki dolu bant (valens elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçmektedirler. Elektronların bu hareketi ile maddede iletkenlik meydana gelir. Elektronların dolu banttan boş banda geçme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özellik gösterirler.



Şekil 1.7. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı.

Bu teoriye göre en düşük enerjili boş banda *iletim bandı* (CB) ve en yüksek enerjili dolu banda ise *değerlik bandı* (VB) denmektedir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, *bant boşluğu* (E_g) adı verilen değeri vermektedir (Reynolds ve ark., 1998). Bu duruma göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki boşluğun az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır. Yarı iletkenlerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğu 1 – 4 eV arasında olmalıdır. Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşılık gelmektedir (Blasse ve Grabmaier, 1994), bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Bant yapısı; konjüge polimerlerde, π orbitallerinin zincir

boyunca tekrarlanması ile oluşmaktadır. Bu teoremin konjüge polimerlere uygulanışı ise şekil 1.8.' de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi.

1.2.3. İletken polimerlerin sentezi

İletken polimerlerin sentez işlemi için tek bir yöntem olmamakla beraber, hepsinde π -elektron konjügasyonunun artırılması en önemli noktadır. İletken polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilmektedirler. Kimyasal olarak, kondenzasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile yalıtkan olarak elde edilebilen polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle doplanarak iletken hale getirilebilirler. Elektrokimyasal yöntemde; polimerler, yükseltgenmiş hallerinde, iletken olarak elde edilmektedirler. Polimer filmlerinin morfolojisi ve kalınlığı ise elektroliz süresince kontrol edilir (Koomehl ve Schopf, 1997). Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilmektedir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilir. Genellikle potantiostatik koşullar ince filmler elde edebilmek ve galvanostatik koşullarda kalın filmler elde edebilmek için kullanılır.

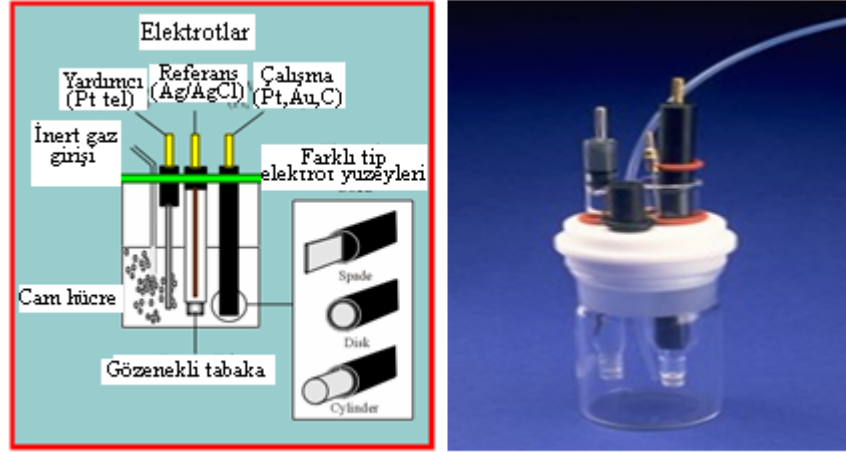
Elektrokimyasal yöntemin basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi sebebiyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilebilir. Bununla beraber katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem

kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir (Kumar ve Scharma 1998). Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı hassas bileşiklerle elektrokimyasal yöntem kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 1.1' de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmektedir (Gurunathan 1999).

Çizelge 1.1. 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

Standart üçlü elektrot sistemi, çalışma elektrodu, yardımcı elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır. Polimer filmleri yükseltgenme işlemi ile oluştuğu için elektrotlar oksitlenmesi gereklidir. Bu yüzden çalışma elektrodu olarak genelde Pt, Au ve ITO gibi inert türler kullanılmalıdır. Yardımcı elektrot olarak Pt, Au, Ni vb. kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot (SCE) ve Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Destek elektrolit seçimi ise çözünürlük, ayrışma ve nükleofilik özelliklere sahip olma parametrelerine dayanmaktadır. Şekil 1.9' da üçlü elektrot sistemi görülmektedir.



Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi.

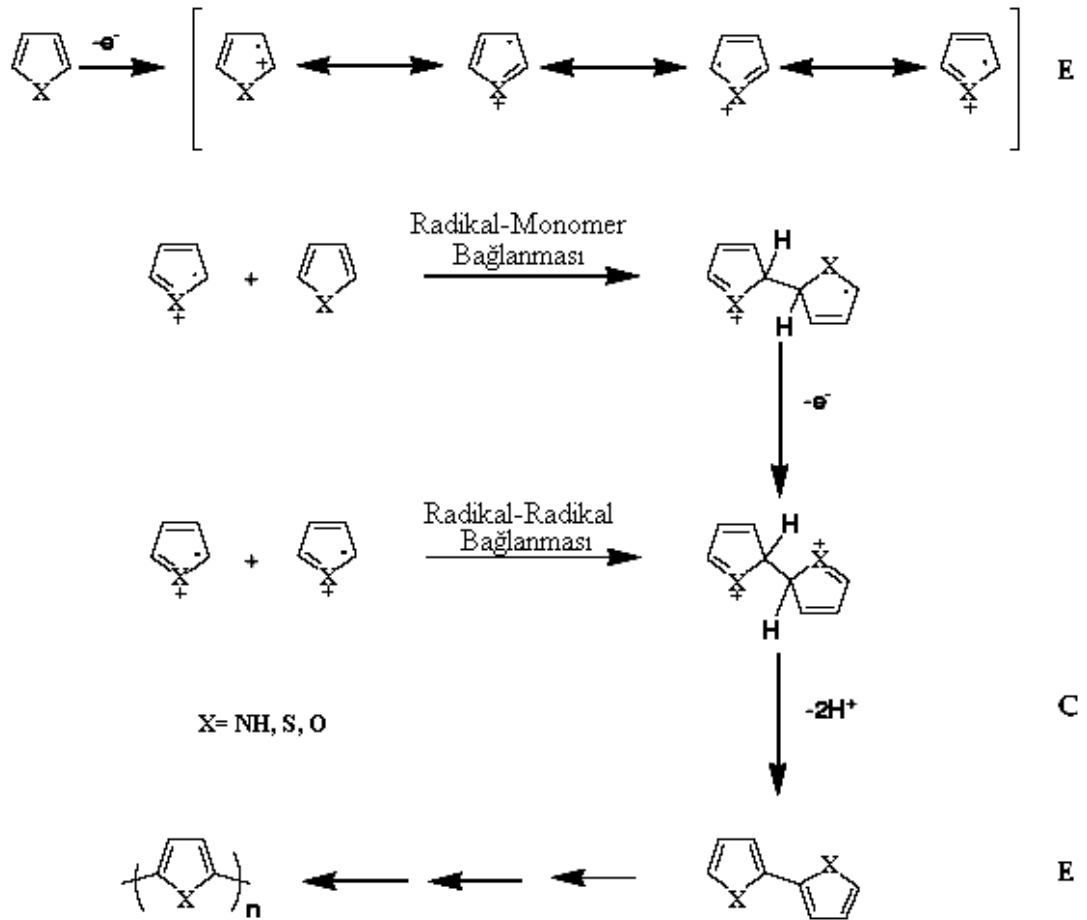
Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajlarını sıralayacak olursak;

- a- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- b- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- c- Polimer filmi doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulmaktadır.
- d- Homojen filmler elde edilir.
- e- İstenilen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmektedir.
- f- Kopolimer ve aşırı kopolimerleri elde edilebilir.
- g- Saflaştırma işlemine gereksinim duyulmaz.

1.2.4. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Şekil 1.10' da heterohalkaların anodik bağlanma yoluyla elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması şema halinde verilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyonun ilk adımında (E), monomer yükseltgenerek radikal katyon haline dönüşür. Elektron-transfer reaksiyonunun, monomerin çözüldüden difüzyonuna göre daha hızlı olması nedeniyle, oluşan yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yüzeyi yakınında bulunurlar. İkinci adım, bağlanma iki farklı yolla ilerler ve bu sebepten dolayı daha karmaşıktır. Bağlanma, iki radikal katyonun birleşmesi ile veya heterohalkalı monomere radikal katyonun eklenmesi ile ilerler. Radikal-radikal bağlanması, iki radikalın bağlanarak, öncelikle dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve ardından iki protonun kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının meydana gelmesi basamaklarını içerir. Aromatik yapının

tekrar eldesi kimyasal basamak ile gerçekleşmektedir (C). Uygulanan potansiyel nedeni ile dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenir ve radikalik hale gelir. Bu şekilde polimerizasyon devam eder. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikalik katyon, monomer ile reakte olur bununla beraber, diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötral dimer oluşturur. Oluşan bu dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelmesi ve ortamdaki bir monomere saldırması sonucunda trimer yapı meydana gelir ve bu şekilde bağlanma sürer ve polimer zinciri uzar. Oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelmesiyle ve elektrot yüzeyinde çökmesi sonucunda polimerleşme sonlanır (Pagani ve ark., 1993; Audebert ve ark., 1995). Elektropolimerizasyon, genel bir E(CE)n mekanizmasına göre ilerler.



Şekil 1.10. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.

1.2.5. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi

Farklı uygulamalar için, heteroatom içeren iletken polimer sentezleme işlemlerinde, substitüsyon çok önemlidir. Polimerin yan zincirindeki substitüentin yapısal karakteri (elektron alan-akseptör veya elektron veren-donör) ve pozisyonu, polimerin çözünürlüğünü, bant boşluğunu, iyonik iletkenliğini, morfolojisini ve diğer bileşiklerle kompozit oluşturabilme özelliğini etkiler. Heteroatom içeren polimerlerin, yapısındaki elektronegatif S, N ve O gibi atomlardan dolayı zincirler arası etkileşim fazla olur ve çözünürlükleri düşer. Ancak bu tür monomerler 3 pozisyonlarından uzun alkil zincirleri ile substitüe edildiklerinde, polimerizasyon sonunda, zincirler arası mesafe artması sebebiyle, çözünürlük artar (Inganas ve diğ., 2003).

Heteroatom içeren polimerlerin elektron yoğunluğu, elektron çekici veya elektron salıcı grupların meydana getirdiği elektronik etki nedeniyle değişir. Örneğin; bu tür monomerler siyano, aldehit veya nitro gibi elektron çekici gruplarla substitüe edilirse, substitüe edilmemiş moleküle göre daha yüksek potansiyelde yükseltgenirler; bu da elektropolimerleşmelerini güçleştirir. Elektrodonör gruplar için bu durum tam tersidir. Yani, elektrodonör gruplarla substitüe edilen heteroatom içeren monomerler, halka içindeki elektron yoğunluğunun artmasıyla beraber daha düşük bir potansiyelde yükseltgenerek, elektrokimyasal polimerizasyona uğramaktadırlar.

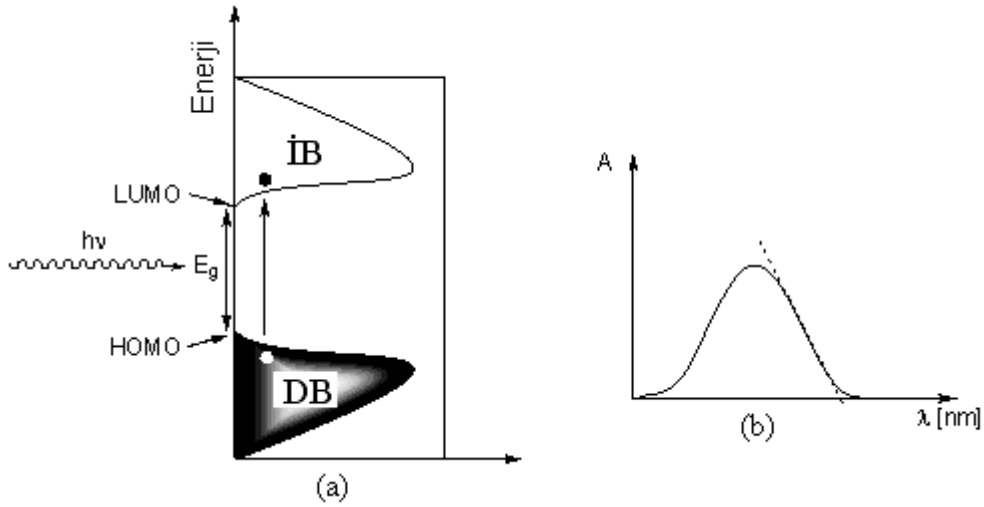
Substitüent yükseltgenme potansiyelini de etkiler ve molekülün temel hal enerji seviyesini düşürür veya arttırır. Buna bağlı olarak bant boşluğu değeri de değişmektedir. Örneğin; politiyofenin bant boşluğu 2.0 eV değerinde iken, tiyofenin 3,4 pozisyonlarından etoksi grupları ile substitüe edilmesi ile oluşan, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)' in bant boşluğu değeri 1.6 eV' dur (Reynolds ve Irvin, 1998).

1.3. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Tüm moleküller doğada, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Yarı iletken konjuge polimerlerin band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişir ve çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Yeterli bir enerjiyle molekül tarafından ışık absorblandığında [Şekil 1.11 (a)] görüldüğü gibi bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer.

Organik elektronik sistemlerde kullanılması planlanan moleküllerin en önemli özelliklerden biri bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesi

olacaktır (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO'dan LUMO seviyesine uyararak için gereken en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı veya azalışı absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron, temel hale geçerken ışımali veya ışımaz olarak geri döner. Optik band boşluğu, polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili haline geçişe çizilen teğet ile belirlenir (Şekil 1.11.b), bu teğet ve apsisin kesişimi ile molekülün optik band boşluğu (E_g) değeri belirlenebilmektedir.



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

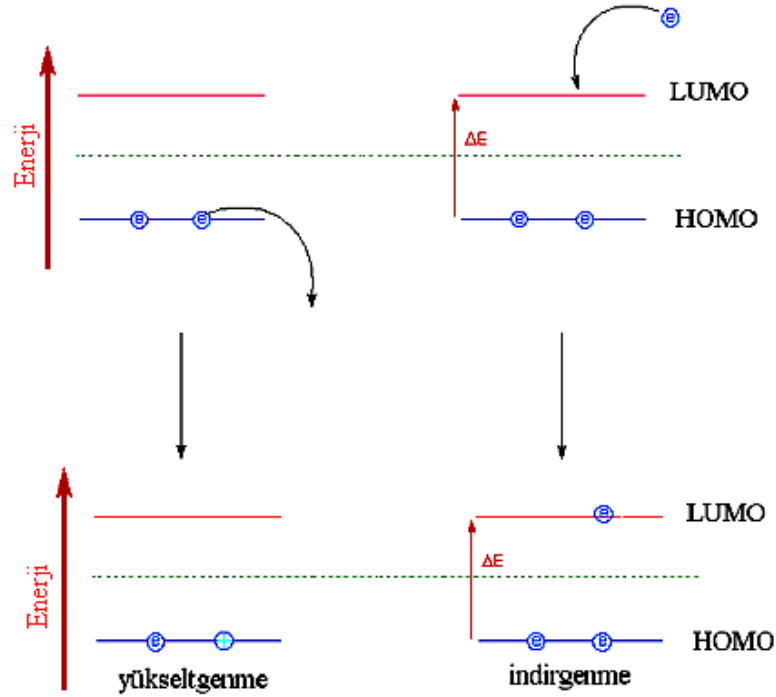
Buradan belirlenen değer dalgaboyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Ölçülen bu dalgaboyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılır.

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

Yukarıdaki 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) açıklar. Bilindiği gibi 1eV, $1,602 \times 10^{-19}$ J' e eşittir ve hesaplamalar bir çevrim eşitliği ile yapılırsa aşağıdaki denklem bize band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (1.8)$$

Band boşluğu değeri bu şekilde belirlenebilmektedir; fakat HOMO ve LUMO'nun enerjistik olarak ayrı ayrı değerleri saptanamamaktadır. İletken polimerlerde HOMO ve LUMO seviyeleri, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal band boşluğu değerleri döngüsel voltametri tekniği sayesinde belirlenebilir. Bilindiği gibi döngüsel voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile beraber yükseltgenip indirgenebildiği belirlenmektedir. Bu teknikle enerji bandlarının enerjilerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gereklidir. İletken polimerlerin yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vermesinden dolayı, döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO pozisyonuna elektron almasından dolayı döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilmektedir (Şekil 1.12).



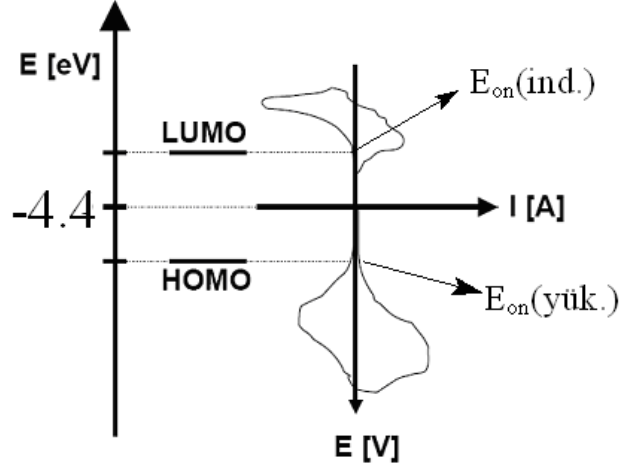
Şekil 1.12. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve ark. tarafından önerilen eşitlik kullanılabilir (Cowan ve Drisko. 1970).

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

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

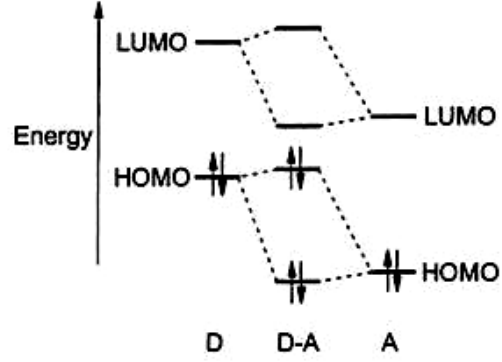
Yukarıda; $E_{on(ind.)}$ döngüsel voltamogramda moleküle dair indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{on(yük.)}$ ise döngüsel voltamogramda moleküle dair yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini gösterir. Değerlerin enerjistik olarak karşılıklarını Şekil 1.13 gösterir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



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

1.4. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları

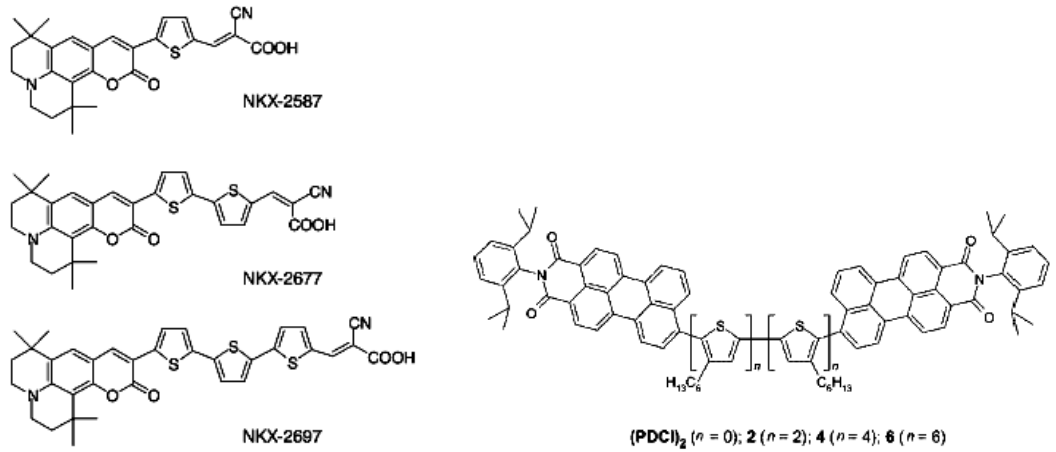
Donör-akseptör tipi polimerlerde düşük bant boşluğunun önemi, az bir potansiyel aralığında türlü elektronik hallere (-p tipi veya -n tipi) ulaşabilme kabiliyetlerinden dolayıdır. Güçlü bir donör molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek, bir akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması beklenir. Donör ve akseptör kullanılarak bir molekül sentezlendiğinde, oluşan yeni HOMO enerji düzeyi, donörün HOMO düzeyine ve LUMO enerji düzeyi ise akseptörün LUMO düzeyi ile benzer olacağından, elde edilen donör-akseptör molekülün HOMO/LUMO boşluğu (bant boşluğu) azalır. Güçlü bir donörün, güçlü bir akseptörle kombine edilmesi sonucunda bant boşluğu daha az olan konjüge polimerler elde etmek olasıdır (van Mullekom, 2001). Bu tip polimerlerin kullanım alanları, fotovoltailer polimerik ışık yayan diyotlar (PLED) ve elektrokromiklerdir.



Şekil 1.14. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.

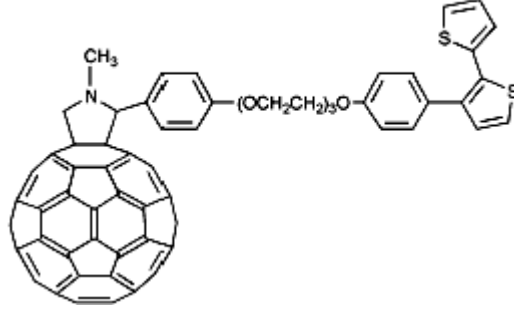
Özellikle elektrokromik materyallerde, polimer zinciri üzerinde elektro-donör ve elektro-akseptör grupların bulunmasıyla çeşitli elektronik geçişler sağlayacağından, uygulanan pozitif ve negatif potansiyel ile çok geniş bir renk skalasının polimer filmi üzerinde görülmesi olasıdır (Sönmez, 2005).

Donör-akseptör tipi moleküller literatürde polimer zincirindeki pozisyonlarına göre iki şekilde isimlendirilirler. Birinci olarak, donör grup, akseptör grup ile polimerin ana zinciri üzerinde düzenli veya düzensiz olarak tekrarlanmaktadır ve bu tür polimer veya moleküllere literatürdeki adıyla “*dyad*” veya “*triad*” moleküller denir. Örnek olarak aşağıdaki moleküller verilebilir. (Chen ve ark., 2005; Cremer ve ark., 2005; Mullen ve ark., 2005).



Şekil 1.15. Donör akseptör tipi dyad ve triad moleküller.

İkinci olarak ise, akseptör grup donör polimer zincirinin yan grubunda yer almaktadır ve bu tür polimer veya moleküller “*double cable*” olarak isimlendirilirler. Örneğin literatürdeki tiyofen-fulleren *double cable* polimeri aşağıda gösterildiği şekildedir (Cravino ve diğ, 2000).



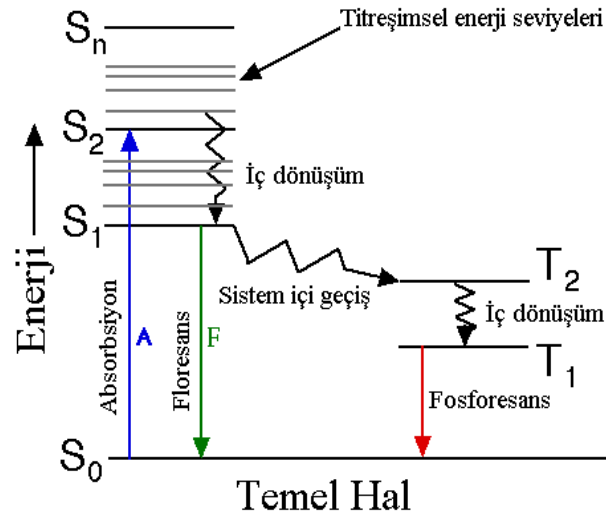
Şekil 1.16. Tiyofen–fulleren double cable polimeri.

1.5. Donör-Akseptör Tipi Moleküllerde Elektron ve Enerji Transferi

Elektromanyetik radyasyon, molekülle etkileşim oluşturabilmesi için molekülün dipol moment vektörünün elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile örtüşmesi gerekir. Bu etkileşim sonucuyla bir absorpsiyon olayı gerçekleşir. Absorpsiyon, molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine transfer olması olayıdır. Bu uyarılmış enerji seviyeleri titreşim enerji seviyelerine; titreşim enerji seviyeleri de rotasyonel enerji seviyelerine yarıldığından, bu uyarılma herhangi bir titreşim ya da rotasyonel 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 mevcuttur. Birincisi ışısız bir geçiş olmakla beraber 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 1.15' de Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Jablonski diyagramında meydana gelen fotofiziksel olaylar

Diyagramda; S₀ singlet temel hali, S₁ uyarılmış 1. singlet elektronik enerji seviyesini, S₂ singlet ikinci uyarılmış hali ve T₁ 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 (S₀) singlet uyarılmış herhangi bir hale ((S₁*) veya (S₂*)) 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.



(1.11)

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 ışımali 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 spini bakımından yasaklanmış geçiş olarak ifade edilmektedir. Bu geçiş de ışımali bir geçiş olduğundan fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesans olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

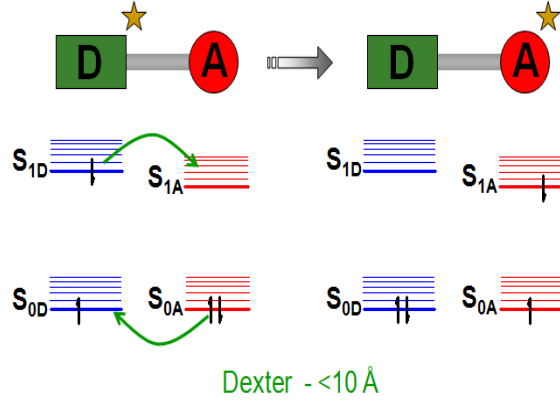


Bu geçiş yasaklı olduğundan diğer fotofiziksel olaylara göre daha uzun zaman biriminde gerçekleşir. Bu zaman birimi 10^{-4} ile 10^3 saniyelik zaman aralığındadır.

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 ışımsız ya da ışımali meydana gelmektedir.

Etkin bir enerji transferinin olabilmesi için moleküllerin birbirleriyle etkileşmesi gerekmektedir. Bu yüzden donör ve akseptör moleküller arası mesafe oldukça önemlidir.

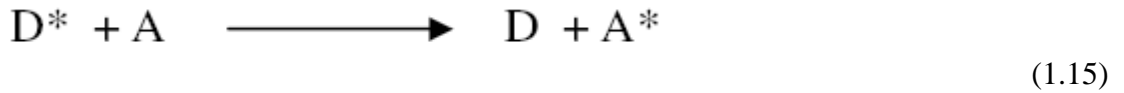
Enerji transferinin olabilmesi için donör ile akseptör arasındaki mesafe 10°A ' den daha küçük olmalıdır. Bu tür enerji transfer mekanizmasına Dexter tipi enerji transferi denilmektedir ve Şekil 1.18' da verilmiştir.



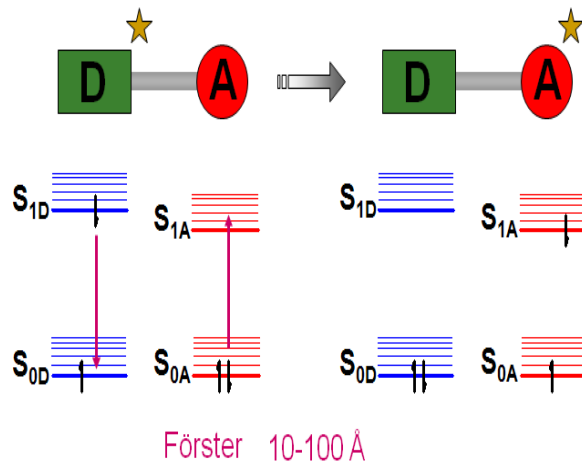
Şekil 1.18. Dexter tipi enerji transfer mekanizması.

Ancak donör-akseptör arasındaki mesafe 10°A ' den büyük ise absorpsiyonun yanında emisyon da görülür ve enerji transferi elektron transferi olmadan gerçekleşir.

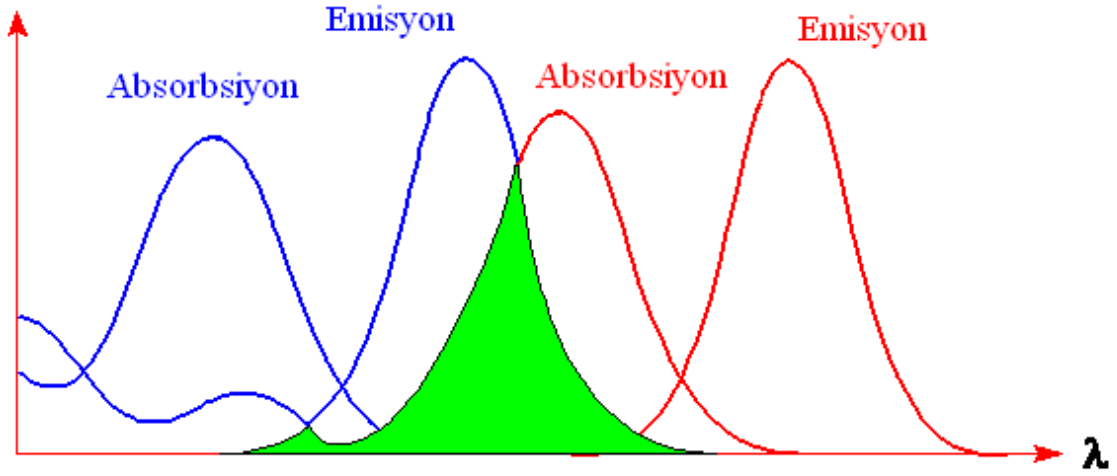
Donör-akseptör arası enerji transferi:



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).



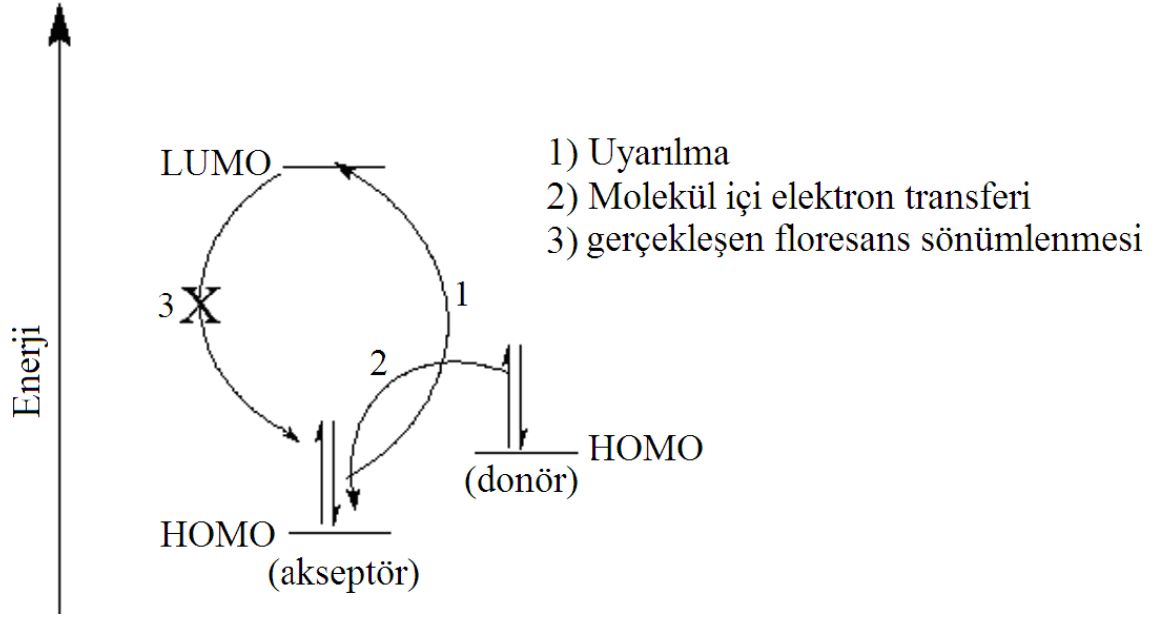
Şekil 1.19. Förster tipi enerji transfer mekanizması.



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).



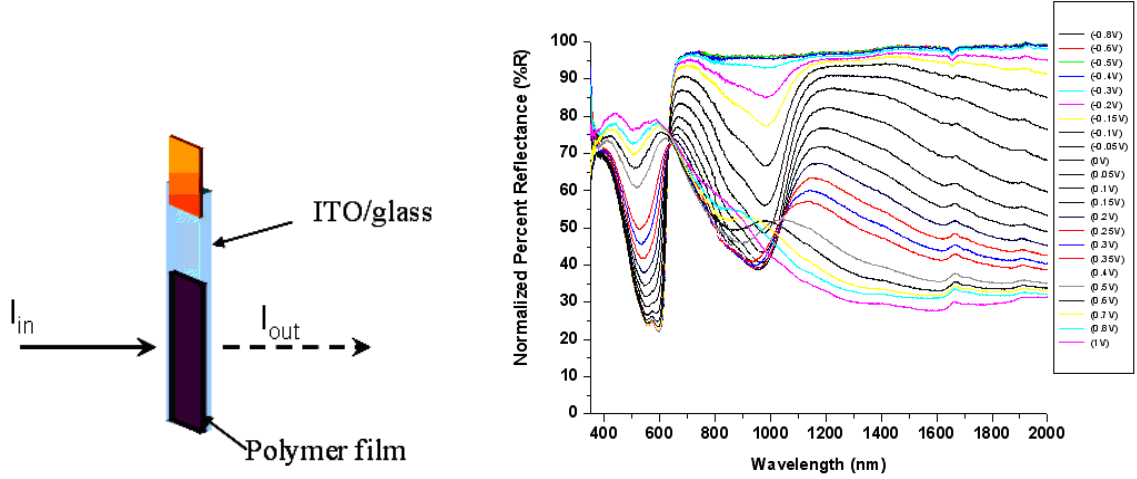
Şekil 1.21. Donör-Akseptör moleküllerde floresans sönmülmesi olayı.

1.6. Elektrokromik Polimerler

İletken polimerlerin başka bir özelliği elektrokromik davranış göstermeleridir. Dışarıdan uygulanan bir elektrik potansiyeli yardımıyla bileşiklerin renklerinde, tersinir olarak meydana gelen değişikliğe elektrokromizm denir.

Gelişen teknolojiyle beraber son yıllarda iletken polimerler, akıllı camların, ekranların, ışık yayan diyotların (LED), fotovoltaiik sistemlerin, yakın kırmızı ötesi (NIR) araçların ve elektrokromik araçların uygulamalarında kullanılabilecek en önemli malzemelerdir. Polimer zincirinin kolay bir şekilde modifiye edilip kullanıma hazır hale getirilebilmesi ile polimerler elektrokromik materyallere göre üstünlük kazanırlar.

Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroeletrokimya ile incelenmektedir. Görünür bölge spektrumunda, materyalin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşması sonucunda meydana gelen elektrooptik değişimlerdir. Polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve polimer filminin absorbanı, uygulanan her voltaj değeri için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. Elektrokromik polimerlerde spektroeletrokimyasal ölçümler.

Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit (WO_3) ve iridyumdioksit (IrO_2) (Granqvist, 1999) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Daha sonraları viyolojenler, metaloftalosiyanınlar ve iletken polimerler gibi organik materyaller elektrokromik uygulamalarda önemli hale gelmiştir (Sönmez ve ark., 2005; Schwendeman ve ark., 2002). Organik materyallerin üstünlüğü, elektrik akımı verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında materyallere ait farklı renklerin gözlenebilmesidir (Sichel ve ark., 1977; Argun ve ark., 2004). İletken polimerler, organik elektrokromik materyaller arasında, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu ile 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 henüz çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamalarında 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 konusu olmaktadır.

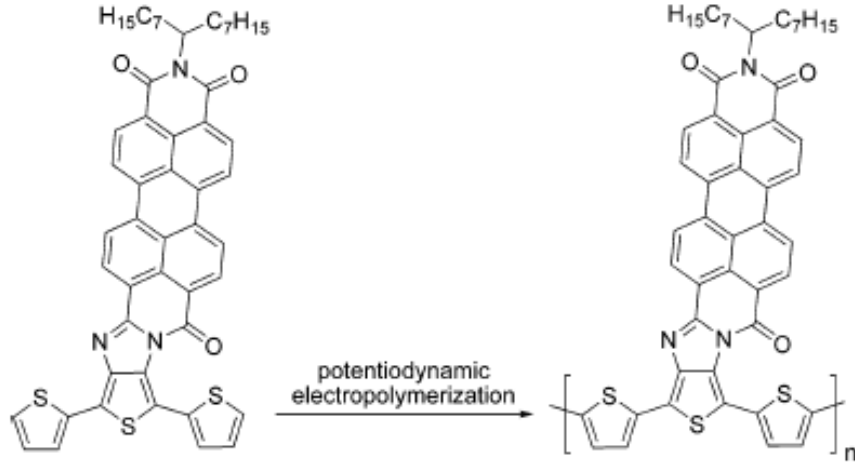
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İlk kez 1970’li yıllarda A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa tarafından düşünülen, konjuge bağ düzenindeki bir polimerin elektronlar üzerinden elektriği iletebileceği ve bu kişilerin bu alandaki çalışmaları sonucunda 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). 1990 yılında ise elektrolüminesant konjuge polimerler sentezlenmiş, polifenilenvinilen kullanılarak polimerik bazlı ışık yayma diyotu (pLED) hazırlanmıştır (Holmes ve ark., 1990; Holmes ve ark., 1998). Daha sonra ise 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, fotodiyot teknolojisinde, alan etkili transitörlerde (FED), LCD monitörlerde, lazer teknolojisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır (Nogueira ve ark., 2004).

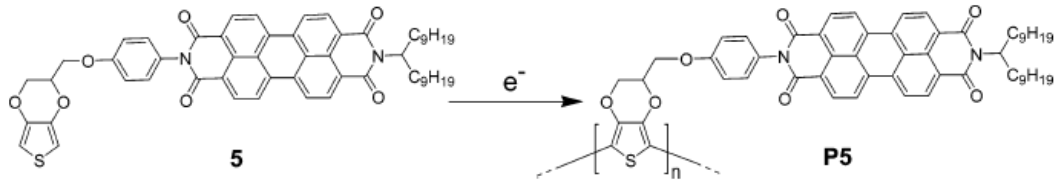
İletken polimerler hem kimyasal yolla hem de elektrokimyasal yolla sentezlenebilir. Elektrokimyasal sentez, kimyasal senteze göre; daha saf polimer eldesi ve film üzerine direkt polimerizasyon gibi birçok üstünlüklerinin bulunmasına rağmen, elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik indeksini kontrol etmek zor olmaktadır. Bununla beraber, elektropolimerizasyonla elde edilen polimerin çözünürlüğü çok düşük ve uygulama alanları sınırlıdır. Bu nedenle 1985-1990 arasında yapılan çalışmalarda elektrokimyasal sentezin optimizasyonu hedeflenmiştir (Roncali ve ark., 1989; Roncali ve ark., 1990).

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



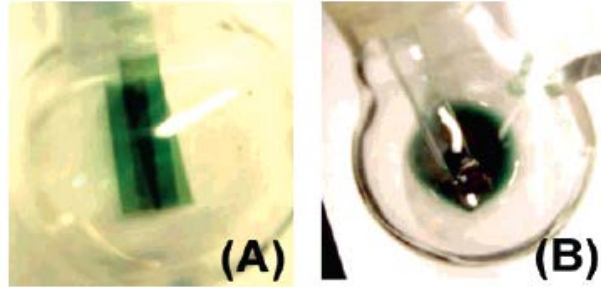
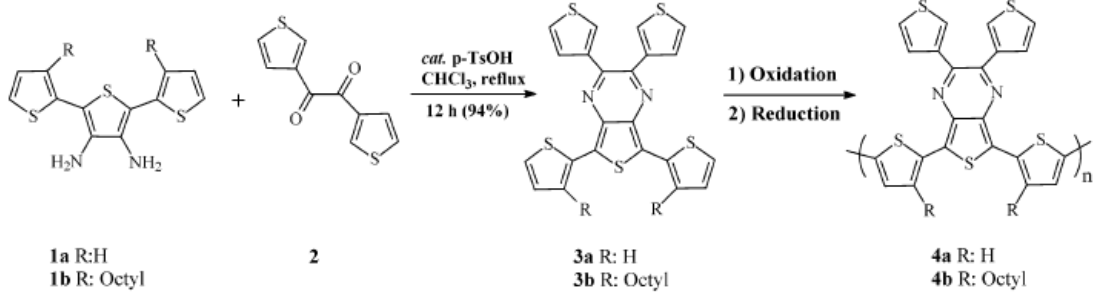
Sekil 2.1. Tertiyoferen-perilendiimit monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.

Baeuerle ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada donör yapıdaki EDOT yan zincirine perilendimide 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).



Sekil 2.2. EDOT-perilendiimit monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.

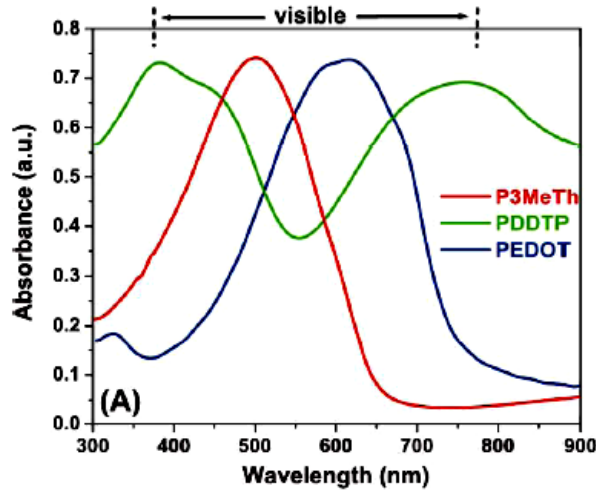
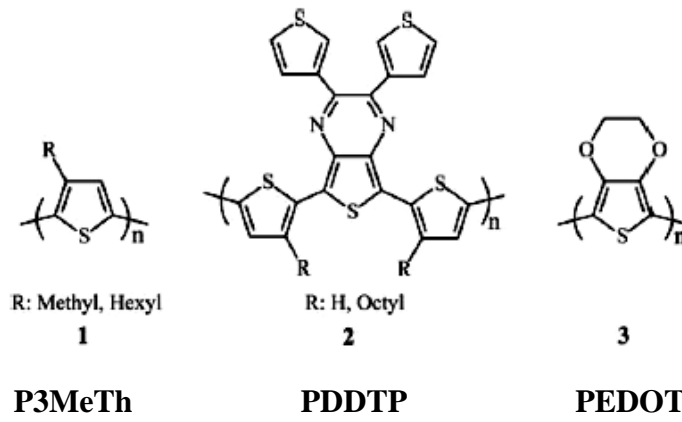
Elektrokimyasal sentezde en büyük dezavantaj yukarıda belirtildiği gibi elde edilen polimerin çözünürlük problemidir. Gürsel Sönmez ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada, sentezlenen monomerin yapısında uzun alkil zincirlerinin bulunmasından ötürü, elektropolimerizasyon sonucunda çözünebilir bir polimer elde edilmiştir. Elde edilen polimerin kimyasal yapısı ve çözüldüğüne dair fotoğraf aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.3.A ve B).



Sekil 2.3. Cozunebilir türde donör-akseptör tipi yeşil renkli elektrokromik polimer yapısı.

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).

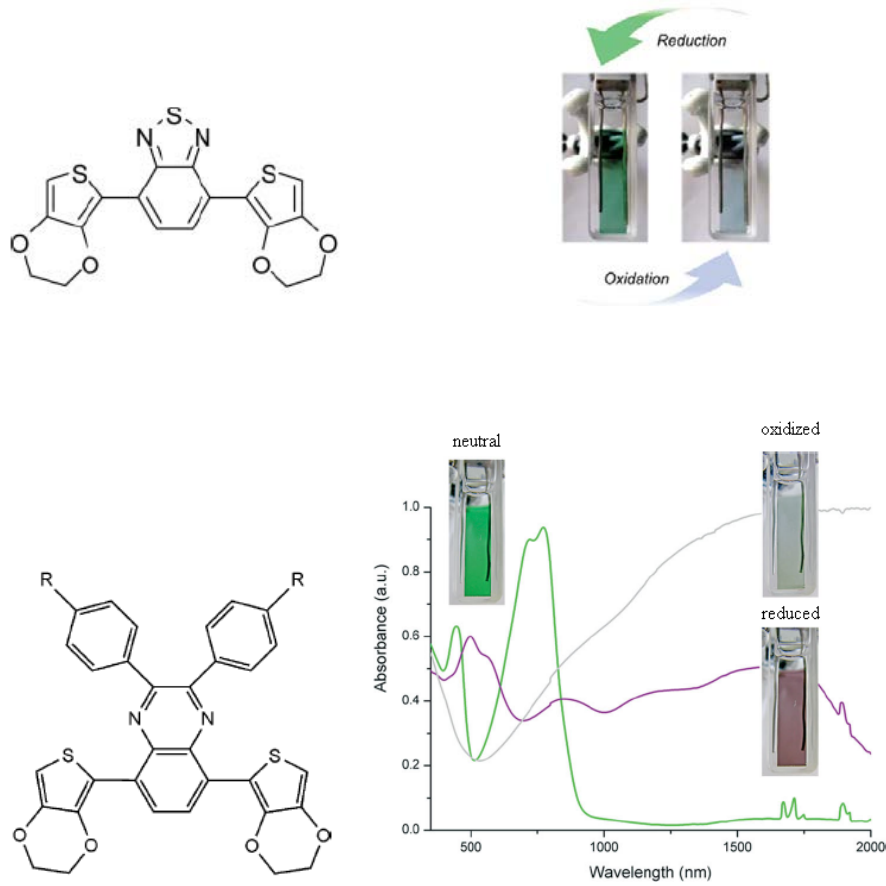
Gürsel Sönmez' in yayınladığı makalede, sentezlenen 2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiylenol[3,4-b]pirazin (DDTP) monomeri iki kromofora sahiptir. DDTP'nin elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile tertiyofen birimi nötral basamakta yeşil ışık yayınlamış ve yükseltgenme başamağında yeşil ışığı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



Sekil 2.4. Kırmızı, Yeşil ve Mavi renkli elektrokromik polimer yapıları ve Uv-vis absorpsiyon spektrumları.

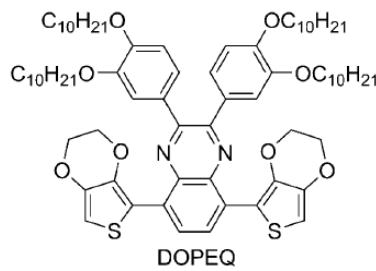
Toppare, EDOT içeren donör-akseptör tipi yapılarla, Gürsel Sönmez'in sentezlediği moleküllere göre, çok daha iyi verime sahip yeşil renkli polimerler sentezlemiş ve bu çalışmaları sonucunda literatürdeki önemli dergilerde kapak makaleler yayımlamıştır

(Toppare ve ark., 2007; Toppare ve ark., 2008). Elde edilen yeşil renkteki polimerlerin yapıları Şekil 2.5’ de görülmektedir.



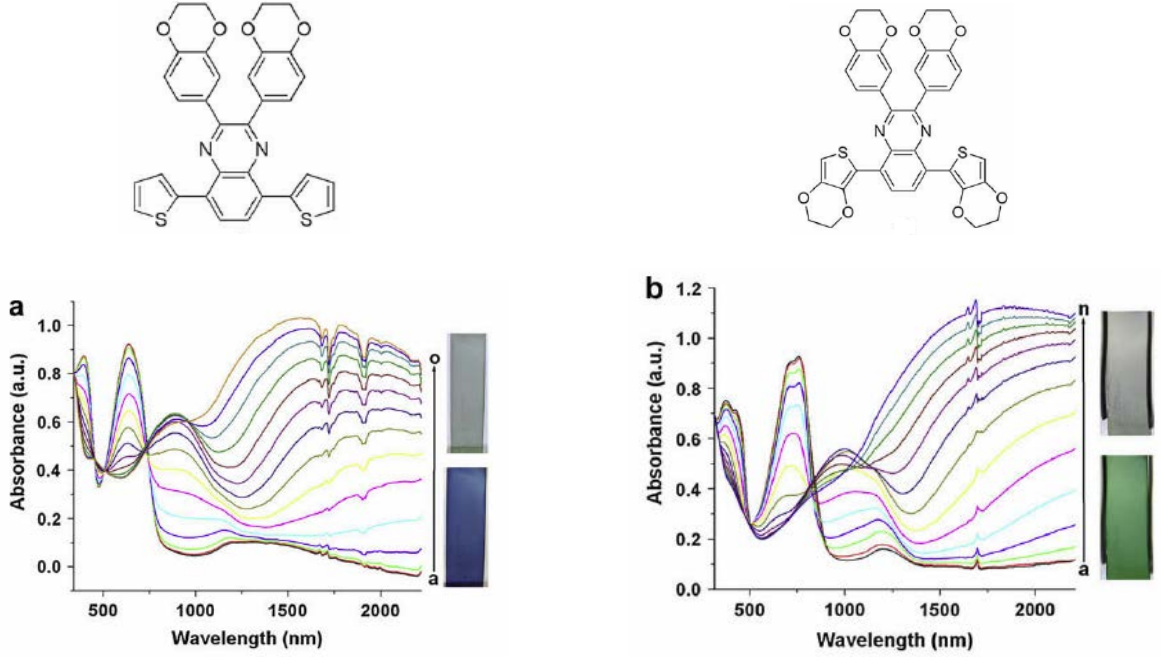
Sekil 2.5. EDOT içeren donör-akseptör tipi yeşil renkli elektrokromik polimerler.

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 yükseltildiğinde tamamıyla geçirgen olduğu ve RGB elektrokromik malzemelerin ticarileşebilmesi için, elde edilen bileşiğin büyük bir adım olduğundan bahsedilmiştir (Bulut ve ark., 2010).



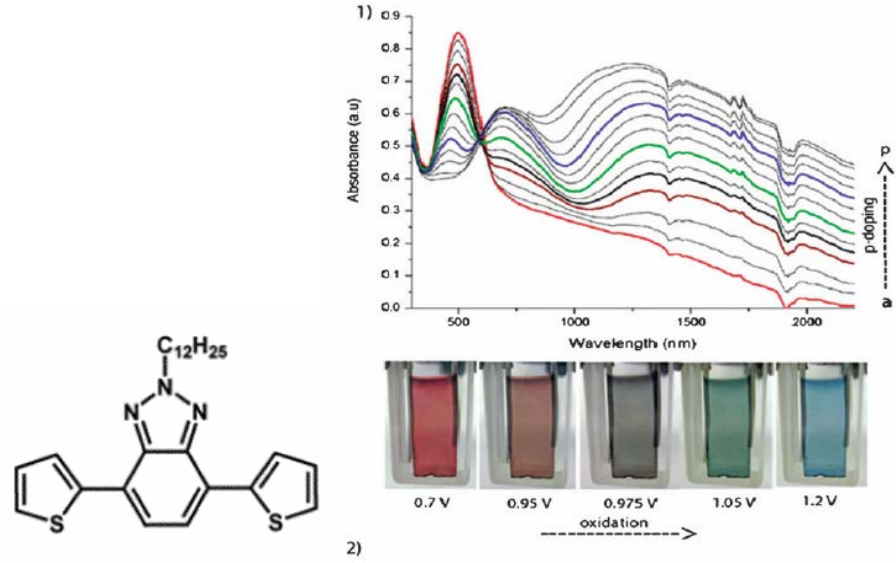
Sekil 2.6. Uzun alkil zincirine sahip yeşil renkli donör-akseptör tipi elektrokromik polimer yapısı.

Toppare ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada kinoksalin 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 yeşil renkte film elde edilmiştir (Tarkuc ve ark., 2009).



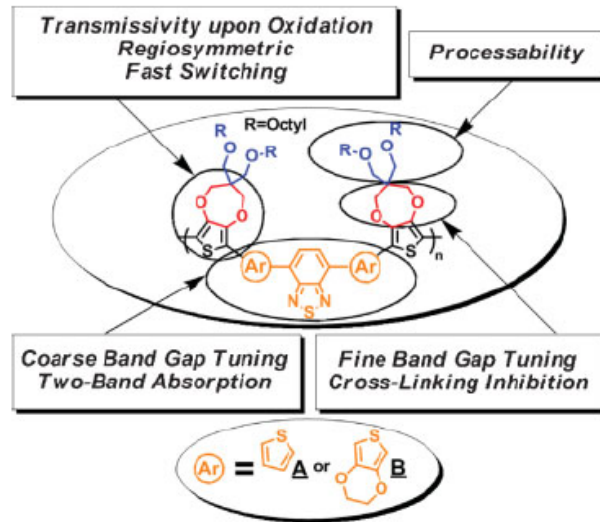
Sekil 2.7. EDOT ve tiyofen içeren kinoksalin kopurlu elektrokromik polimerlerin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.

Toppare ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada, 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 kullanılabileceği konusundaki verilerle desteklenmiştir (Balan ve ark., 2009).



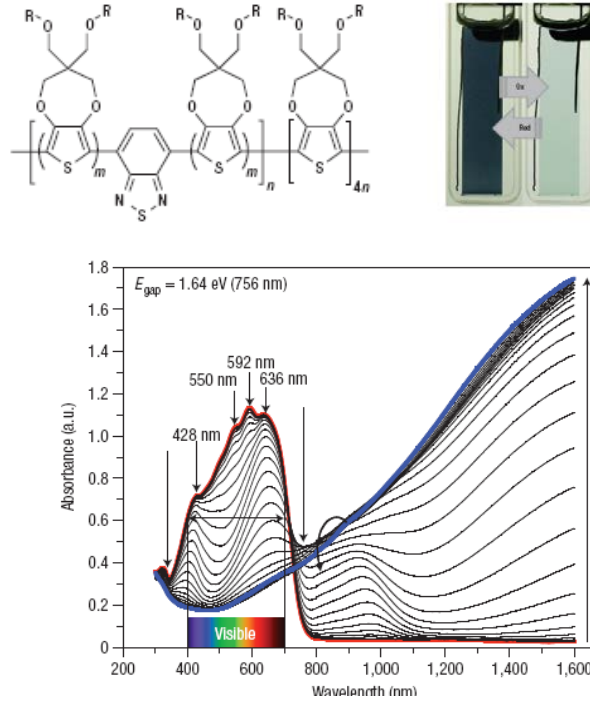
Sekil 2.8. Benzotriazol içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimer ve spektroeletrokimyasal çalışma.

Reynolds ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, kimyasal olarak polimerleşebilecek türde yeşil renkli pentamer sentezlenmiş ve sprey ile 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).



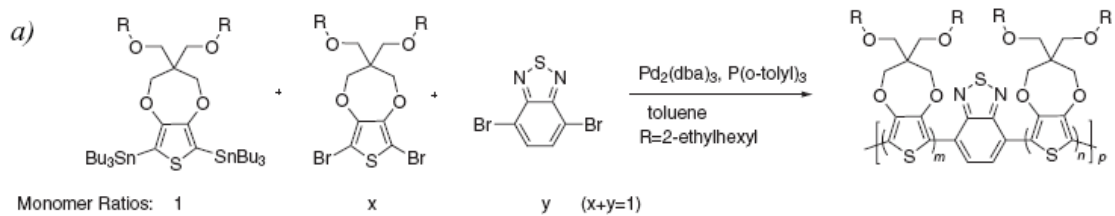
Sekil 2.9. Yeşil renkli elektrokromik pentamer yapısı.

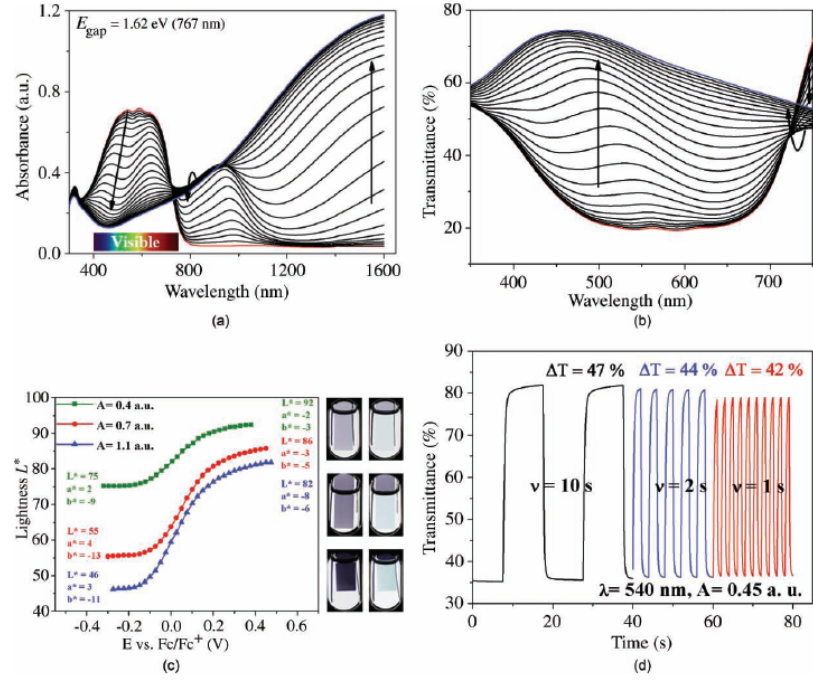
Reynolds ve çalışma grubu tarafından “Nature Materials” dergisinde yayınlanmış bir çalışmada ilk kez nötral basamakta siyah renkli film elde edilmiş ve ilgili filmin yükseltgenmeye bağlı olarak tamamen geçirgen hale geldiği saptanmıştır (Reynolds ve ark., 2008).



Sekil 2.10. İlk nötral siyah renkli elektrokromik polimer yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.

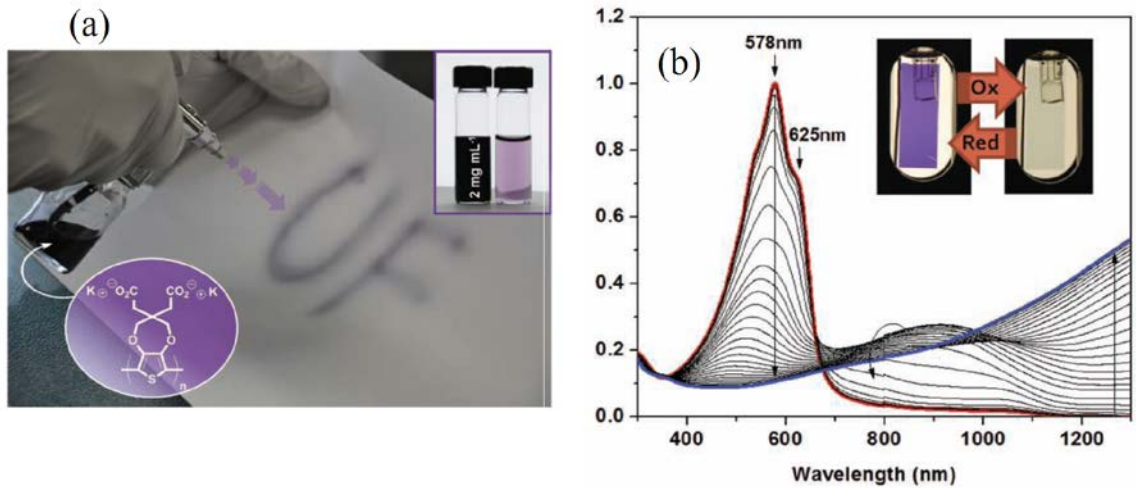
Reynolds ve çalışma grubu sonraki çalışmasında donör-akseptör moleküller üzerinde yapılan bazı modifikasyonlar sonucunda siyah ve şeffaf geçiş arasındaki kontrast farkını oldukça arttırmışlardır (Shi ve ark.,2010).





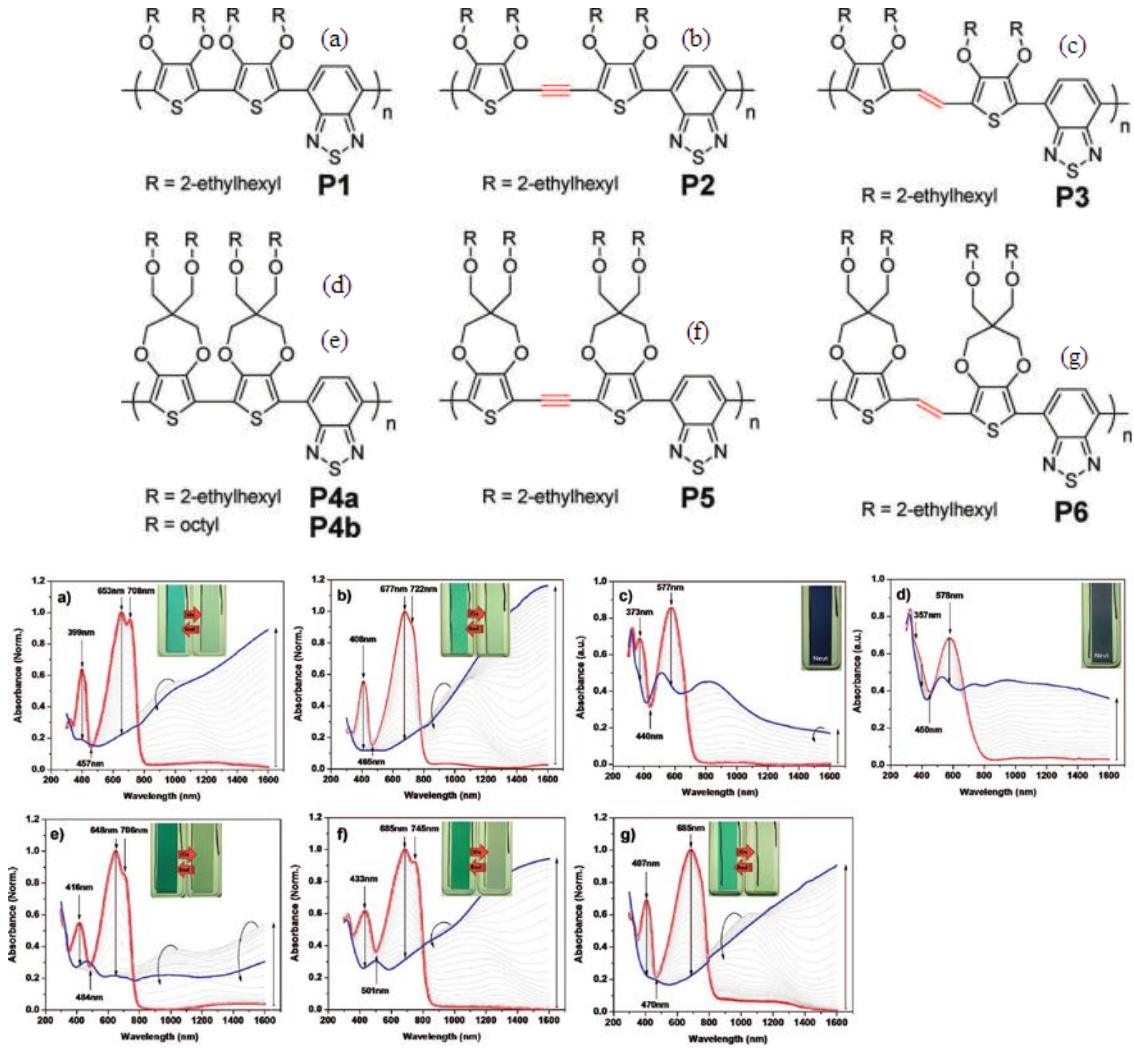
Sekil 2.11. Notral siyah renkli elektrokromik polimerler ve yapılan spektroeletrokimyasal ve kinetik calismalar.

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).



Sekil 2.12. ProDOT içeren suda çözünebilir elektrokromik polimer yapisi ve spektroeletrokimyasal calisma.

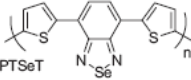
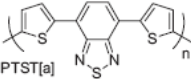
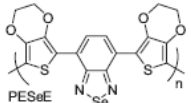
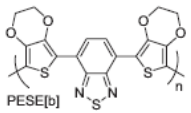
Reynolds ve çalışma grubu konjuge donör ve akseptör birimler arasındaki bağlanmanın türüne ve alkil-yan zincirin uzunluğuna bağlı olarak temel haldeki renk değişimini ve elektrokromik davranışını incelemişler ve yararlı sonuçlar elde etmişlerdir (Beaujuge ve ark, 2009).



Sekil 2.13. Donor-akseptör birimler arasındaki farklı bağlanma türlerinin ve alkil zincirinin uzunluğunun renge etkisini gösteren bir çalışma.

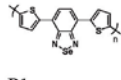


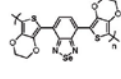


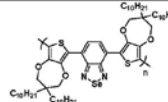


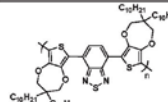


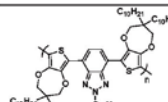


Cihaner ve Alğı tarafından yapılan çalışmada ana zincirde benzoselenadiazol akseptör, tiyofen veya EDOT donör kullanılarak donör-akseptör tipi elektrokromik polimerlerin sentezi yapılmış ve benztiyodiazol akseptör ile sentezlenen elektrokromik malzemelerle kıyaslaması yapılmıştır (Cihaner ve Alğı, 2008a).

Çizelge 2.1. Benzoselenadiazol içeren elektrokromik polimerlerin benzotiyazol içerenlere göre performans kıyaslaması

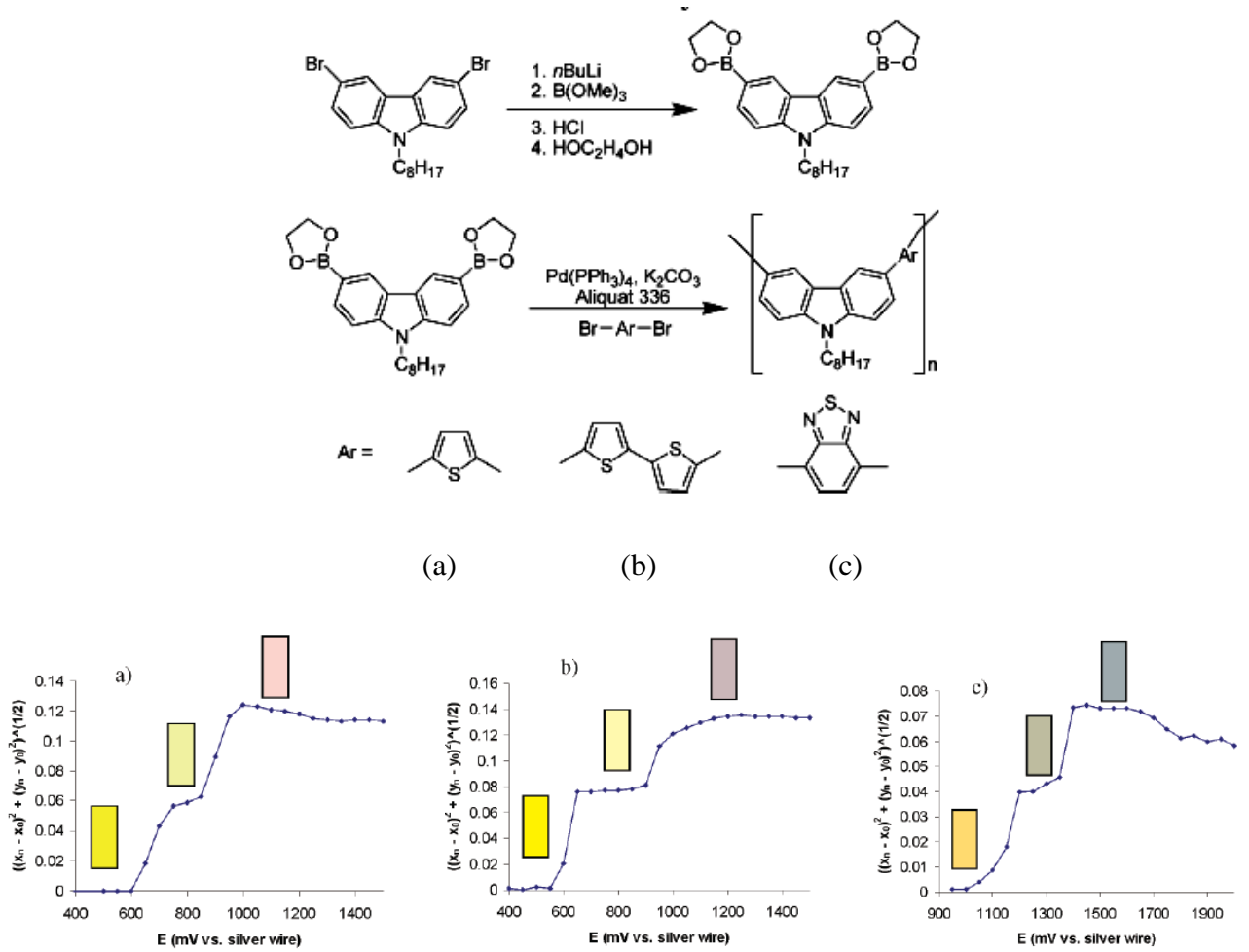
Polymers	$E_{m,a}^{ox}$ [V]	$E_{m,1/2}^{red}$ [V]	$E_{p,1/2}^{ox}$ [V]	$E_{p,1/2}^{red}$ [V]	$\lambda_{max,1}$ [nm]	$\lambda_{max,2}$ [nm]	$\lambda_{max,3}$ [nm]	E_g [eV]
 PTSeT	1.25	-1.12	0.93	-	350	600	-	1.46
 PTST[a]	1.13-1.15	-0.95	1.08	-1.25	320	560	-	1.50
 PEsSeE	0.85	-1.22	-0.09	-1.24	343	448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

Cihaner ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada polimer ana zincirindeki konjuge donör ve akseptör birimlerin değişimine bağlı olarak temel haldeki renk değişimi ve elektromik performans üzerindeki etkiler incelenmesiyle yararlı sonuçlar elde edilmiştir. (İçli ve ark., 2010).

Çizelge 2.2. Farkli donör ve akseptör birimler kullanılarak elde edilen farklı renkler

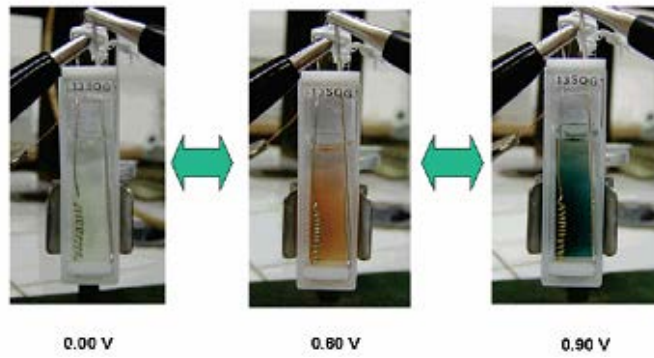
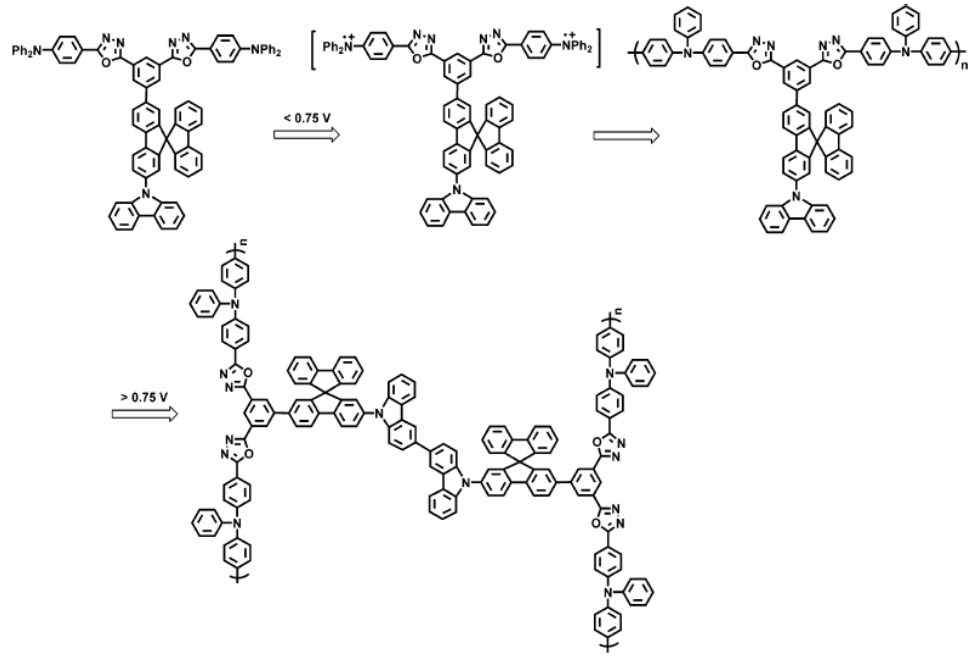
Polymer	$E_{m,a}^{ox}$	$E_{m,1/2}^{red}$	$E_{p,1/2}^{ox}$	$\lambda_{max,1}$	$\lambda_{max,2}$	$\lambda_{max,3}$	Neutral State	Oxidized State
 P1	1.21	-1.17	0.93	350	600	-		
 P2	0.84	-1.22	-0.09	343	448	796		
 P3	0.98	-1.23	0.66	343	419	700		
 P4	1.00	-1.36	0.48	408	685	-		
 P5	1.02	-1.31	0.56	585	-	-		

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).



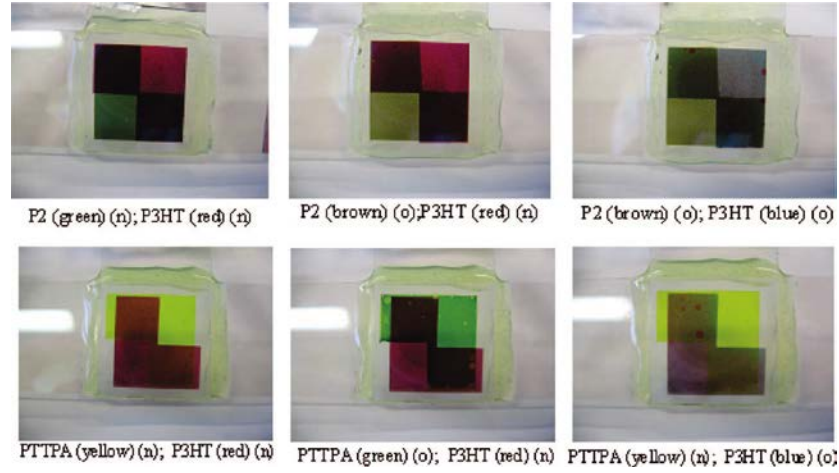
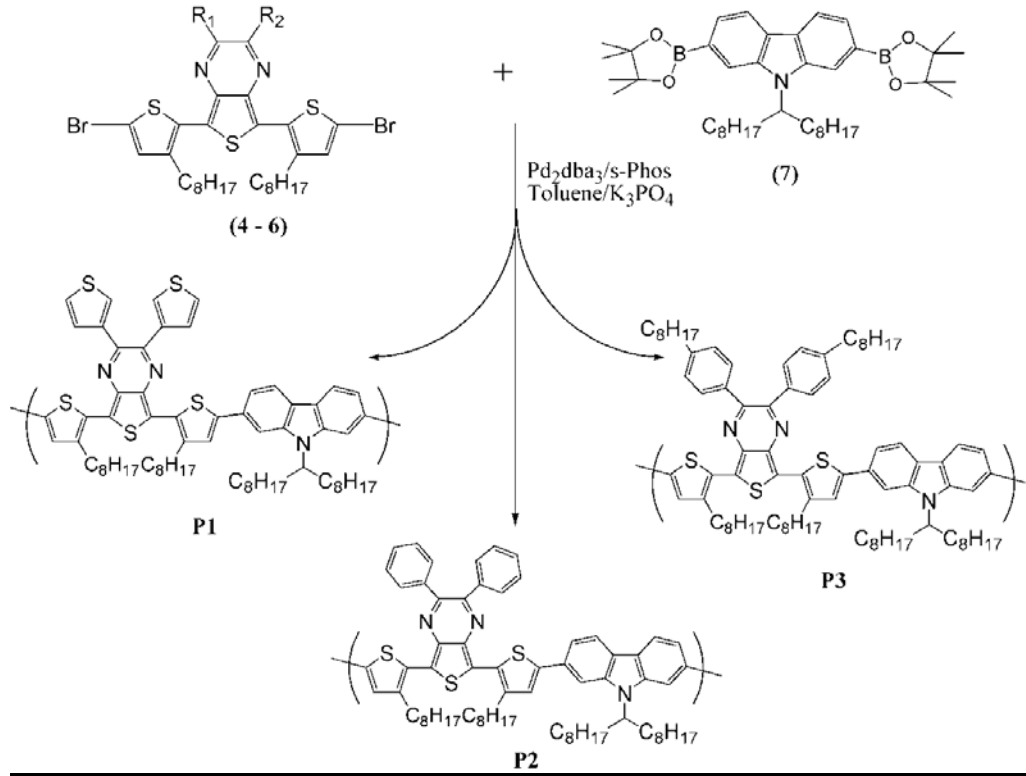
Sekil 2.14. Karbazol içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimerler ve elde edilen renkler.

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).



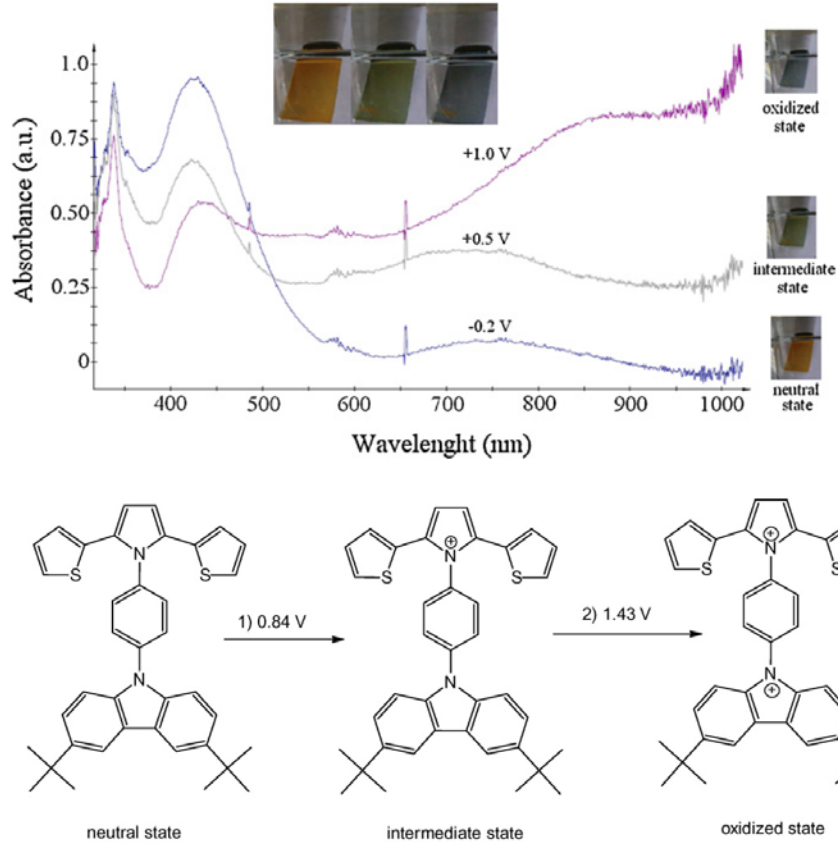
Sekil 2.15. İki farklı polimerleşebilecek uca sahip karbazol içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimer ve elde edilen renkler.

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).



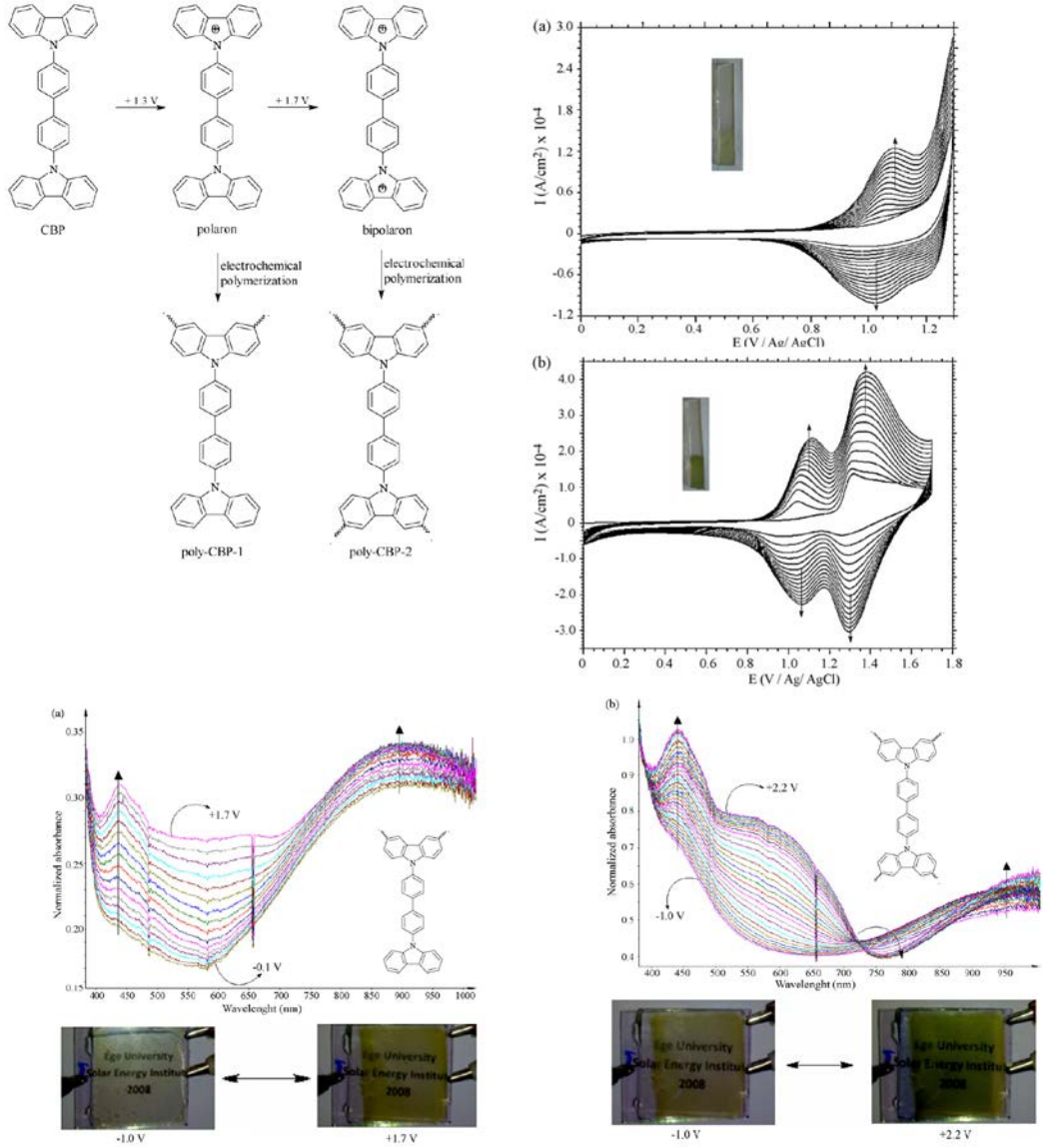
Sekil 2.16. Karbazol içeren donör-akseptör tipi polimerler ve elde edilen renk karışımları.

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



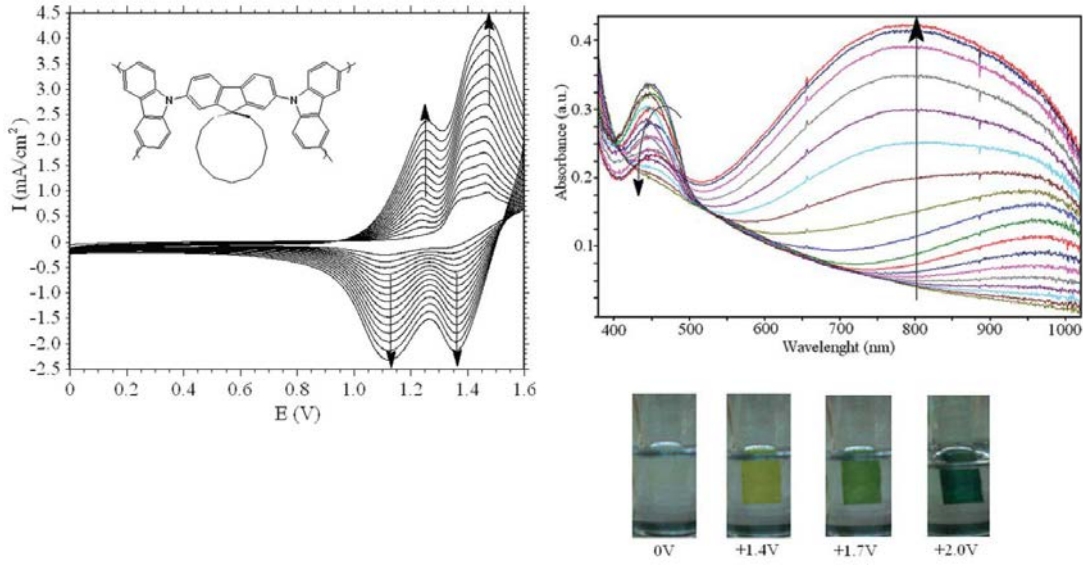
Sekil 2.17. Tiyofen-pirol-tiyofen ve karbazol içeren donör-akseptör tipi multielektrokromik polimer yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.

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



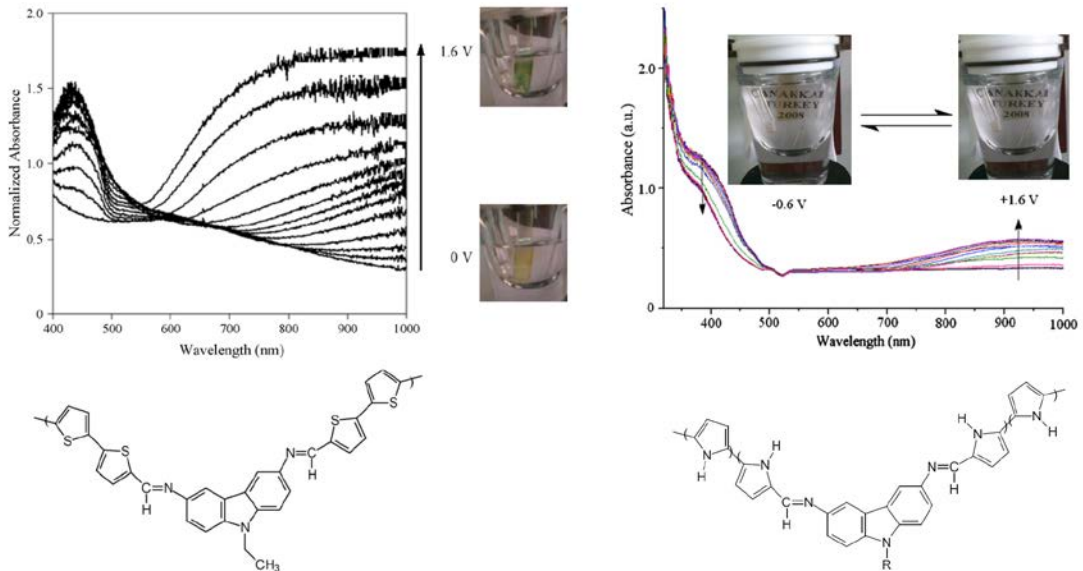
Sekil 2.18. Bifenil kopru lu bikarbazol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, CV voltomogramlari ve spektrolektrokimyasal calisma.

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) .



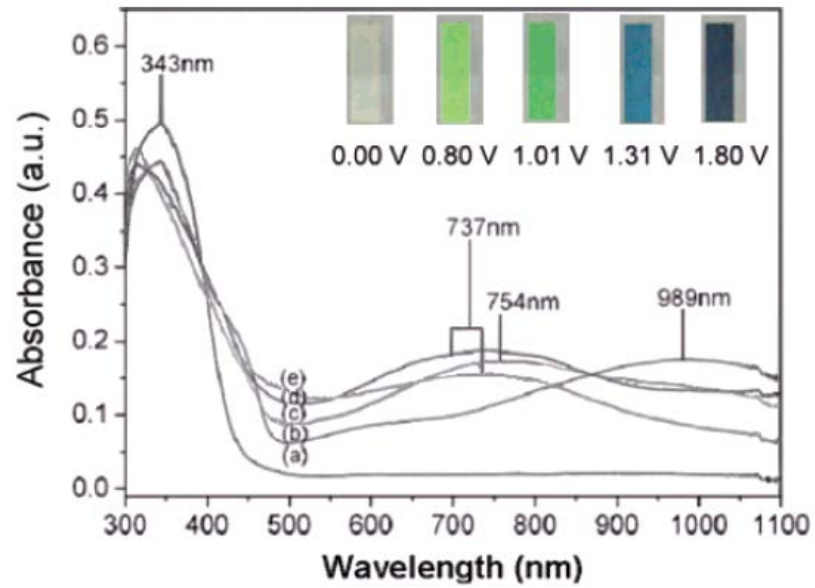
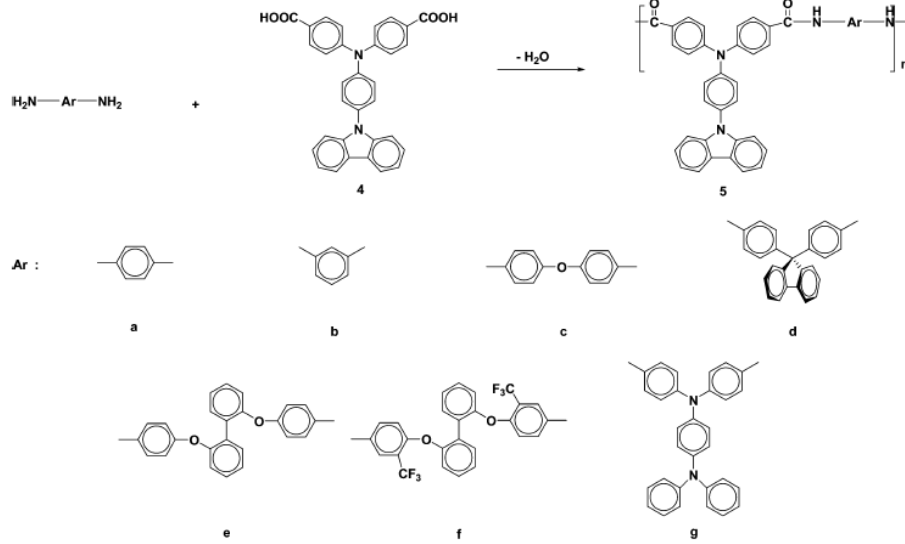
Sekil 2.19. Spiro alkil grubu içeren flören köprülü bikarbazol polimerine ait CV voltamogramı ve spektroeletrokimyasal çalışma.

Koyuncu ve çalışmaları 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)



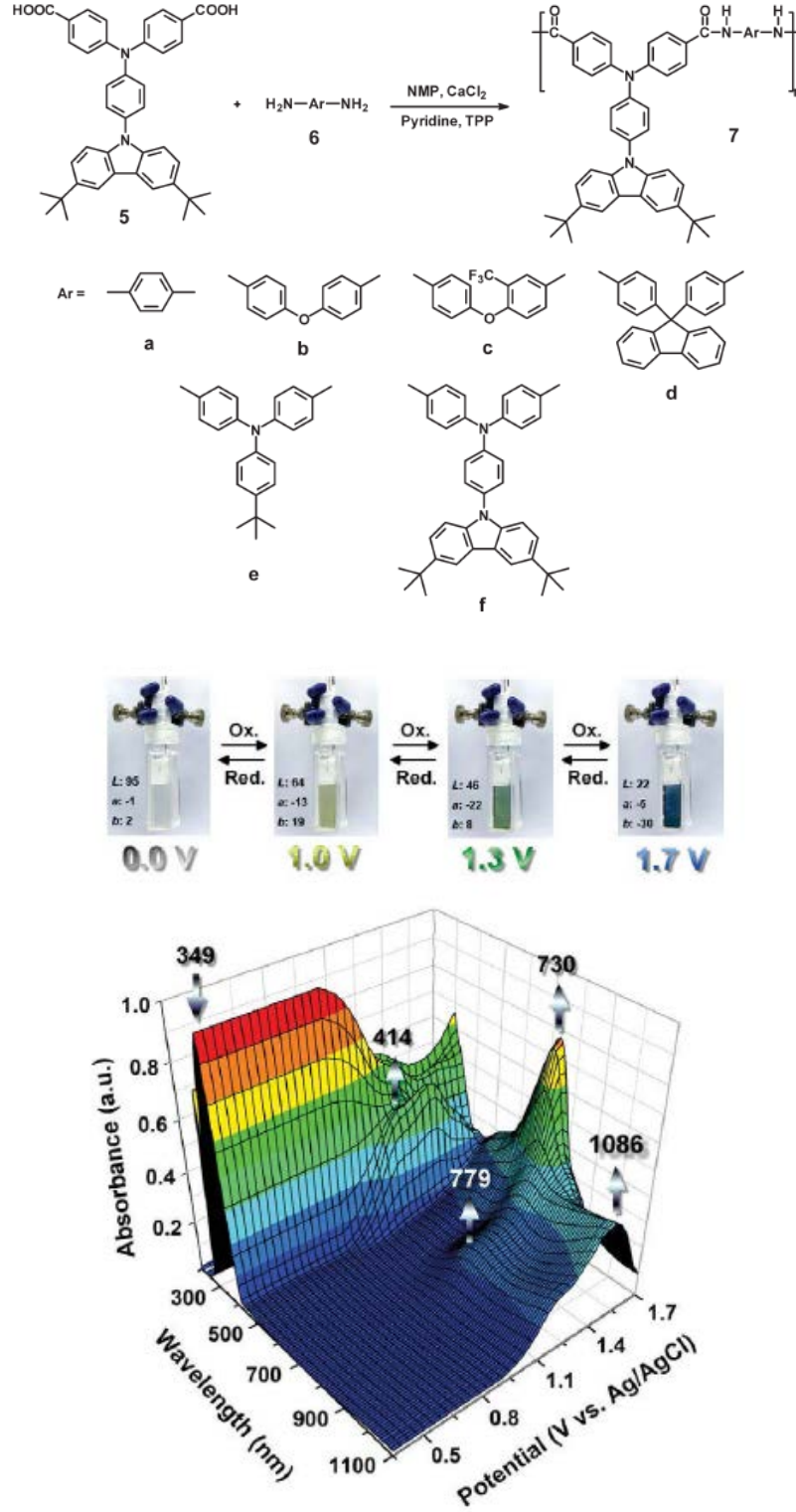
Sekil 2.20. Tiyofen-karbazol-tiyofen ve pirol-karbazol-pirol içeren elektrokromik polimerlerin spektroeletrokimyasal çalışması.

Hsiao ve çalışma arkadaşları, yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poli-amitler 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).



Sekil 2.21. Yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poli-amit multielektrokromik polimerlerin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.

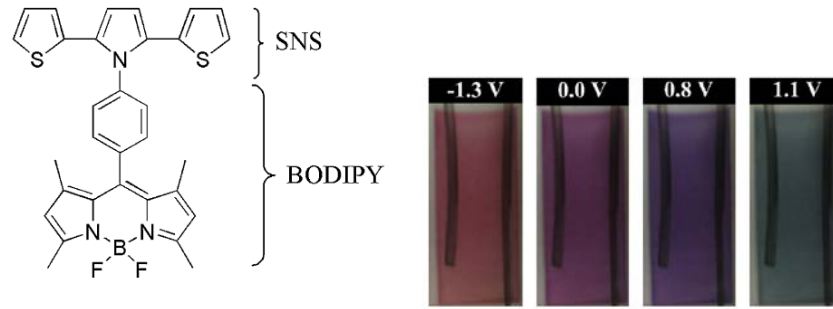
Hsiao ve çalışma grubunun yaptığı bir diğer çalışmada yan grupta karbazol yerine tertbütül karbazol grubunun kullanılmasıyla elektrokromik performansın artırıldığı tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2010).



Sekil 2.22. Yan grupta tert-butil karbazol içeren elektrokromik polimerlerin yapisi ve spektroeletrokimyasal calisma.

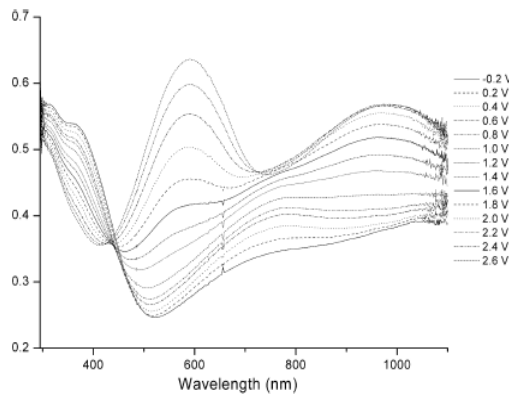
2,5-bis-2-tiyenil-1H-pirol (SNS) içeren yapıların elektrokromik özellikleri ile ilgili literatür oldukça zayıf olup yapılan çalışmaların tamamına yakını aşağıya özetlenmiştir.

Cihaner ve Algi 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 Algi, 2008b).



Sekil 2.23. SNS-BODIPY donör-akseptör polimerinin yapısı ve farklı potansiyellerde elde edilen renkler.

Toppare ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ana zincirde 2,5-bis-2-tiyenil-1H-pirol (SNS) içeren bir izomer karışımı sentezlenmiştir (Me-SNS(NO₂)). Sentezlenen monomerler kimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen polimerlerin organik çözücülerde çözünebilir oldukları gözlenmiştir. Aynı zamanda monomerlerin elektrokimyasal yolla polimerleştirilmesi de sağlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin cevap zamanı ve optik geçirgenlik çalışmaları oldukça iyi sonuçlar vermiş ve bu polimerlerin Elektrokromik malzemeler (ECD) için iyi bir alternatif olabileceği saptanmıştır.(Toppare ve ark., 2006)

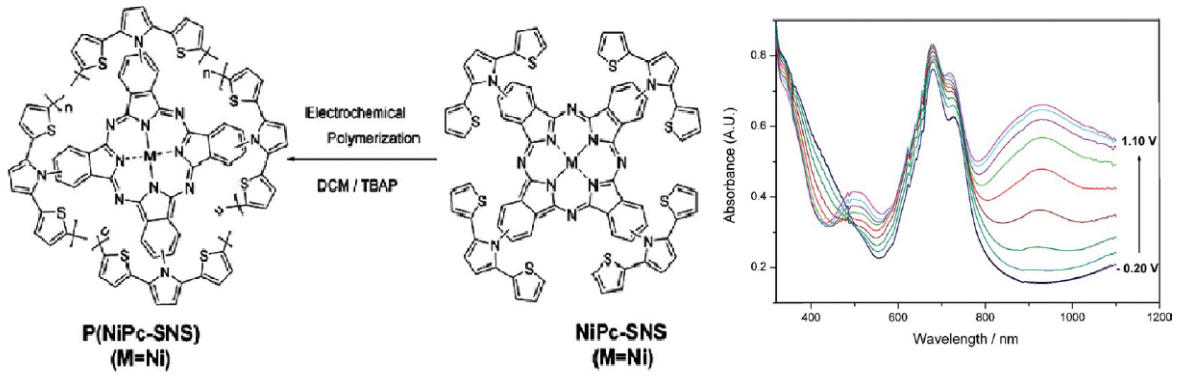


Colorimetric properties of polymer and device

Material	Applied potential	Color	L	a	b
Poly(Me-SNS(NO ₂))	-0.4	yellow	73	-13	35
	0.5	green	53	-6	17
	0.65	gray	44	-2	2
	1.1	blue	30	29	-20
Poly(Me-SNS(NO ₂))/PEDOT	-0.2	yellow	67	-12	26
	2.6	blue	63	4	-31

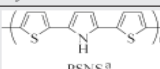
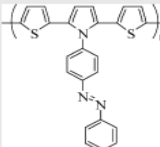
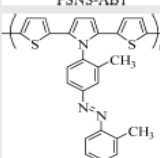
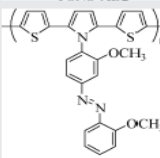
Sekil 2.24. Me-SNS(NO₂) polimerine ait spektroeletrokimyasal çalışma.

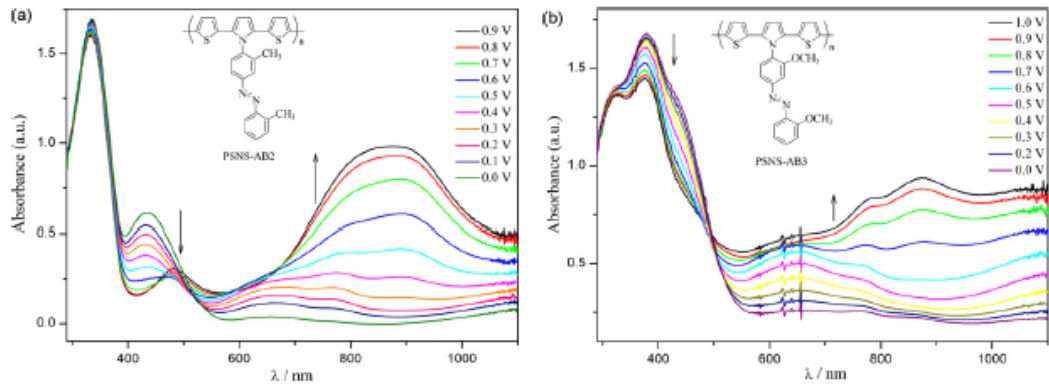
Önal ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Nikel ftalosiyanın sübstitüe edilmiş yeni bir tetrakis 4-(2,5-di-2-tiyofen-2-il-pirol-1-il) monomer (NiPc-SNS) sentezlenmiş ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. P(NiPc-SNS) polimer filmi 0 v ve 1.1v arasında tarandığında nötral basamakta koyu zeytin yeşili olan rengin yükseltgendiğinde koyu mavi renge dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca cevap zamanı da 1.98 sn olarak bulunmuştur. Bu özellikleri ile polimer filmin elektrokromik malzeme uygulamaları için iyi bir alternatif uygulama olarak kullanılabilceği düşünülmektedir(Önal ve ark., 2010b).



Sekil 2.25. P(NiPc-SNS) polimerinin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.

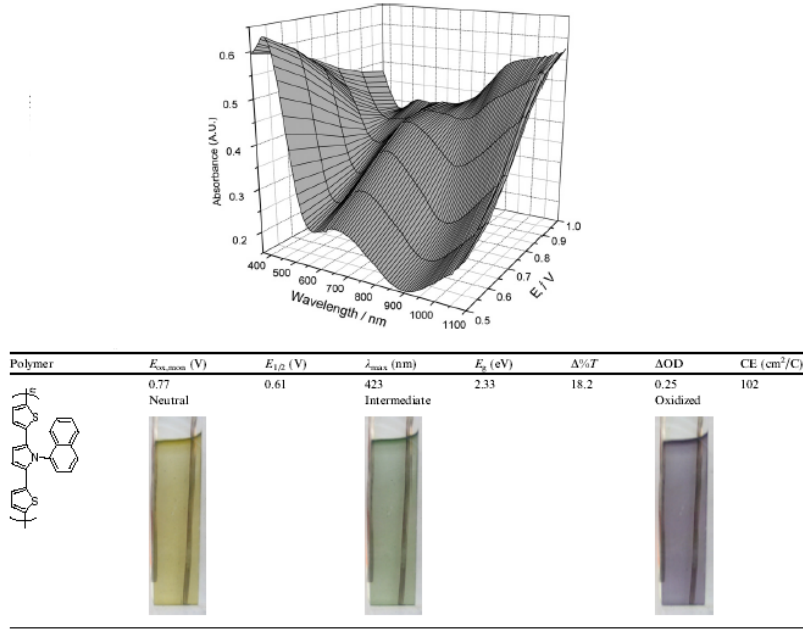
Cihaner ve Algi tarafından yapılan bir çalışmada iki ditiyeniilpirol temelli 2,5_-dimetil-[4-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-fenil]azobenzen (SNS-AB₂) ve 2,5_-dimetiloksi-[4-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-fenil]azobenzen (SNS-AB₃) isimli azo boyaları sentezlenmiş ve bunlar başarılı bir şekilde elektropolimerleştirilmiştir. Sentezlenen monomerlerin benzer yapılar göre daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip oldukları gözlenmiştir. Elektrokromik çalışmalarda P(SNS-AB₂)' e ait rengin sarımsı yeşilden koyu yeşile ve P(SNS-AB₃)' e ait rengin ise hardal renginden yeşile döndüğü görülmüştür (Cihaner ve ark.,2009b).

Polymers	E_{on}^{ox} (V)	E_{on}^{red} (V)	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	Neutral state	Oxidized state
 PSNS ^a	0.94	0.60	430	2.61	Yellow orange	Dark blue
 PSNS-AB1 ^b	1.0	0.60	420	~2.30	-	-
 PSNS-AB2	0.75	0.62	435	2.31	Yellow green	Dark green
 PSNS-AB3	0.80	0.55	430	2.34	Mustard color	Green



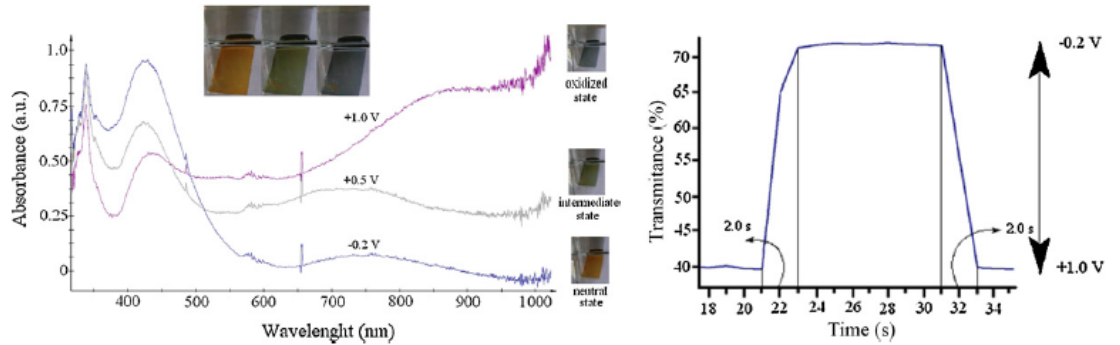
Sekil 2.26. P(SNS-AB_x) turu polimerlerin yapisi ve spektroeletkimyasal calismalar.

Cihaner ve Algi tarafından yapılan bir başka çalışmada 1-(1-naftil)-2,5-di-2-tiyen-1H-pirol (SNS-1-NAPH) isimli yeni bir polimer sentezlenmiş ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Polimerin hem organik hem de sulu çözeltilerde tersinir bir redoks davranışına sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca polimer kararlı bir elektrokromik davranış göstermiştir; nötral basamakta sarı renkli olan film ara basamakta yeşil ve yükseltgenmiş basamakta mor renge dönmüştür. Polimerin yapılan floresans ölçümlerinde sarı ve/veya yeşil ışın yayınlayıcısı olduğu saptanmıştır (Cihaner ve ark., 2008b).



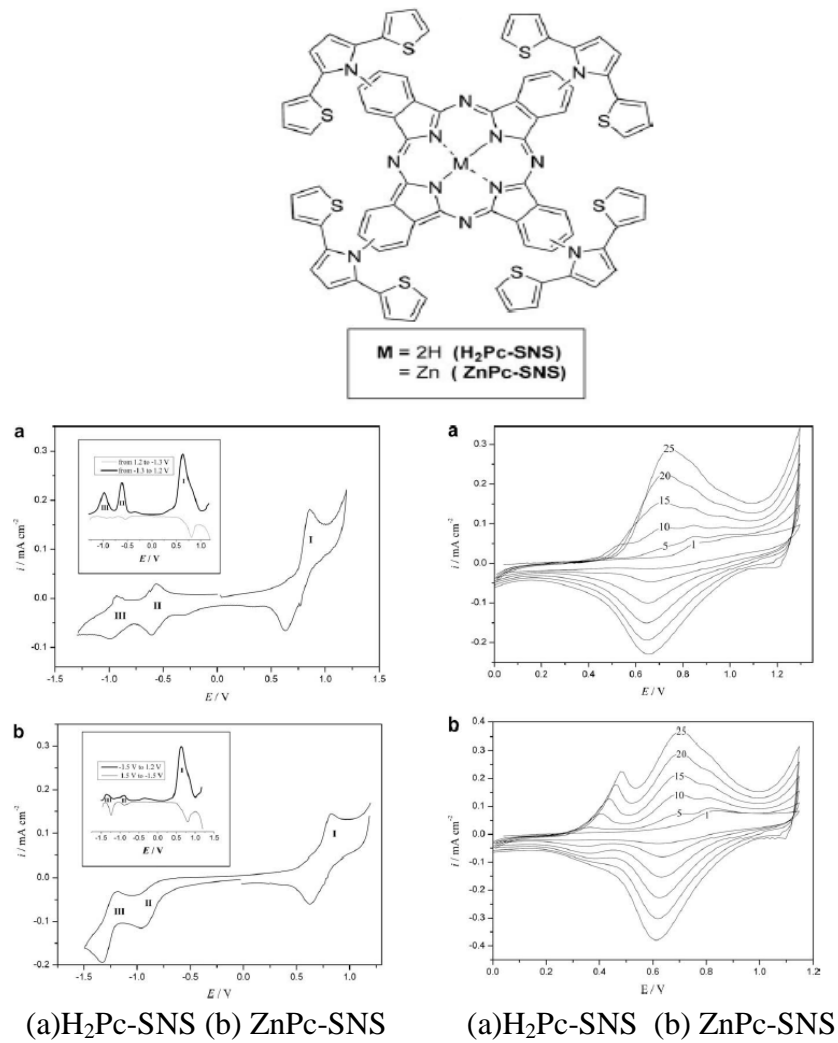
Sekil 2.27. (SNS-1-NAPH) polimerine ait spektroeletrokimyasal çalışma ve elde edilen renkler.

Koyuncu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 3,6-di-*ter*-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1Hpirol- 1-il)fenil]-9H-karbazol isimli yeni bir elektroaktif monomer sentezlenmiş ve bu monomerin polimerleştirilmesi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir; Kumada bağlanma reaksiyonu ve elektrooksidatif polimerizasyon ile polimer filmi -0.2v ve +1.0 v arasında tarandığında üç farklı renge dönüştüğü (turuncu, yeşil ve mavi) gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme cevap zamanları 2 sn olarak hesaplanan polimer filmin iyi bir redoks kararlılığı gösterdiği saptanmıştır. (Koyuncu ve ark., 2009a)



Sekil 2.28. 3,6-di-*ter*-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1Hpirol- 1-il)fenil]-9H-karbazol polimerine ait spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışma.

Önal ve çalışma arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada tetrakis (4-(2,5-di-2-tiyofen-2-il-pirol-1-il)) bazlı metal içermeyen ($H_2Pc-SNS$)çinko fitalosiyanın içeren ($ZnPc-SNS$) kompleksler sentezlenmiş ve yapıları elemental analiz FTIR ve UV-visible spektroskopileri yardımıyla aydınlatılmıştır. Her iki komplekste elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar yardımıyla her iki polimerin de elektrokromik davranış gösterdiği bulunmuştur. Nötral basamakta yeşil renkli olan her iki polimer filmde yükseltgendiklerinde turkuaz $P(H_2Pc-SNS)$ ve siyah renge $P(ZnPc-SNS)$ dönüşmüşlerdir. Ayrıca $P(H_2Pc-SNS)$ ve $P(ZnPc-SNS)$ polimer filmlerin bant boşluğu değerleri 2.38 ev ve 2.25 ev olarak hesaplanmıştır (Önal ve ark.,2010a).



Sekil 2.29. $H_2Pc-SNS$ ve $ZnPc-SNS$ komplekslerinin yapisi, CV voltamogramlari ve spektroelektrokimyasal calismalar.

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 birimlerin birbirine konjuge pozisyonda olmadıkları polimerlerin elektrokromik davranışı ile ilgili literatürün oldukça zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu tür polimerlerin, donör ve akseptör birimlerin 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 farklı akseptör yan gruplar içeren polimerlerin elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 3 MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Tiyofen, tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆), 4-bromo-1,8-naftalik anhidrit, Cu tozu, 4-nitroanilin, N,N-dimetilformamit (DMF), metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃), asetonitril (CH₃CN), toluen (C₆H₅CH₃), diklorometan (DCM), etanol (EtOH), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), etil asetat (EtOAc), nitrobenzen, aseton (CH₃COCH₃), N,N-dimetilasetamit (DMA), sodyumperklorat (NaClO₄), 2-etilhekzilamin, sodyum nitrit (NaNO₂), hidrazinyum hidroksit (N₂H₄OH), Potasyum hidroksit (KOH) Merck; 18-Crown-6 ve Paladyum/aktif karbon (Pd/C) (10% w/w) Fluka, ve lityumperklorat (LiClO₄) Acros firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1. Fourier dönüşümlü infrared 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)

Perkin Elmer Lambda 35 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’) belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak CH₂Cl₂ kullanılmıştır.

3.2.4. Mor ötesi-görünür bölge floresans spektroskopisi (UV-Floresans)

PTI-QMI model floresans spektrofotometre, sentezlenen moleküllerin belli dalga boyunda uyarılmaları sonucunda meydana gelen emisyon geçişlerine ait bantların gözlenmesinde kullanılmıştır. Özellikle UV-Vis spektrofotometreden alınan verilerle birlikte değerlendirilerek, sentezlenen donör-akseptör tipi polimerlerde meydana gelen elektron transferlerinin hangi mekanizma üzerinden gerçekleştiği konusunda önemli bilgiler elde edilmiştir.

3.2.5. 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 camısı 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. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.

3.2.6. Spin coater film kaplama ünitesi

Lourell Lite spin coter, 500 rpm ile 3000 rpm aralığında çeşitli dönme hızlarında çözelti fazındaki polimerin film yüzeyine kontrollü bir şekilde kaplanması işleminde kullanılmıştır. Fim yüzeyine kaplanan filmler UV-Vis absorpsiyon ve floresans ölçümlerinde kullanılmıştır.

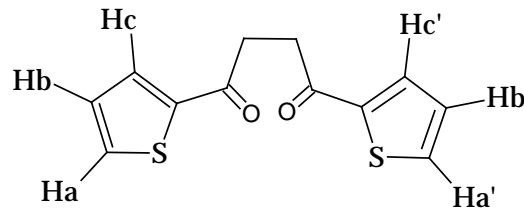
3.3. Donör-Akseptör Yapıda Elektroaktif Monomerin Sentezi ve Polimerizasyonu

Yapılan literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında yeni bir 2,5-bis-2-tiyenil-1H-pirol (SNS) içeren donör-akseptör tipi polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sentetik prosedürler ve moleküllerin karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3.3.1. 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion sentezi (E0)

İki boyunlu bir balona argon atmosferi altında, 50 ml CH_2Cl_2 içerisine AlCl_3 (16 g, 0,12 mol), ilave edildi ve ortam sıcaklığı 0°C ye ayarlandı. Daha sonra tiyofen (9,61 ml, 0,12 mol), ve süksinildiklorürün (5,51 ml, 0,05 mol) 15 ml DCM' daki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Ortamın renginin kırmızıya döndüğü gözlemlendi ve bu karışım 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 ml HCl içeren 100 ml buzlu suya dökülen karışım 2 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin yeşile döndüğü gözlemlendi. Sırasıyla 2 M HCl, su ve NaHCO_3 ile yikanan reaksiyon karışımı MgSO_4 ile kurutuldu. DCM' nin uzaklaştırılması ile yeşil renkte elde edilen ham ürün EtOH ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: %45,2 (Schweiger ve diğ., 2000).

FT-IR (cm^{-1}): 3093 (C-H aromatik); 2916 (C-H alifatik); 1648 (C=O); 1508, 1387, (C=C aromatik); ¹H-NMR (CHCl_3 -d, ppm): δ 7.80, (d, 2H, Ar- $H_{aa'}$); 7.63, (t, 2H, Ar- $H_{cc'}$); 7.13, (d, 2H, Ar- $H_{bb'}$).



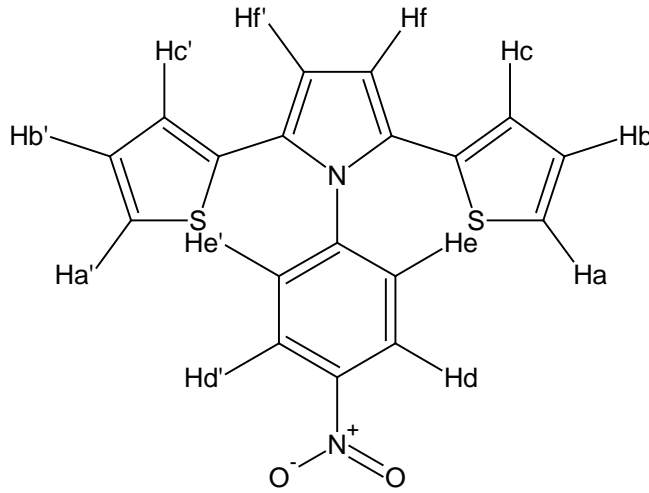
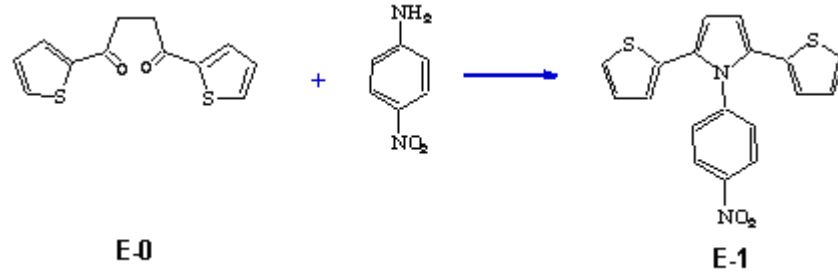
Şekil 3.1. 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion (E0) molekülü yapısı.

3.3.2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol sentezi (E1)

İki boyunlu bir balona, 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion (E-0) (0,426 g, 1.7 mmol) ve 4-nitroanilin (0.28 g, 2.04 mmol) koyuldu. 50 ml toluen ilave edildi. Dean-stark tuzağı kullanılarak, sıcaklık 140°C ayarlandı ve kaynama başlayınca 0.05g PTSA ilave edildi. 24 saat devam eden reaksiyon sonunda, oda sıcaklığına soğutulan karışım 250 ml EtOH içine döküldü ve ardından döner buharlaştırma yardımıyla çözücüler uçuruldu. Kolon

kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: $CHCl_3$), $50^\circ C$ ' de vakumlu ettüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı. (0,49 g; Verim: %82)

FT-IR (cm^{-1}): 3062, (C–H aromatik); 1598,1463, 1441, (C=C aromatik); 1512, 1327, (-NO₂); ¹H-NMR ($CHCl_3-d$, ppm): δ 8.2, (d,2H, Ar-Hdd'); 7.25, (t, 2H, Ar-Hcc'), 7.44, (d, 2H, Ar-Haa'); 7.15, (d,2H, Ar-Hbb'); 6.61, (m, 2H, Ar-Hee'); 6.55,(m, 2H, Ar-Hff').



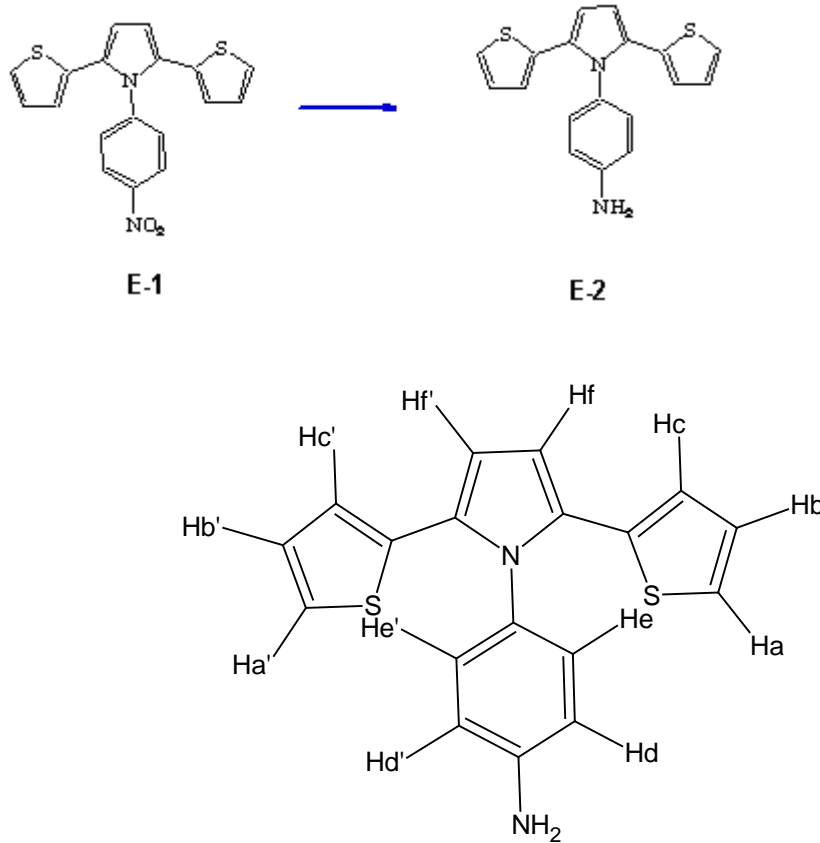
Şekil 3.2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol (E1) molekülü yapısı ve sentezi.

3.3.3. 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin Sentezi (E2)

İki boyunlu bir balona, 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol (E-1) (0,49 g, 1,39 mmol) ve 100 ml EtOH katılarak $70^\circ C$ 'ye ısıtıldı. Argon atmosferinde ısıtılan karışıma, bu sıcaklıkta katalizör olarak Pd/C (0,05 g) ilave edildi. Karışım 10 dakika kaynatıldıktan sonra 20 ml EtOH ve 5 ml N_2H_5OH ' den oluşan çözelti, ortama damla damla ilave edildi. 24 saat kaynatılan karışım sıcak sıcak süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen

kahverengi ürün süzülerek alındı ve vakumlu etüvde 35 °C de kurutuldu ve saklama kabına alındı. (0,25 g; Verim: %86)

FT-IR (cm^{-1}): 3458, 3372, (-NH₂); 3049, (C-H aromatik); 1582, 1504, 1386 (C=C);
¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): 3.85 (2H, -NH₂) ; 7.09, (d, 2H, Ar-Haa') ; 7.02, (t, 2H, Ar-Hcc'); 6.82 (d, 2H, Ar-Hbb'); 6.68, (d, 2H, Ar-Hee'); 6.62, (m, 2H, Ar-Hdd'); 6.52 (d, 2H, Ar-Hff').



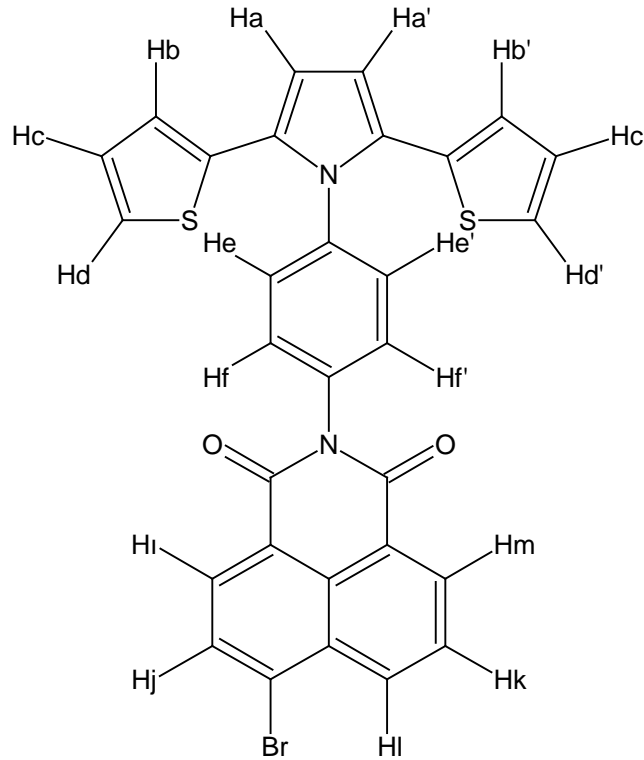
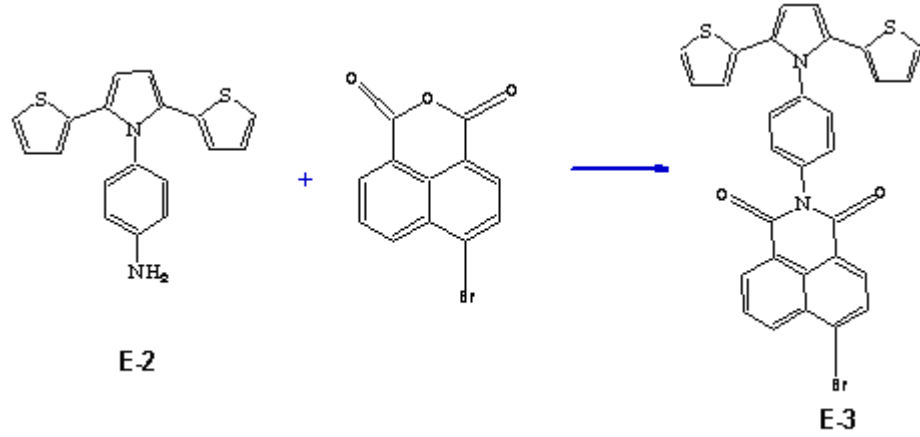
Şekil 3.3. 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin (E2) molekülü yapısı ve sentezi.

3.3.4. 6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion Sentezi (E3)

4-bromo 1,8 naftalicanhidrit (0,533 g, 1,92 mmol) 40 ml piridin içerisine katıldı ve argon atmosferinde 120 °C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin'in(E-2) (0,155 g , 0,481 mmol) 5 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Reaksiyon 8 saat süre ile 120 °C de kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra, 500 ml 3 M lık HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile

saflaştırılan gri renkli ürün (*silika jel, yürütücü faz: n-hegzan/ CHCl₃, 1:3*), 80°C' de vakumlu etüde kurutuldu ve saklama kabına alındı. (0,25 g; Verim: %89).

FT-IR (cm⁻¹): C-H, aromatik) 3059;) (*C=O imit) 1704, 1666;* (*C=C aromatik) 1552, 1487. 1H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.6 (d, 1H, Ar-H '); 8.48 (d, 1H, Ar-H '); 8.06 (d, 1H, Ar-H '); 7.69 (d, 2H, Ar-H); 7.58 (d, 2H, Ar-Hdd') 6.63 (d, 2H, , Ar-Hcc'); 6.80 (d, 2H, , Ar-Hbb'); 6.41 (t, 2H, , Ar-Haa'); 7.36 (t, 2H, , Ar-Hee'); 7.45 (t, 2H, , Ar-Hff').*

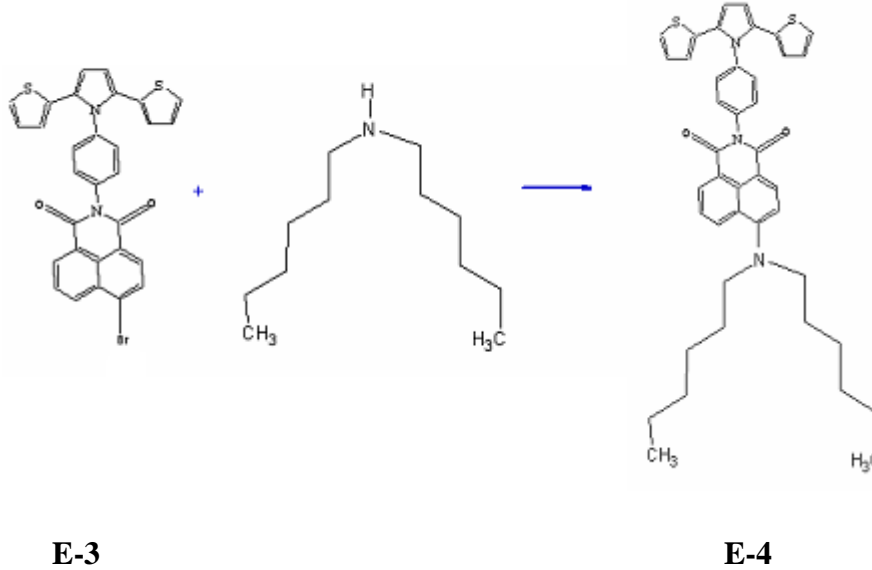


Şekil 3.4. 6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tienil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H-benzo[de]zokinolin -1,3(2H)-dion (E3) molekülü yapısı ve sentezi.

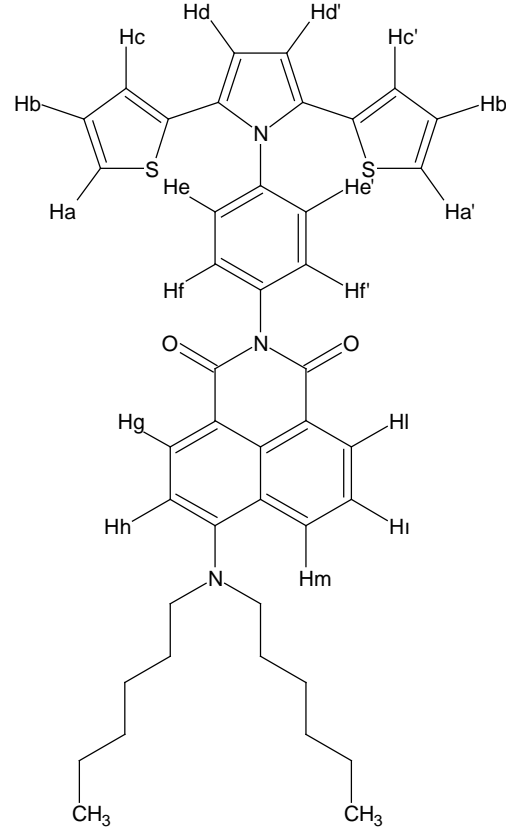
3.3.5. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion Sentezi (E4)

6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (0,095 g, 0,163 mmol) N-heksilhegzan-1-amin diheksilamin (0,302 g 1,63 mmol) 100 ml' lik bir balonda 30 ml DMA içinde karıştırılarak, üzerine 0,9 g CuI, 1,55 g K₂CO₃ ve faz transfer katalizörü olarak 0,02 g 18-Crown-6 eklendi ve inert argon atmosferi altında 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan Cu tuzunu uzaklaştırmak için Goch Krozesi ve selit yardımıyla süzülen karışım daha sonra bol su içine dökülüp çöktürüldü. Kolon kromatografisi ile saflaştırılıp kurutulmuş ürün ((silika jel, yürütücü faz: n-hegzan/ CHCl₃, 1:2) saklama kabında saklandı (0,09 g, verim: %80).

FT-IR (cm⁻¹): 3093 (C-H aromatik); 2916 (C-H alifatik) ; 1704, 1666 (C=O imit), 1508, 1387, (C=C aromatik); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): 8.73, (d, 1H, Ar-H_g) ; 8.43, (d, 1H, Ar-H_m) ; 8.23, (d, 12H, Ar-H_i) ; 7.88, (d, 1H, Ar-H_i) ; 7.86, (d, 21H, Ar-H_{ff}) ; 7.51, (d, 1H, Ar-H_{ee}) ; 7.34, (d, 2H, Ar-H_{aa}) ; 7.18, (d, 21H, Ar-H_{cc}) ; 6.9, (d, 2H, Ar-H_{bb}) ; 6.81, (d, 21H, Ar-H_{dd}) ; 6.61.



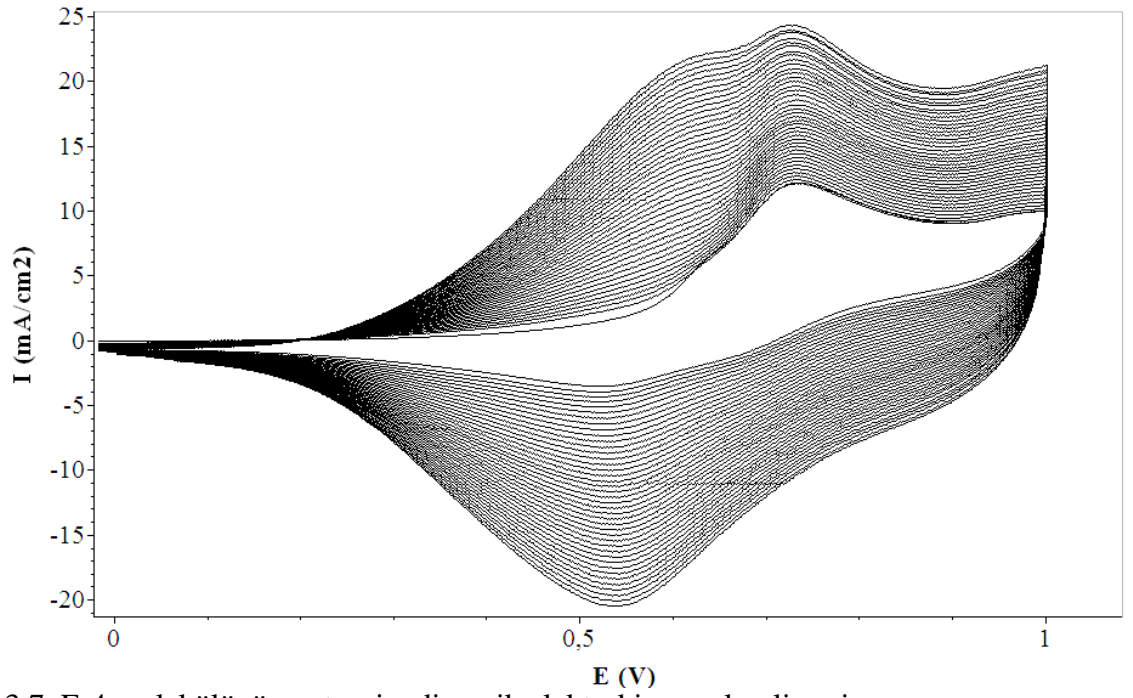
Şekil 3.5. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E4) molekülü yapısı ve sentezi.



Şekil 3.6. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E4) molekülü yapısı ve sentezi.

3.3.5.1. E-4 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

E-4 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, $2,0 \times 10^{-3}$ M E-4' ün, 0,1 M TBAPF₆/CH₃CN-CH₂Cl₂ (2-1; 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 3.1). 0 ile 1,1 V potansiyel aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda (potansiyodinamik metot) onset potansiyeli 0,53 V civarında olan, yeni tersinir pikler meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetlendiği gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH₃CN ile yıkanıp film yüzeyindeki kirlilikler temizlenmiştir. Daha sonra ultrasonik banyo yardımıyla elde edilen polimer CH₂Cl₂ içerisinde çözülmüş ve spin coater ile kaplama işlemine kullanılmıştır.



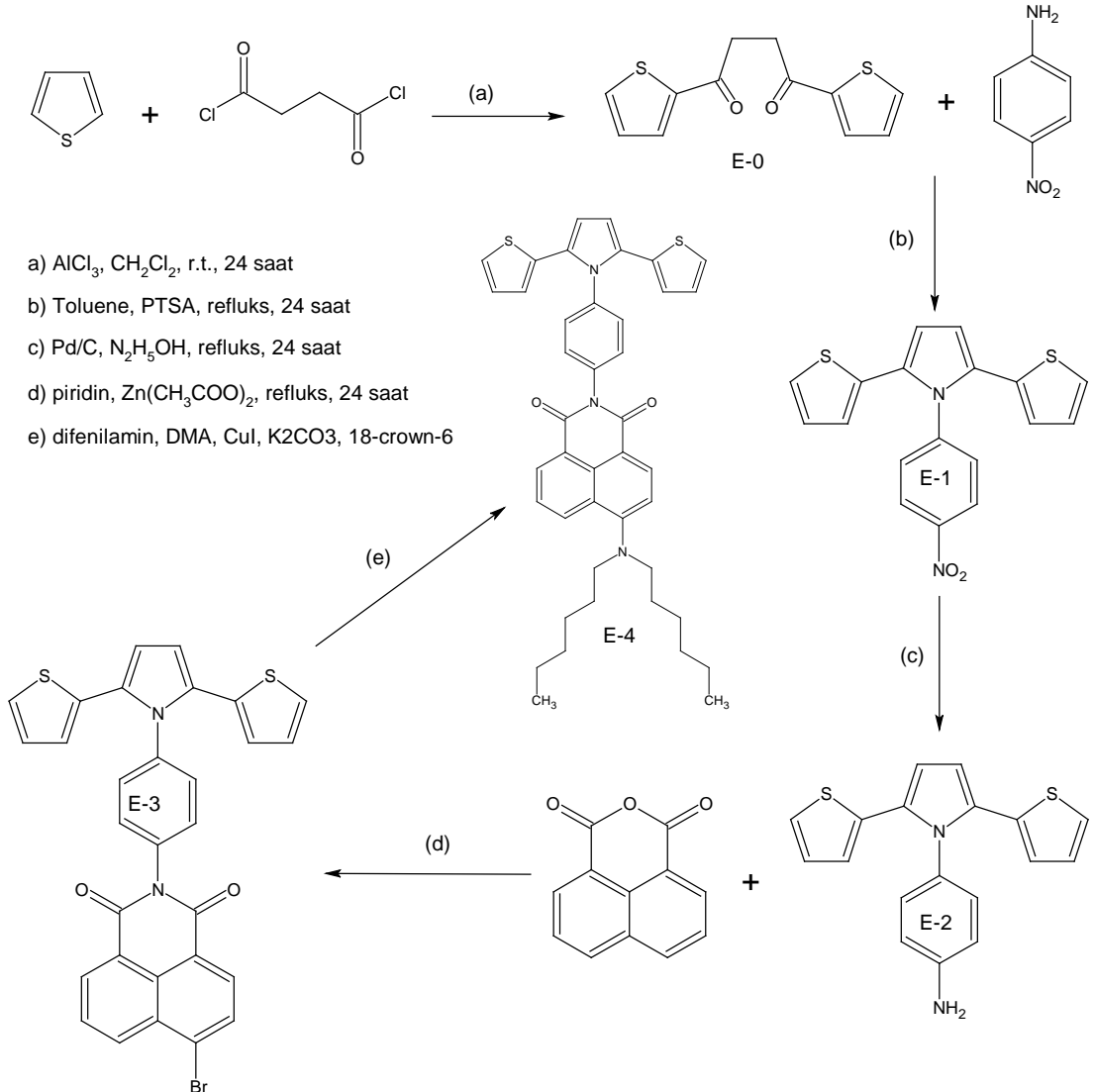
Sekil 3.7. E-4 molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion Sentezi (E-4) Molekülünün Yapısal Karakterizasyonları

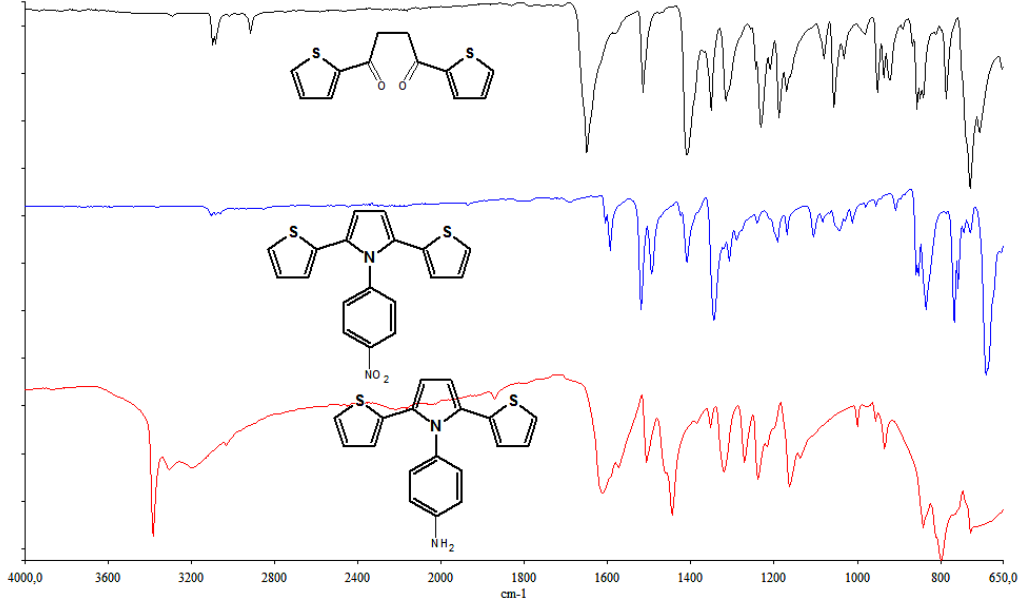
E-4 monomerlerinin sentezi, aşağıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E-4) molekülünün sentez şeması.

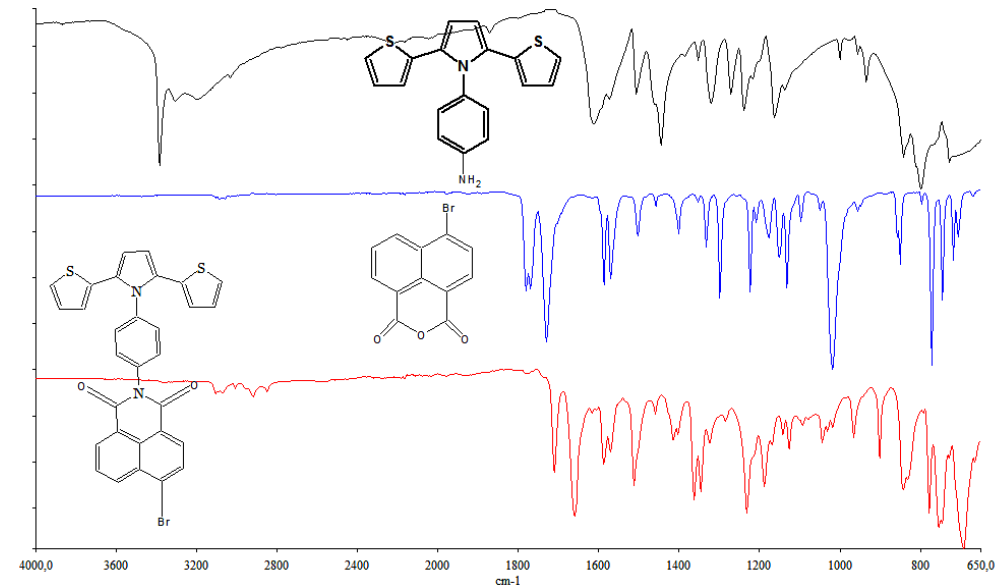
Sentezlenen çıkış bileşikleri ve elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.2 ve 4.3), E-0 bileşiğinin oluşmasıyla, 1650 cm^{-1} keton karbonil grubuna ait pikin oluştuğu gözlenmektedir. E-1 bileşiğinin oluşmasıyla birlikte 1650 cm^{-1}

'de gözlenen karbonil grubuna ait pik kaybolurken $-NO_2$ ' e ait asimetric ve simetric titreşimlerin sırasıyla 1512 cm^{-1} ve 1327 cm^{-1} oluştuğu gözlenmiştir. Bu bileşiğin indirgenme ürünü olan E-2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda oluşan NH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimleri ise 3388 cm^{-1} ve 3323 cm^{-1} de gözlenmektedir (Şekil 4.2).

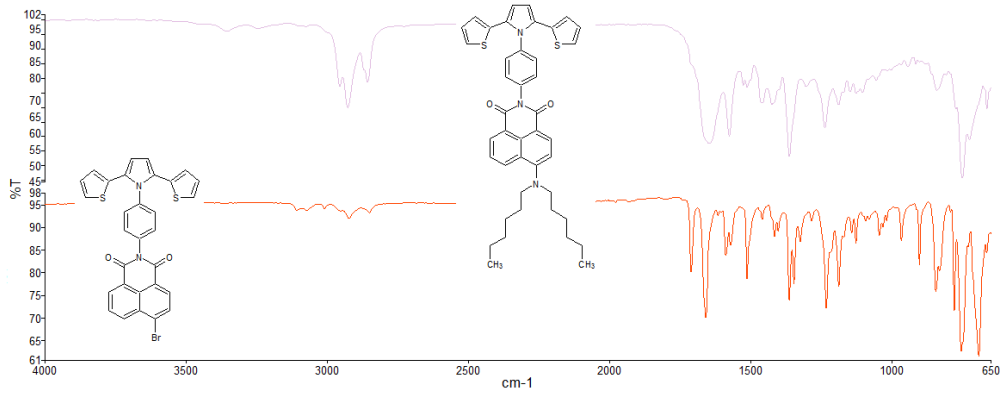


Şekil 4.2. E-0, E-1 ve E-2 moleküllerinin çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

4-bromo-1,8-naftalik anhidrit bileşiğindeki anhidrit $C=O$ gruplarına ait 1767 cm^{-1} ve 1732 cm^{-1} deki piklerin E-3 bileşiğinin oluşmasıyla imit $C=O$ gruplarına dönüşmesi sonucu yeni pikler 1704 cm^{-1} ve 1666 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil.4.3).



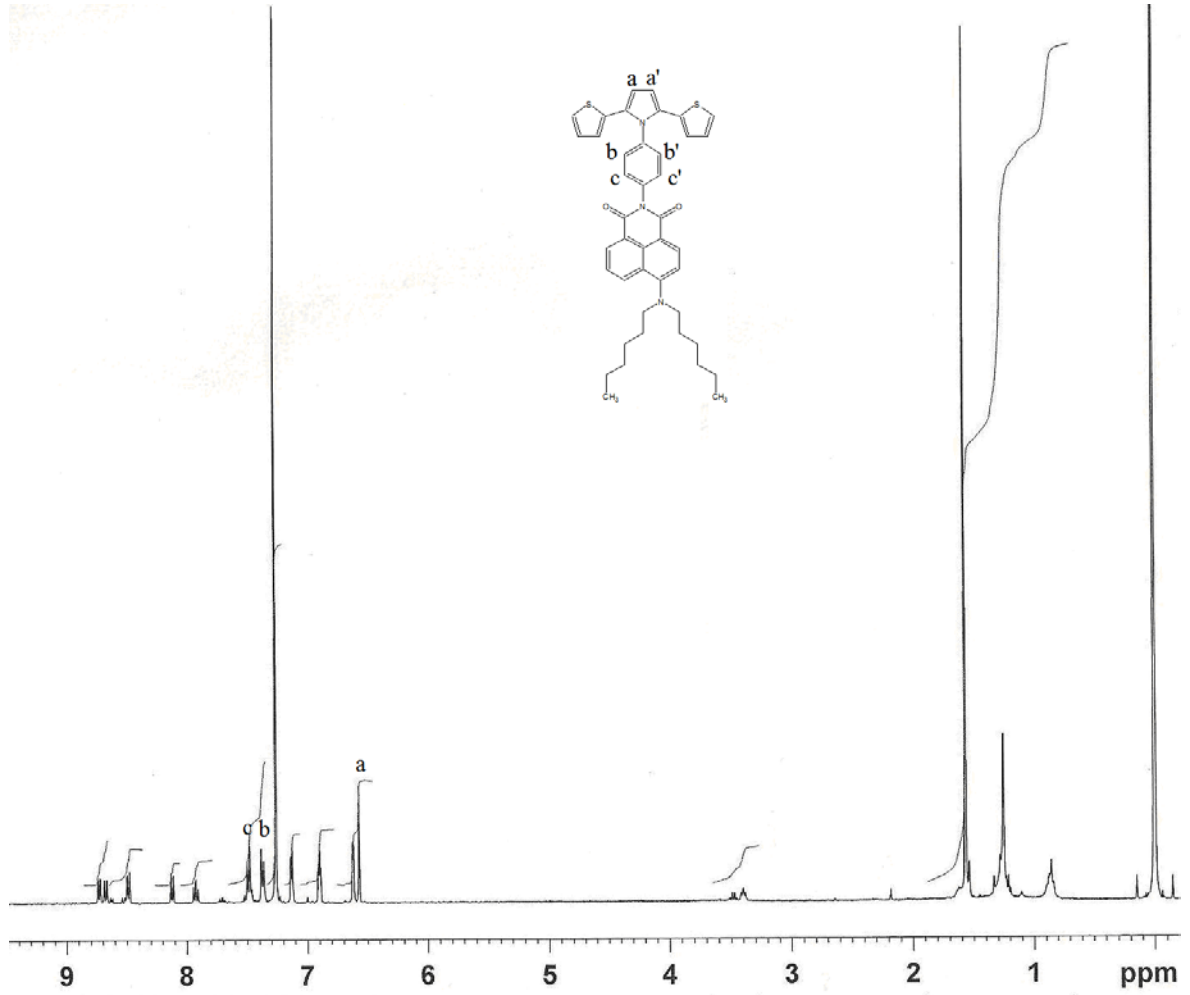
Şekil 4.3. E-3 ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.4. E-4 ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

Sonuç ürünü E-4 bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında E-3 bileşiğine dihegzil amin grubunun takılmasıyla 3000 cm^{-1} 'in altında alkil C-H pikleri gözlenirken, yine karakteristik C-N gerilme titreşimleri 1200 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil4.4).

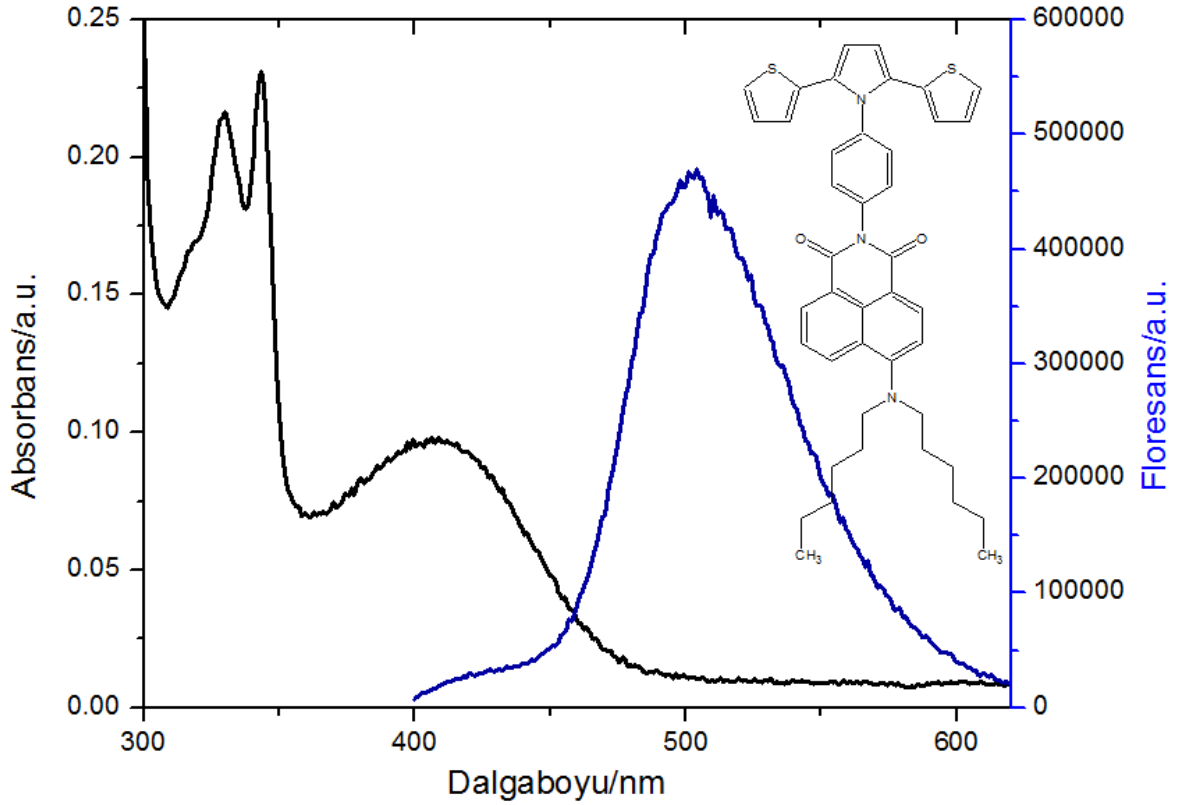
Reaksiyonların takibi için FT-IR tekniği yeterli olsa da sentezlenen tüm moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrum verilerinden yararlanılmıştır. Çıkış bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları EK-1'de verilmiştir. Sonuç ürünü E-4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.5.) ürünün oluştuğuna dair en büyük kanıt SNS grubunun pirol ünitesindeki protonlara ait gözlenen keskin singlet pik 6.61 ppm 'de gözlenmektedir. Yine SNS ile naftalimit grubu arasındaki köprü pozisyonundaki fenilen halkasına ait dört adet proton 7.34 ppm (2H dublet) ve 7.51 ppm 'de (2H dublet) açıkça gözlenmektedir. Naftalimit yapısının elektron çekici etkisinden dolayı naftalimit grubuna ait protonlar 7.86 ppm ile 8.73 ppm arasında, SNS grubunun elektron verici etkisinden dolayı, tiyofen gruplarına ait protonlar $7.18-6.81\text{ ppm}$ arasında gözlenmiştir. Son olarak, N-CH₂ gruplarına ait protonlar 3.34 ppm 'de gözlenmektedir.



Şekil 4.5. E-4 molekülünün ¹H-NMR spektrumu.

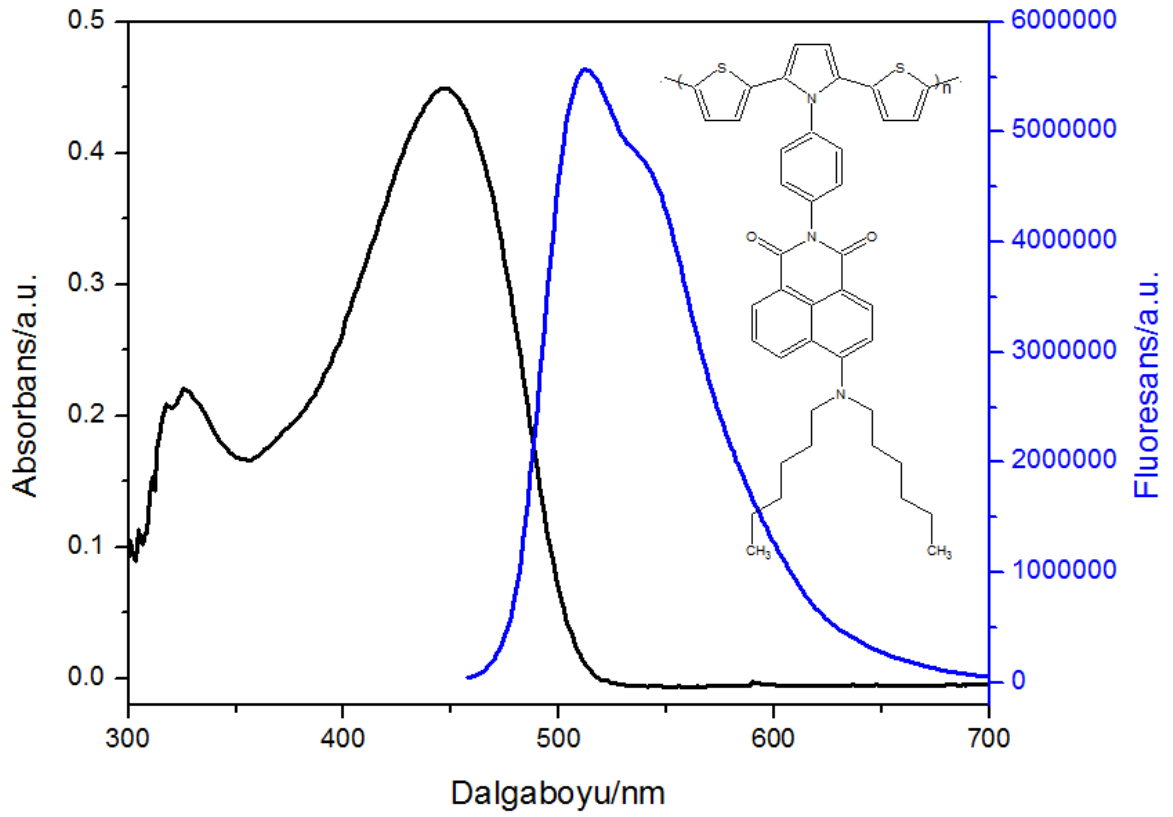
4.2. E-4 Monomer ve Polimerinin Optik Karakterizasyonu

Sentezlenen E-4 monomeri ve elektrokimyasal polimerizasyon ürünü poli-E-4',ya ait UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrumları CH₂Cl₂ içinde alınmıştır (Şekil 4.6). E-4 monomerine ait UV-Vis spektrum incelendiğinde, SNS ve naftalimit birimlerinin π - π^* geçişlerine ait 332 nm ve 347 nm' deki iki ana absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Akseptör yapıya donör özellikteki sekonder amin (dihegzil amin) grubunun katılması sonucunda amin grubundan naftalimit akseptör gruba gerçekleşen elektron transferi sebebiyle, 408 nm'de orta şiddette yük transfer bandı meydana gelmiştir. Molekülün çözelti fazında ilgili bandan (408 nm) uyarılması sonucunda 505 nm merkezli, yeşil bölgede, orta şiddette bir floresans bandı meydana gelmiştir.



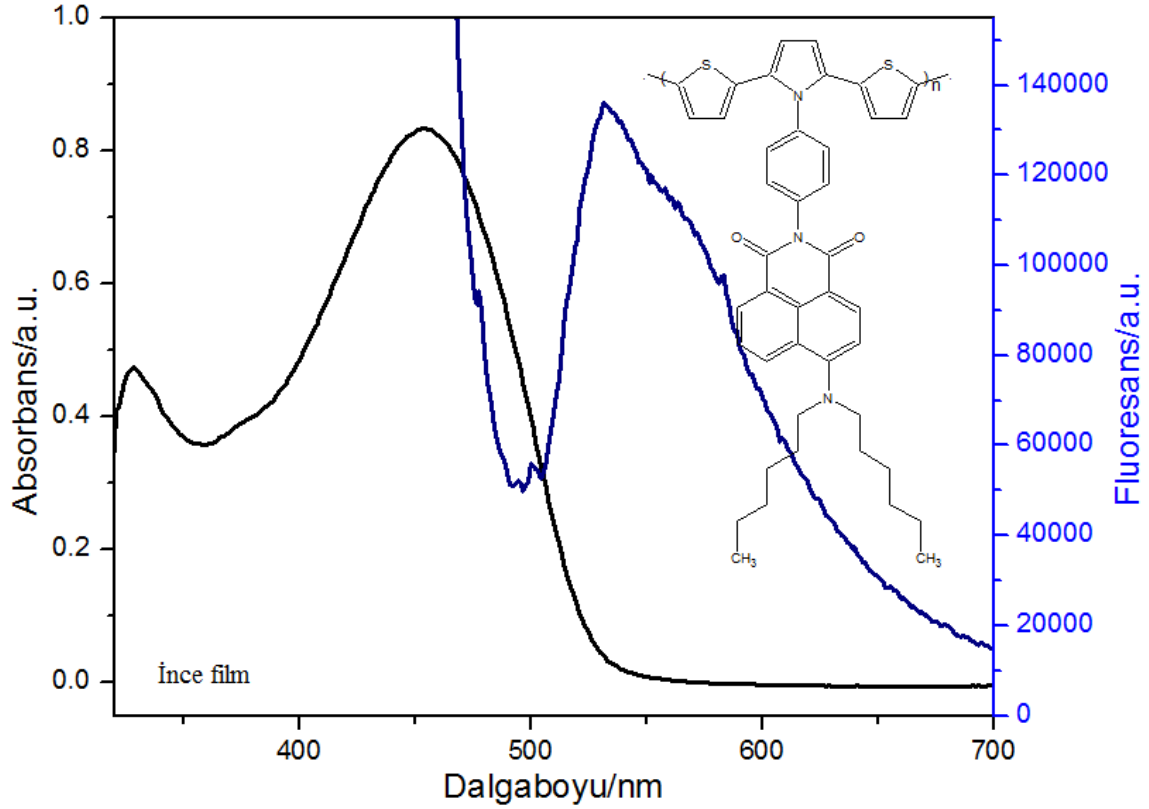
Şekil 4.6. E-4 monomerinin CH_2Cl_2 içerisindeki UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrumları.

E-4 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon ürünü, film yüzeyinden ultrasonik banyo yardımıyla CH_2Cl_2 içerisinde çözülmesiyle alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumuna bakıldığında, ana zincirde oluşan polikonjuge bağ düzeninden dolayı 450 nm’ de yeni ve şiddetli bir band meydana geldiği ve 332 nm - 347 nm bandlarının şiddetinin oldukça azaldığı gözlenmiştir. Polimerin çözelti fazında 450 nm’ de uyarılması sonucunda 520 nm merkezli ve 550 nm’ de bir adet omuz bulunduran floresans bandı gözlenmiştir. Monomerik yapıdaki yeşil olan floresans renginin ise turuncuya kayarak bir miktar şiddetlendiği saptanmıştır (Şekil 4.7). SNS yapısının poli-SNS yapısına dönüşmesiyle meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden dolayı floresansın bir miktar kaydığı ve şiddetlendiği düşünülmektedir.



Şekil 4.7. E-4 polimerinin CH_2Cl_2 içerisindeki UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrumları.

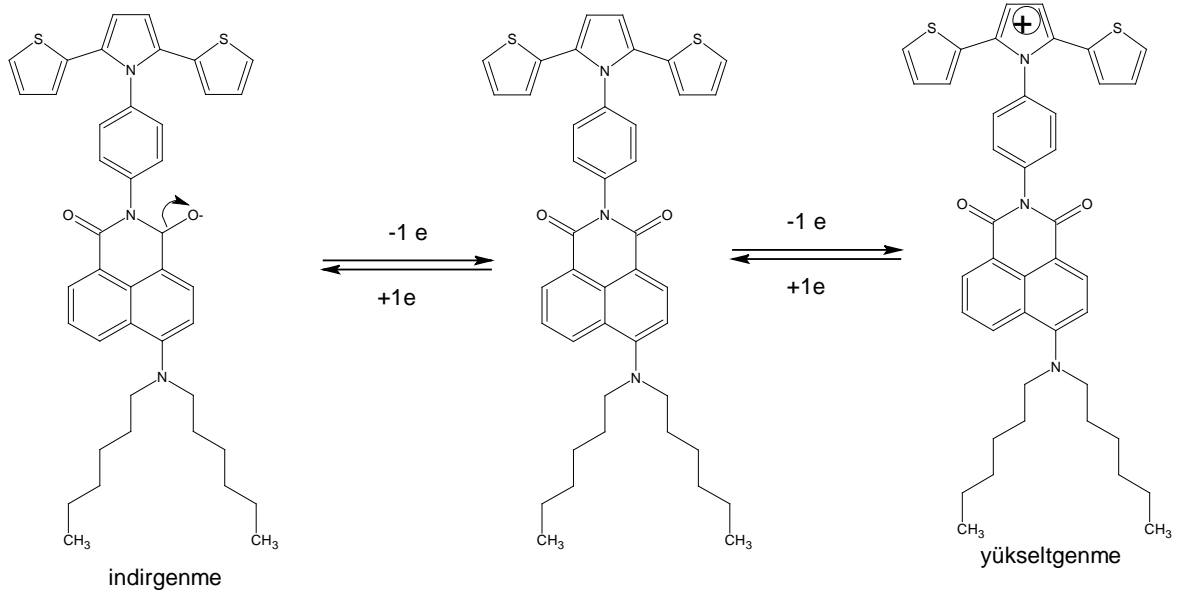
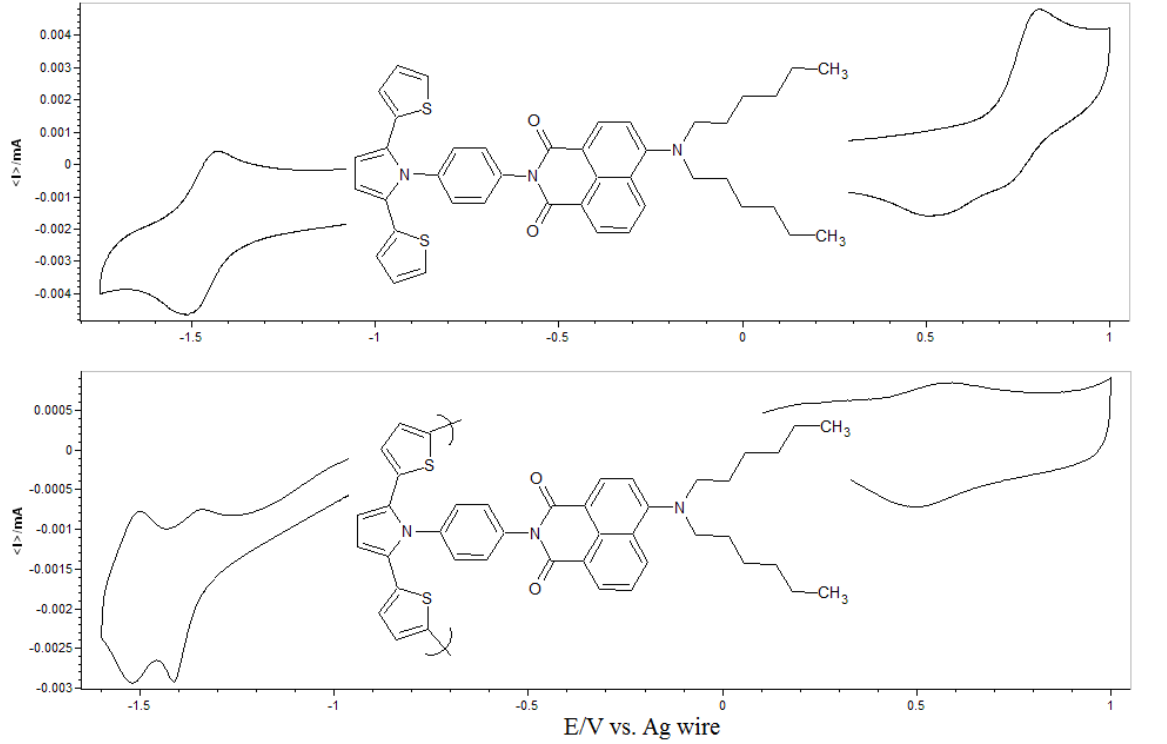
Elektrokimyasal polimerizasyonun en büyük avantajlarından birisi hem polimerizasyon hem de film oluşturmanın eş zamanlı olarak yapılabilmesidir. Fakat elde edilen filmin kalitesinin çok düşük düzeyde olması ve çoğu zaman da elde edilen polimerin çözünmemesi en büyük dezavantaj olarak göze çarpmaktadır. E-4 monomeri yapısında uzun ve dallanmış alkil yan zincirleri içermesinden dolayı, elektrokimyasal yöntem ile film yüzeyine kaplanan polimer, film yüzeyinden ultrasonik banyo yardımıyla CH_2Cl_2 çözeltisi içerisine alınabilmiştir. Daha sonra kontrollü bir şekilde “spin coater” ile film yüzeyine kaplanarak elde edilen polimer filme ait spektrumlar Şekil 4.8’ de görülmektedir. Film yüzeyinde alınan spektrumda katı fazdaki yoğun π - π örtüşmesinden dolayı absorpsiyon bandının bir miktar kırmızıya kaydığı ve floresansının da benzer etkileşimden dolayı şiddetinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.8. E-4 polimerinin film yüzeyindeki UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrumları.

4.3. E-4 Monomer ve Polimerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

E-4 ve poli-E-4 moleküllerinin elektrokimyasal karakterizasyonlarında döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Bileşiklerin CV voltamogramları incelendiğinde, (Şekil 4.9), katodik bölgede 1,8-naftalimit halkasındaki karbonil gruplarına ait tersinir indirgenme pikleri $E_{p,k} = -1,51$ V ve $E_{p,a} = -1,43$ V' da ($E_{m,1/2}^{ind} = -1,47$ V) gözlenmiştir. Diğer taraftan anodik bölge incelendiğinde $E_{p,a} = 0,81$ V ve $E_{p,k} = 0,53$ V' da ($E_{m,1/2}^{yük} = 0,67$ V) yarı tersinir olarak gözlenen yükseltgenme piki, E-4 monomerindeki elektro-donör özellik gösteren SNS grubuna aittir. Polimerizasyon esnasında, SNS birimine ait olan pik, bu grupların birbirine bağlanarak ana zincirde elde edilen konjuge polimer yapısından dolayı daha düşük potansiyelde ($E_{p,k} = 0,57$ V ve $E_{p,a} = 0,49$ V) tersinir olarak gözlenmektedir. Katodik bölgede ise naftalimit grubuna ait indirgenmelerin pik potansiyelleri naftalimit-akseptör biriminin, SNS-donör birimine konjuge olmamasından dolayı, çok fazla etkilenmemiştir. Fakat polimer birimlerinin farklı uzunlukta olmalarından dolayı iki ayrı tersinir pik olarak gözlenmektedir. Elde edilen voltamogramlar ve yükseltgenme indirgenme mekanizması Şekil 4.9' da görülmektedir.

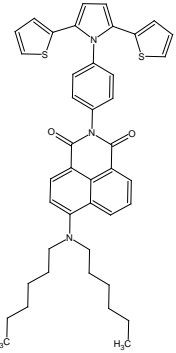
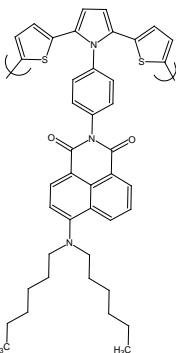


Şekil 4.9. E-4 ve poli-E-4'ün döngüsel voltamogramları (0,1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂;100 mV/s, vs. Ag tel) ve indirgenme yükseltgenme mekanizması.

Optik ve elektrokimyasal ölçümler sonucunda, elde edilen sonuçlar ışığında, E-4 ve poli-E-4'ün elektrokimyasal HOMO-LUMO ve optik band boşluğu değerleri sırasıyla hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Her iki molekülde de (E-4 monomer ve polimeri) optik ve elektrokimyasal band boşluğu değerlerinin farklı çıkmasının sebebi, donör SNS ve akseptör naftalimit gruplarının birbirine konjuge olarak bağlı olmamasından

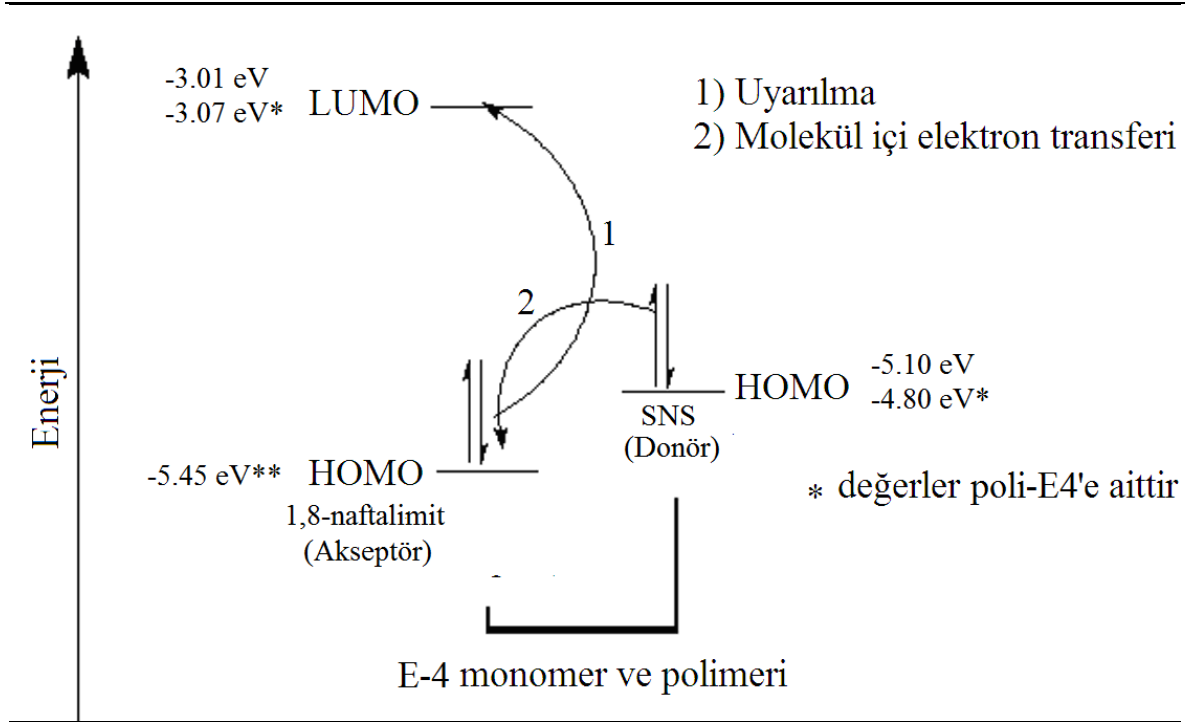
kaynaklanmaktadır. Optik olarak uyarılma monomerik yapıda direkt olarak naflatimit halkası üzerinden gerçekleşirken, elektrokimyasal olarak hesaplanan HOMO değerini moleküldeki SNS yapısı LUMO değerini ise naflatimit yapısı belirlemektedir.

Çizelge 4.1. E-4 ve poli-E-4' ün elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri

Molekül	İnirgenen grup ve pik potansiyeli (V)	Yükseltgenen grup ve pik potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g' , Elektrokimyasal band boşluğu (eV)	E_g , Optik band boşluğu (eV)
	1,8-Naftalimit (C=O)	SNS (Halka)				
	$E_{m,k} = -1,51$ V $E_{m,a} = -1,43$ V <i>Tersinir</i> $E_{m,1/2}^{ind} = -1,47$ V	$E_{m,a} = 0,81$ V $E_{m,k} = 0,53$ V <i>Yarı tersinir</i> $E_{m,1/2}^{yük} = 0,67$ V	-5,10	-3,01	2,09	2,59
	$E_{p,k1} = -1,41$ V $E_{p,a1} = -1,33$ V <i>Tersinir</i> $E_{p,1/2}^{ind1} = -1,47$ V $E_{p,k2} = -1,41$ V $E_{p,a2} = -1,33$ V <i>Tersinir</i> $E_{p,1/2}^{ind2} = -1,47$ V	$E_{p,a} = 0,57$ V $E_{p,k} = 0,49$ V <i>tersinir</i> $E_{m,1/2}^{yük} = 0,53$ V	-4,80	-3,07	1,73	2,38

Sonuç olarak, elektrokimyasal ve optik ölçümler beraber değerlendirildiğinde, donör SNS ve akseptör naftalimit yapısının uyarılmış halde elektronik etkileşime girdikleri sonucuna varılmıştır. Elektron transfer mekanizması Çizelge 4.2 'de gösterilmektedir.

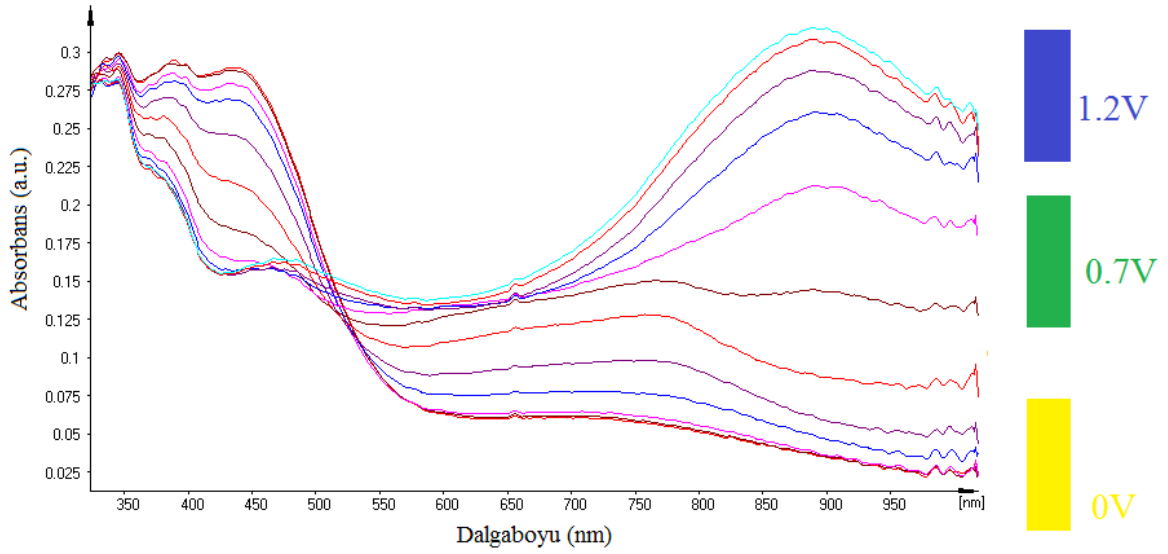
Çizelge 4.2. Donör akseptör tipi E-4 monomer ve polimerinde gerçekleşen molekül içi elektron transfer mekanizması



4.4. İTO/Cam Yüzeyine Kaplanan poli-E-4'in Spektroelektrokimyasal

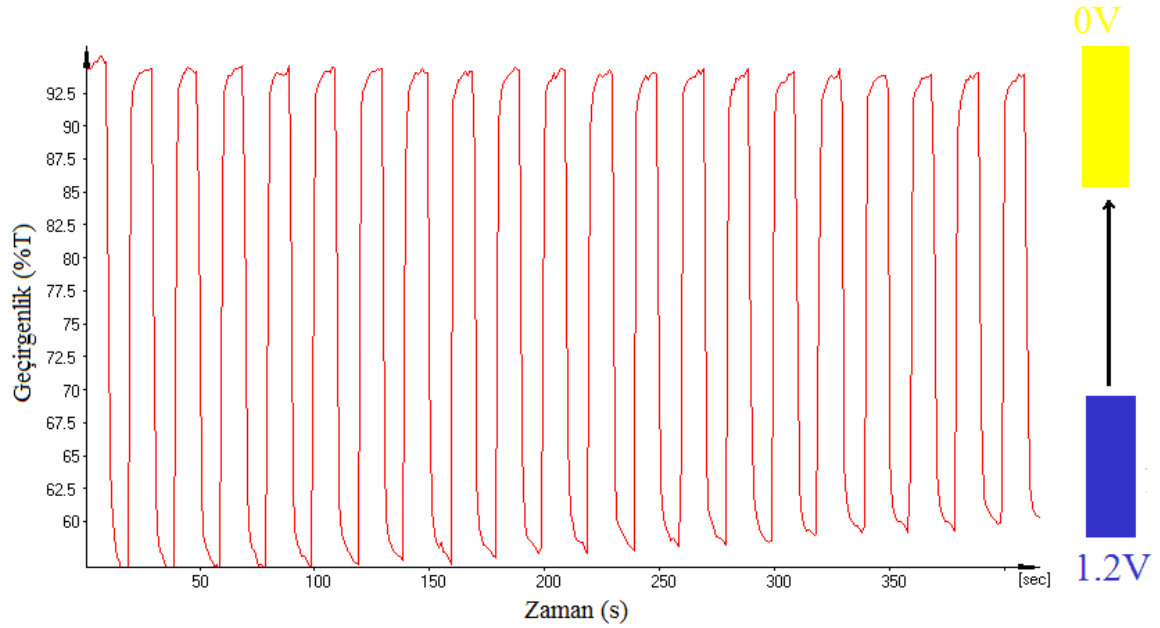
Karakterizasyonu

E-4 monomeri, 0 ile 1,1 V aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda potansiyodinamik metot ile İTO/Cam yüzeyinde film olarak polimerleşme işleminden sonra, elde edilen filme uygulanan 0- +1,2 V pozitif potansiyel sırasında temel halde meydana gelen 455 nm bandının şiddetinin bir miktar azaldığı ve ana zincirdeki poli-SNS yapısının yükseltgenmesi sonucunda oluşan polaronik (radikalik katyon) ve bipolaronik yapıdan dolayı 750 nm ve 910 nm civarında yeni bandlar meydana gelerek bu bandların şiddetinin oldukça arttığı gözlenmektedir. nötral basamakta mavi ve bir miktar yeşil bölgeyi absorplayarak (<550 nm) sarı rengi yansıtan filmin renginin, polimer zincirinde meydana gelen polaronik ve bipolaronik yapıya bağlı olarak önce yeşile sonra da maviye dönüştüğü saptanmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. E-4 polimer filmin spektroeletrokimyasal davranışı.

Poli-E4 filminin optik geçirgenlik (% ΔT) ölçümü, nötral ve yükseltgenmiş basamaklar arasındaki %T farkları ölçülerek bulunmuştur. 0 V ve 1,2 V aralığında 910 nm’deki geçirgenlik değişimi %95 civarından % 56 civarına azalarak %39 olarak gözlenmiş, bunun yanında yükseltgenme cevap zamanı 2,5 s ve indirgenme cevap zamanı 4,4 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.11). Polimer filme ard arda yapılan 1000 tarama sonucunda filmin %84’ si aktivitesini koruduğu saptanmıştır. Son olarak renklenme etkinliği $218 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. E-4 polimer filme ait kinetik çalışma.

Elde edilen bilgiler ışığında, sentezlenen poli-E4'ün çözünür dolayısıyla işlenebilir olması, anodik bölgede sarıdan yeşile ve maviye geçiş göstermesi, indirgenme-yükseltgenme cevap zamanının ve kararlılığının literatürce kabul edilebilir değerlerde olması, poli-E4' ün elektrokromik uygulamalar için iyi bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇ ve ÖNERİLER

İletken polimerlerin geçmişten günümüze kadar gelen kullanım alanının yaygınlığının sebebi; kolay işlenebilir olmaları, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmalarıdır. Bunun yanında etkili yük transferi yapabilmektedirler. Polimer maddeler elektriksel yalıtkanlık açısından iyi maddeler olarak bilinmektedir. Polimerdeki iletkenlik, polimer birimi boyunca yük transferine bağlı olup polimerin yüksek iletkenlik göstermesi avantaj olsa da, bu durum yük transferinin kontrolünü zorlaştıracığından, özellikle çalışma prensibi anot ve katot arasında kontrollü yük transferine dayanan organik güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar, elektrokromik malzemeler gibi teknoloji ürünleri için çoğu zaman dezavantajdır. Günümüzde yapılan çalışmalarda, kimyasal modifikasyonlarla enerji bantları ayarlanarak, yük transferi kontrol edilebilen iletken polimerlerin sentezi ve sentez yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmış, kendi içerisinde etkili yük transferi yapabilmeleri ve bant boşluğunun kolayca ayarlanabilmesiyle, donör-akseptör tipi iletken polimerler, bu teknoloji için büyük önem taşıdığı görülmektedir.

Literatür araştırmalarında, ana zincirde konjuge pozisyonda donör-akseptör birimler içeren polimerler ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Yan grupta elektroaktif gruplar içeren, donör ve akseptör birimlerin birbirine konjuge pozisyonda olmadıkları polimerlerin elektrokromik davranışı ile ilgili literatürün oldukça zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu tür polimerlerin, donör ve akseptör birimlerin 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 akseptör yan grup içeren polimerin elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir.

Bahsedilen bu bilgiler doğrultusunda:

- Akseptör yan grup içeren yeni tür iletken polimer sentezi gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen monomer ve polimerlerin kimyasal yapıları FT-IR ve H-NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler ile aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen monomer ve polimerin döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

- Ayrıca UV-Vis spektrumlarından yararlanılarak optik bant boşluğu değerleri de hesaplanmıştır.
- Döngüsel voltametri ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler ışığında molekülde meydana gelen elektron transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır. Ve molekül içi elektron transferinden dolayı flüoresans şiddetinde belirli bir azalmanın meydana geldiği gözlemlenmiştir.
- Monomerin İTO cam yüzeyine elektro kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.
- İTO-cam yüzeyine kaplanmış polimer ile 0 V- +1,2 V potansiyel aralığında spektro elektrokimyasal ölçümler alınmıştır. Temel halde meydana gelen absorpsiyon bantlarının şiddetinde bir azalma meydana geldiği ve poli-SNS yapısının yükseltgenmesine bağlı olarak meydana gelen 750 nm civarında ki absorpsiyon bantlarının şiddetinde artış gözlenmiştir.
- Sentezlenen poli-E4 yapısının 0 V- 1,2 V sabit potansiyel değerlerinde 910 nm'deki geçirgenlik değişimi %95'ten %56 civarına kadar azalmıştır. Yükseltgenme cevap zamanı 2,5 s , indirgenme cevap zamanı ise 4,4 s olarak ölçülmüştür.
- Polimer filmine yapılan ard arda 1000 tarama sonucunda filmin yaklaşık olarak %84'ün aktivitesini koruduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- 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.
- Audebert R., LAlloret F. ve Hourdet D., 1995. Aqueous Solution Behavior of New Thermoassociative Polymers. *Colloid And Polymer Science*, 273 (12): 1163-1173.
- 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.
- 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.
- Baudoin J. L., Tanguy J., Slama M. ve Hoalet M., 1989. Impedence 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.
- 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.
- Blanco R., Gomez R., Seoane C., Segura J.L., Mena-Osteritz E. ve Baeuerle P., 2007. An ambipolar peryleneamidine monoimide-fused polythiophene with narrow band gap. *Organic Letters*, 9 (11) : 2171-2174.

- Bond S.F., Friend R.H. ve Howie A., 1993. Scanning-Tunneling-Microscopy of Conjugated Polymers. *Journal of Microscopy-Oxford*, 171, 199-204.
- 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.
- 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.
- Cihaner A. ve Algi F., 2008a. 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.
- Cihaner A. ve Algi F., 2008b. An electrochromic and fluorescent polymer based on 1-(1-naphthyl)-2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.614(104):101-106
- Cihaner A. ve Algi F., 2009a. 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.
- Cihaner A. ve Algi F., 2009b. Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes. *Electrochimica Acta*,54:1704-1707
- Cowan D.O. ve Drisko R.L.E., 1970. Photochemical Reactions. IV. Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic Studies. *Journal of American Chemical Society*, 92: 6286-6291.
- 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.

- Diaz-Calleja R. ve Riande E., 2004. Comparative Study Of Mechanical And Dielectric Relaxations In Polymers. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 370 (1-2): 21-33.
- Duan R.G., Graf D.D., Campbell J.P, Miller L.L ve Mann K.R., 1997. From Monomers To Pi-Stacks. A Comprehensive Study Of The Structure And Properties Of Monomeric, Pi-Dimerized, And Pi-Stacked Forms Of The Cation Radical Of 3',4'-Dibutyl-2,5"-Diphenyl-2,2':5',2"-Terthiophene. *Journal Of The American Chemical Society*, 119 (25): 5888-5899.
- 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.
- Granqvist C.G., 1999. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 44: 3003-3015.
- Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P. ve Amalnerkar D.P., 1999. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials For Applications Towards Technology In Electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61 (3): 173-191.
- Holmes A.B., Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R. Marks R.N., MacKay K., Friend R.H. ve Burn P.L., 1990. Light-Emitting-Diodes Based On Conjugated Polymers. *Nature*, 347 (6293): 539-541. 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.
- Kanatzidis MG., 1990. Conductive Polymers. *Chemical and Engineering News*, 68: 36-37.
- Koyuncu S., Zafer C., Sefer E., Baycan Koyuncu F., Demic S., Kaya I., Ozdemir E. ve Icli S., 2009a. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 159 (19-20): 2013-2021.
- Koyuncu S., Gultekin B., Zafer C., Bilgili H., Can M., Demic S., Kaya I. ve Icli S., 2009b. Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism. *Electrochimica Acta*, 54 (24): 5694-5702.
- Koyuncu S., Kaya I., Baycan Koyuncu F. ve Ozdemir E., 2009c. Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units. *Synthetic Metals*, 159 (11): 1034-1042.
- Koyuncu S., Zafer C., Baycan Koyuncu F., Aydin B., Can M., Sefer E., Ozdemir E. ve Icli S., 2009d. A New Donor–Acceptor Double-Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group: Synthesis, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47: 6280-6291.
- Kumar D. ve Sharma RC., 1998. Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060.
- Kumar A., Welsh D.M., Morvant M.C., Piroux F., Abboud K.A. ve Reynolds J.R., 1998. Conducting Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives As Fast Electrochromics with High Contrast Ratios. *Chemistry of Materials*, 10 (3): 896-902.
- Lakowicz J.R., 1983. Principle of Fluorescence Spectroscopy. *Plenum Pres*, New York.
- Leppert J., Peudenier S., Bayer E., Grabmaier BC. ve Blasse G., 1994. Time-Resolved Emission Spectroscopy Of Gadolinium Vanadate Ceramics. *Applied Physics A- Materials Science and Processing*, 59 (1): 69-72.
- 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

- 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.
- Mikulski C.M., Macdiarmid A.G., Garito A.F. ve Heeger A.J., 1976. Stability of Polymeric Sulfur Nitride, (SN)_x, to Air, Oxygen, and Water-Vapor. *Inorganic Chemistry*, 15 (11): 2943-2945.
- 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.
- Önal, A.M., Aras L., Bezgin B., Yavuz A. 2010a. Synthesis and electropolymerization of the phthalocyanines with 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl) substituents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 639 (18-19):116-122.
- Önal, A.M., Aras L., Bezgin B., Yavuz A. 2010b. Electropolymerization of a New 4-(2,5- Di- 2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl)-Tetra Substituted Nickel Phthalocyanine Derivative.(1295-1298)
- 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.
- Reynolds J.R. ve Witker D., 2005. Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, 38 (18): 7636-7644.

- Reynolds J.R., Beaujuge P.M. ve Ellinger S., 2008. The Donor-Acceptor Approach Allows A Black-To-Transmissive Switching Polymeric Electrochrome. *Nature Materials*, 7 (10): 795-799.
- Rieke R.D., Chen TA. ve Wu XM., 1995. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc - Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal of The American Chemical Society*, 117 (1): 233-244.
- Rohatgi M., 1978. *Fundamentals of Photochemistry*, Willey, New York, 362 p.
- Roncali, J., Youssoufi K., Garreau H., Garnier R. ve Lemaire F., 1990. New Electrogenerated Conducting Poly(Thiophenes) Containing Substituted Phenyl Groups. *Chemical Communications*, (5) : 414-416.
- Roncali J.; Garreau R.; Delabouglise D.; Garnier F. ve Lemaire M., 1989. Modification of The Structure And Electrochemical Properties Of Poly(Thiophene) by Ether Groups. *Chemical Communications*, (11) :679-681.
- Samukhin A.N., Prigodin V.N., Jastrabik L. ve Epstein A.J., 1998. Hopping Conductivity of a Nearly 1D Fractal: A Model for Conducting Polymers. *Physical Review B*, 58 (17): 11354-11370.
- 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.
- Saraswathi R., Gerard M. ve Malhotra BD., 1999. Characteristics of Aqueous Polycarbazole Batteries. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1): 145-150.
- 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.
- 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

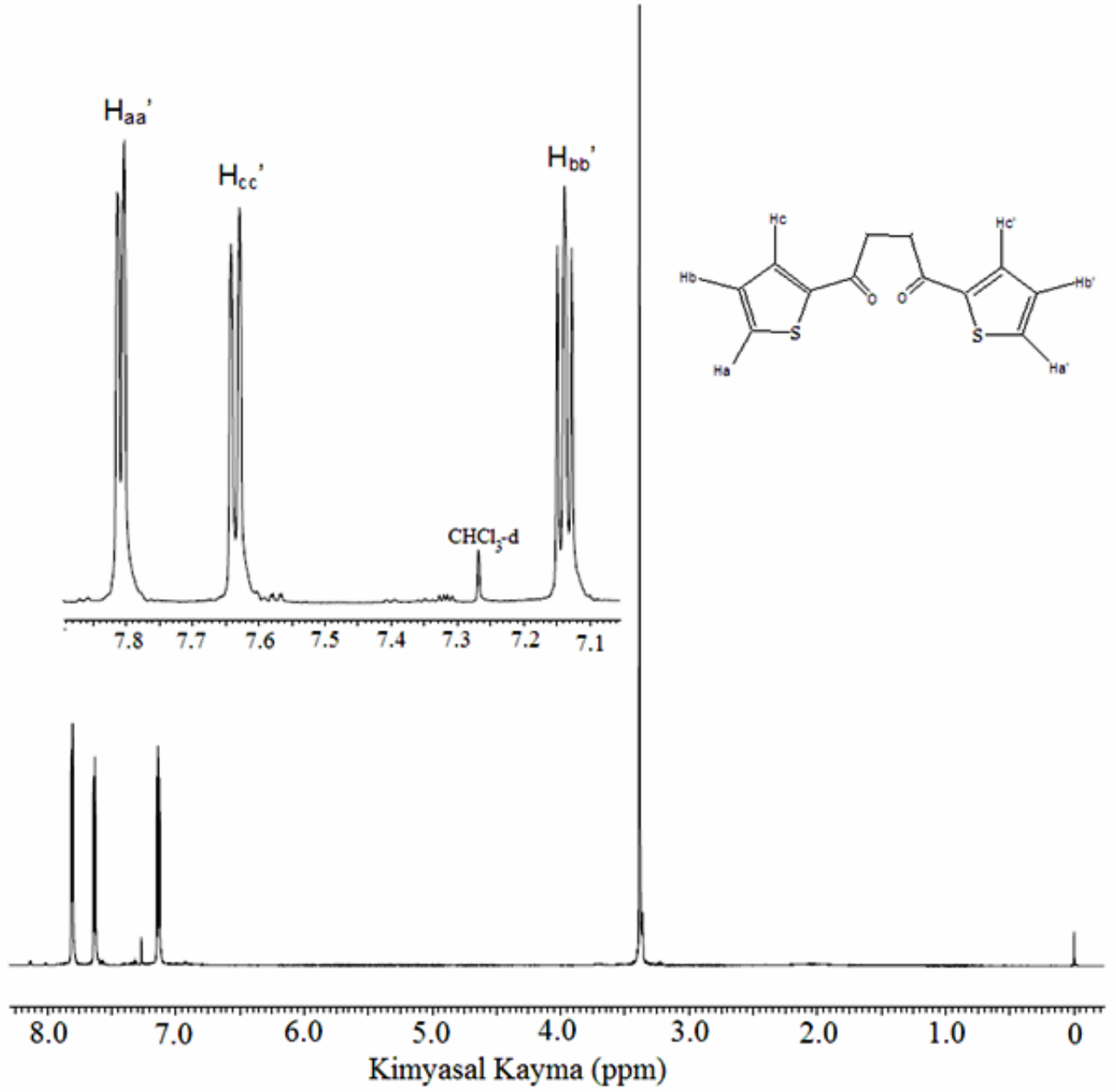
- Polyacetylene (CH)_x. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16: 578-580.
- Sichel E.K., Gittleman J.I. ve Zelek J., 1977. Electrochromism in Composite-Material Au-WO₃. *Applied Physics Letters*, 31: 109-111.
- Sönmez G., 2005. Polymeric Electrochromics. *Chemical Communications*, 42: 5251-5259.
- Sönmez G., Shen C. K. F, Rubin Y. ve Wudl F., 2004. A Red, Green, And Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of The PECD Era. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (12) : 1498-1502.
- Sönmez G., Sönmez H.B., Shen C.K.F., Jost R.W., Rubin Y. Ve Wudl F., 2005. A processable green polymeric electrochromic. *Macromolecules*, 38: 669-675.
- 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.
- Tian S.J., Liu J.Y., Zhu T. ve Knoll W., 2004. Polyaniline/Gold Nanoparticle Multilayer Films: Assembly, Properties, And Biological Applications. *Chemistry of Materials*, 16 (21): 4103-4108.
- Toppare L., Akhmedov İ. M., Tanyeli C., Ak M.,Varış S., 2006. Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device. *Solid State Sciences*. 8(81-82):1477-1483
- 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.
- 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.
- 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.
- 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, 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.
- Wudl F., Kobayashi M. ve Heeger A.J., 1984. Conducting Polymers of Thiophene and Its Benzolog. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, 188, (AUG): 140-poly.
- Yoshino K., Takiguchi T., Hayashi S., Park D. ve Sugimoto R., 1986. Electrical and Optical-Properties of Poly(P-Phenylene Vinylene) and Effects Of Electrochemical Doping. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 25 (6): 881-884.
- 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.

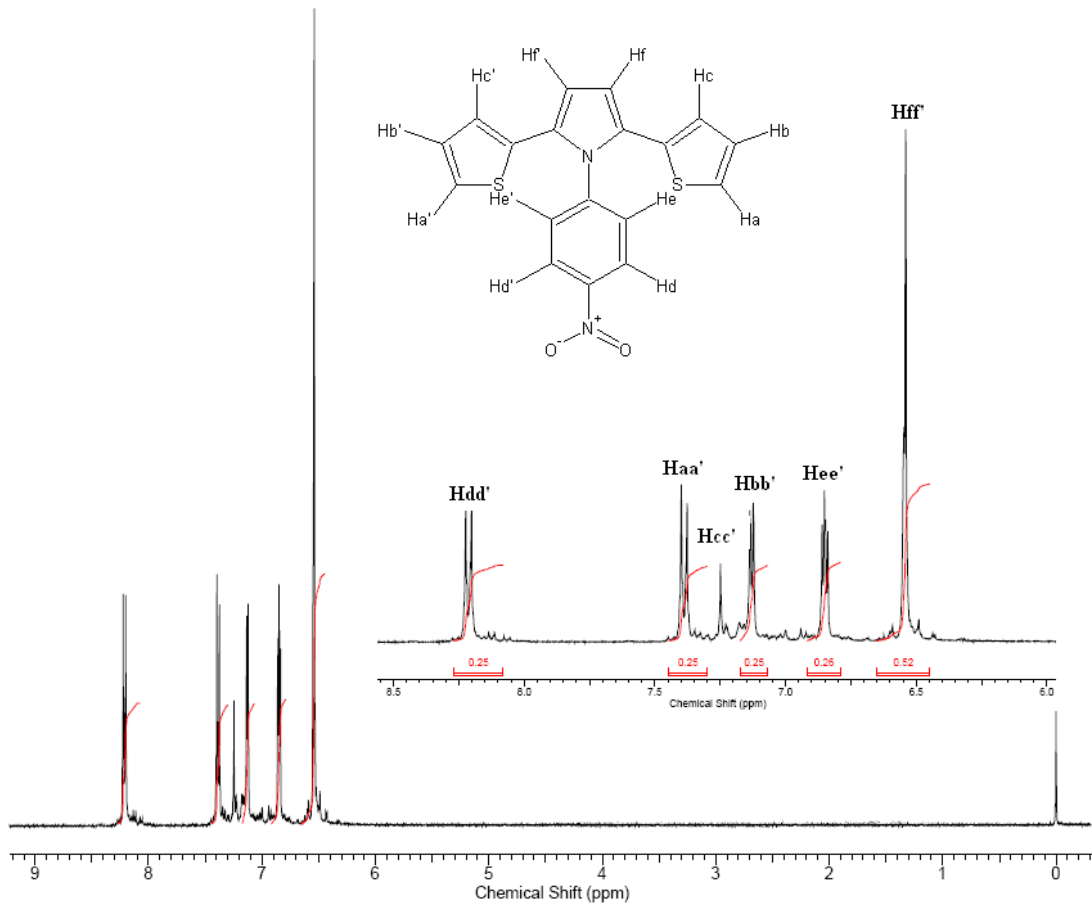
Zinger B. ve Miller L.L., 1984. Timed Release of Chemicals From Polypyrrole Films.
Journal of American Chemical Society, 106 (22): 6861-6863.

EKLER

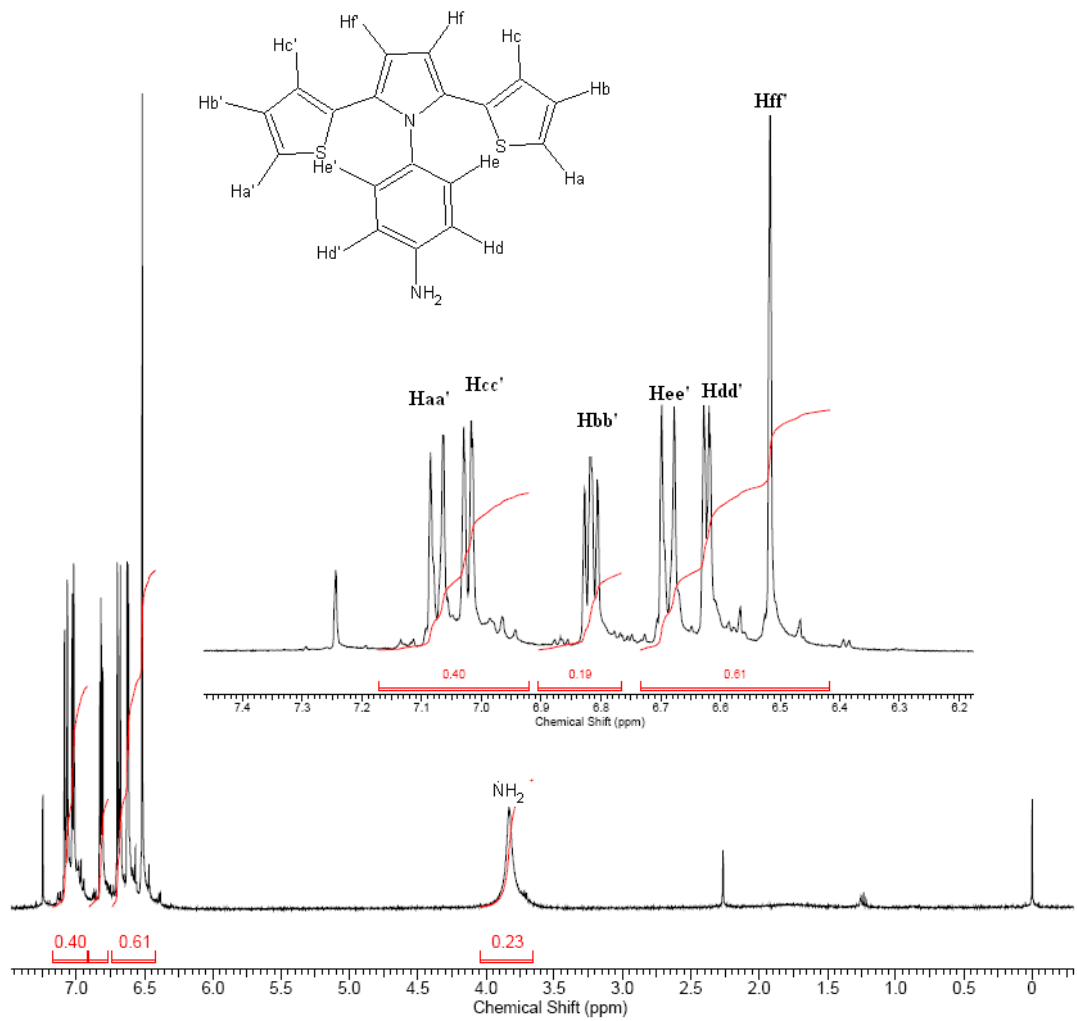
	Sayfa No
Ek 1. 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion'a (E0) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	II
Ek 2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol'e (E1) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	III
Ek 3. 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil] amin' e (E2) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	IV
Ek 4. 6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H- benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion'a (E3) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	V
Ek 5. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H- benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion'a (E4) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	VI



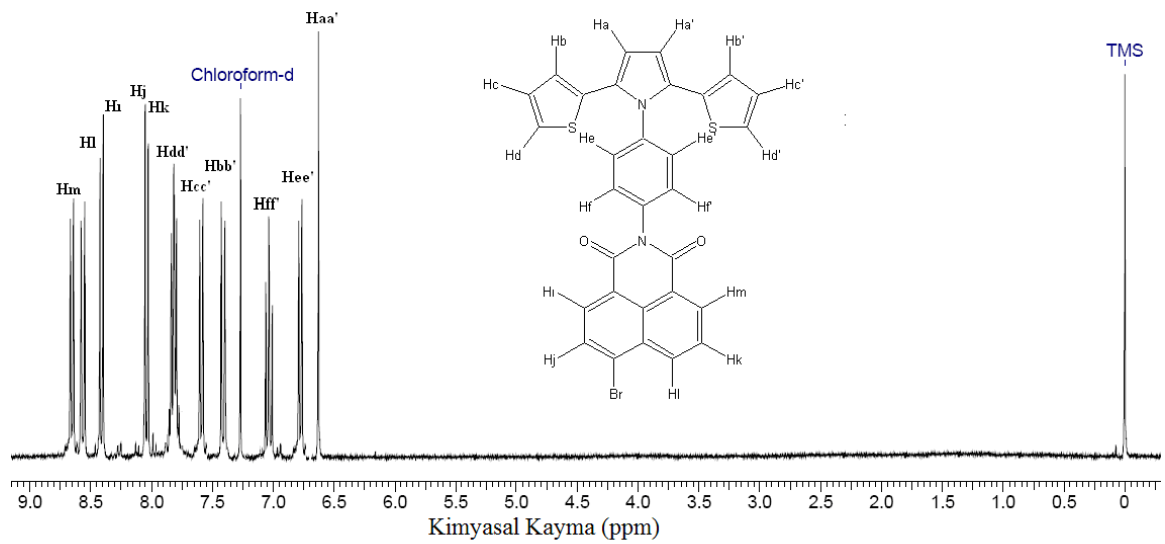
Ek 1. 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion'a (E0) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek 2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol'e (E1) ait ¹H-NMR spektrumu

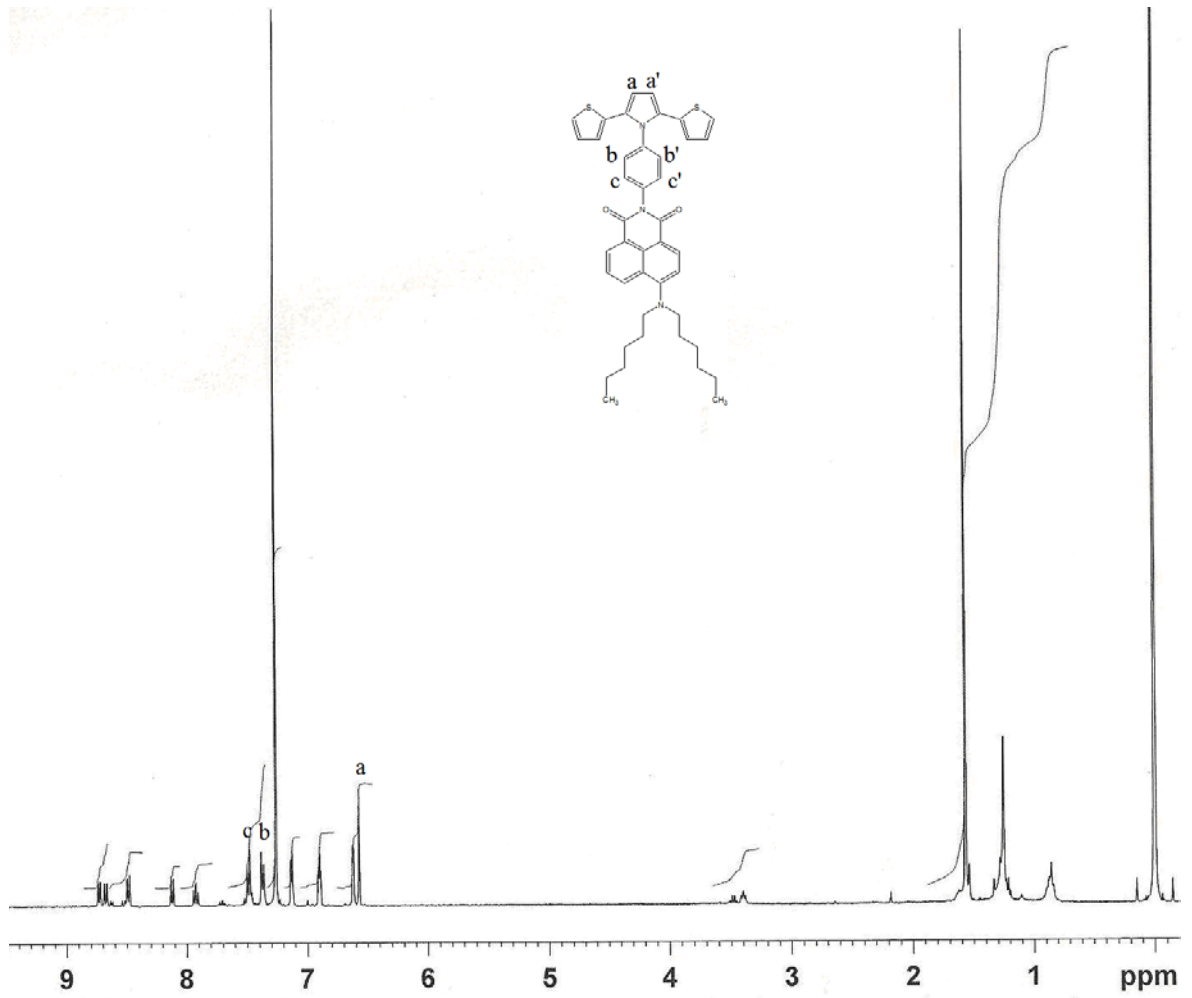


Ek 3. 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin
(E2) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek 4. 6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H

benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion'a (E3) ait ¹H-NMR spektrumu



Ek 5. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -
1,3(2H)-dion'a (E4) ait ¹H-NMR spektrumu

ÇİZELGELER

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.....	11
Çizelge 2.1. Benzoselenadiazol içeren elektrokromik polimerlerin benzotiyazol içerenlere göre performans kıyaslaması.....	36
Çizelge 2.2. Farklı donör ve akseptör birimler kullanılarak elde edilen farklı renkler..	36
Çizelge 4.1. E-4 ve poli-E-4'dün elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.....	68
Çizelge 4.2. Donör akseptör tipi E-4 monomer ve polimerinde gerçekleşen molekül içi elektron transfer mekanizması.....	69

ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları.....	2
Şekil 1.2. Konjüge polimerlere iki örnek a) Poliasetilen b) Politiyofen	3
Şekil 1.3. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler.....	4
Şekil 1.4. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi.....	5
Şekil 1.5. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri	6
Şekil 1.6. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi.....	8
Şekil 1.7. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı.....	9
Şekil 1.8. İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi.....	10
Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi	12
Şekil 1.10. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması	13
Şekil 1.11. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı	15
Şekil 1.12. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi	16
Şekil 1.13. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları	17
Şekil 1.14. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.....	18
Şekil 1.15. Donör akseptör tipi dyad ve triad moleküller.....	18
Şekil 1.16. Tiyofen–fulleren double cable polimeri.....	19
Şekil 1.17. Jablonski diyagramında meydana gelen fotofiziksel olaylar.....	20
Şekil 1.18. Dexter tipi enerji transfer mekanizması.....	22
Şekil 1.19. Förster tipi enerji transfer mekanizması.....	22
Şekil 1.20. Förster enerji transfer mekanizması için absorpsiyon emisyon spektrumlarının örtüşmesi.....	23
Şekil 1.21. Donör-Akseptör molekülde floresans sönümlenmesi olayı.....	24

Şekil 1.22. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler.....	25
Sekil 2.1. Tertiyofen-perilendiimit monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu...	27
Sekil 2.2. EDOT-perilendiimit monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	27
Sekil 2.3. Cozunebilir türde donör-akseptör tipi yeşil renkli elektrokromik polimer yapisi.....	28
Sekil 2.4. Kırmızı, Yeşil ve Mavi renkli elektrokromik polimer yapıları ve Uv-vis absorpsiyon spektrumları.....	29
Sekil 2.5. EDOT içeren donör-akseptör tipi yeşil renkli elektrokromik polimerler.....	30
Sekil 2.6. Uzun alkil zincirine sahip yeşil renkli donör-akseptör tipi elektrokromik polimer yapisi.....	30
Sekil 2.7. EDOT ve tiyofen içeren kinoksalin kopru lu elektrokromik polimerlerin yapisi ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	31
Sekil 2.8. Benzotriazol içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimer ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	32
Sekil 2.9. Yeşil renkli elektrokromik pentamer yapisi.....	32
Sekil 2.10. İlk notral siyah renkli elektrokromik polimer yapisi ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	33
Sekil 2.11. Notral siyah renkli elektrokromik polimerler ve yapılan spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışmalar.....	34
Sekil 2.12. ProDOT içeren suda çözünebilir elektrokromik polimer yapisi ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	34
Sekil 2.13. Donör-akseptör birimler arasındaki farklı bağlanma türlerinin ve alkil zincirinin uzunluğunun renge etkisini gösteren bir çalışma.....	35
Sekil 2.14. Karbazol içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimerler ve elde edilen renkler.....	37
Sekil 2.15. İki farklı polimerleşebilecek uca sahip karbazol içeren donör-akseptör tipi elektrokromik polimer ve elde edilen renkler.....	38
Sekil 2.16. Karbazol içeren donör-akseptör tipi polimerler ve elde edilen renk karışımları.....	39
Sekil 2.17. Tiyofen-pirol-tiyofen ve karbazol içeren donör-akseptör tipi multielektrokromik polimer yapisi ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	40
Sekil 2.18. Bifenil kopru lu bikarbazol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, CV voltomogramları ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	41
Sekil 2.19. Spiro alkil grubu içeren flören kopru lu bikarbazol polimerine ait CV	

voltamogramı ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	
Sekil 2.20. Tiyofen-karbazol-tiyofen ve pirol-karbazol-pirol içeren elektrokromik polimerlerin spektroeletrokimyasal çalışması.....	42
Sekil 2.21. Yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poli-amit multielektrokromik polimerlerin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	42
Sekil 2.22. Yan grupta tert-butil karbazol içeren elektrokromik polimerlerin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	43
Sekil 2.23. SNS-BODIPY donör-akseptör polimerinin yapısı ve farklı potansiyellerde elde edilen renkler.....	44
Sekil 2.24. Me-SNS(NO ₂) polimerine ait spektroeletrokimyasal çalışma.....	45
Sekil 2.25. P(NiPc-SNS) polimerinin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışma.....	45
Sekil 2.26. P(SNS-AB _x) türü polimerlerin yapısı ve spektroeletrokimyasal çalışmalar..	46
Sekil 2.27. (SNS-1-NAPH) polimerine ait spektroeletrokimyasal çalışma ve elde edilen renkler.....	47
Sekil 2.29. H ₂ Pc-SNS ve ZnPc-SNS komplekslerinin yapısı, CV voltamogramları ve spektroeletrokimyasal çalışmalar.....	48
Şekil 3.1. 1,4-Bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion (E0) molekülü yapısı.....	49
Şekil 3.2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol (E1) molekülü yapısı ve sentezi..	53
Şekil 3.3. 4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)anilin[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]amin (E2) molekülü yapısı ve sentezi.....	54
Şekil 3.4. 6-bromo-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-5,6-dihidro-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E3) molekülü yapısı ve sentezi.....	55
Şekil 3.5. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E4) molekülünün yapısı ve sentezi..	56
Şekil 3.6. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E4) molekülü yapısı ve sentezi.....	57
Şekil 3.7. E-4 molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu.....	58
Şekil 4.1. 6-(diheksilamin)-2-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin -1,3(2H)-dion (E-4) molekülünün sentez şeması.....	59
Şekil 4.2. E-0, E-1 ve E-2 moleküllerinin çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	60
Şekil 4.3. E-3 ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.4. E-4 ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.5. E-4 molekülünün ¹ H-NMR spektrumu	62
	63

Şekil 4.6. E-4 monomerinin CH ₂ Cl ₂ içerisindeki UV-Vis absorpsyon ve floresans spektrumları	64
Şekil 4.7. E-4 polimerinin CH ₂ Cl ₂ içerisindeki UV-Vis absorpsyon ve floresans spektrumları	65
Şekil 4.8. E-4 polimerinin film yüzeyindeki UV-Vis absorpsyon ve floresans spektrumları	66
Şekil 4.9. E-4 ve poli-E-4'dün döngüsel voltomogramları(0,1M TBAPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ ; 100 mV/s, v.s. Ag tel) ve indirgenme yükseltgenme mekanizması.....	67
Şekil 4.10. E-4 polimer filmin spektrokimyasal davranışı.....	70
Şekil 4.11. E-4 polimer filme ait kinetik çalışma	70

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Eda OĞUZHAN
Doğum Yeri : ÇANAKKALE
Doğum Tarihi : 30.04.1982

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Uludağ Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi-Kimya
Bölümü 2001- 2006
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) Yayınlar SCI Diğer

1) Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu, **Eda Oguzhan**, Sermet Koyuncu, A New Near-Infrared Switchable Electrochromic Polymer and Its Device Application, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 4419–4427, 2010

b) Bildiriler Uluslararası Ulusal

1) **Eda Oğuzhan**, Işıl Bayram, Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, Eyüp Özdemir, Karbazol Köprülü Yeni Bir Multi-Elektrokromik Polimer Sentezi ve Alkil Yan Zincirinin Elektrokromik Performans Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Kocaeli, P2/28, 2010

2) Emre Sefer, Ceyda Uygun, **Eda Oğuzhan**, Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, Eyüp Özdemir, Karbazol İçeren Yüksek Performanslı Yeni Bir Elektrokromik Polimer Sentezi, 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Kocaeli, P2/43, 2010

c) Katıldığı Projeler

1) “Akseptör Yan Gruplar İçeren Yeni Tür İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokimyasal ve Fotokimyasal Karakterizasyonu” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı, ÇOMU-BAP 2011/005, Yardımcı Araştırmacı.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Çanakkale Lapseki Umurbey Belediyesi Atık su Arıtma Tesisi-Tesis Sorumlusu 2010-2012.
Öge Dershanesi-Kimya Öğretmeni 2006-2008

İLETİŞİM

E-posta: edaoguzhan@hotmail.com