

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

DONÖR AKSEPTÖR TİPİ KARBAZOL İÇEREN
İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Fatma BAYCAN KOYUNCU

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 17.02.2011


Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

FATMA BAYCAN KOYUNCU tarafından PROF. DR. EYÜP ÖZDEMİR yönetiminde hazırlanan “DONÖR-AKSEPTÖR TİPİ KARBAZOL İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR


Danışman

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ


Jüri Üyesi

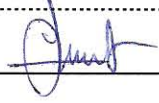
Doç. Dr. Cengiz CANER


Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN


Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ


Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 17/02/2011

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora Tezi BAP tarafından 2007/28 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.

Fatma BAYCAN KOYUNCU

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince, her zaman engin fikirleri ile yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan, fikirlerine sonsuz saygı duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımnda benden yardımlarını esirgemeyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı yüksek lisans öğrencisi Eda OĞUZGAN ve doktora öğrencisi Emre SEFER'e de çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca attığım her adımda büyük bir fedakârlıkla beni destekleyen, ellerini hep üzerinde hissettiğim, varlıklarından güç aldığım, en önemli destekçilerim sevgili anneciğim Remziye BAYCAN ve sevgili babacığım Emin BAYCAN' a çok teşekkür ederim. Bana bir kardeş olmanın yanında, arkadaş ve sırdaş olan, biricik kardeşim Fevziye DÜZGÜN' e de teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, çalışmalarım boyunca, tecrübesi, bilgisi, saygı ve sevgisiyle hep yanımda olan, bana çalışma konusunda azim ve güç veren ve her zaman desteğini hissettiren, aynı zamanda Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi öğretim üyesi olan hayat arkadaşım, sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. Sermet KOYUNCU' ya ve bize aile olma mutluluğunu yaşatan, hayata bambaşka bir gözle bakmamızı sağlayan biricik oğlumuz Ahmet Kağan KOYUNCU' ya çok teşekkür ederim.

Fatma BAYCAN KOYUNCU

SİMGELER VE KISALTMALAR

AsF ₃	Arseniktriflorür
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 ₃ CN	Asetonitril
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen
CuI	Bakır (I) iyodür
c	Işık hızı
CHCl ₃ -d	Dötero-kloroform
CV	Döngüsel voltametri
CH ₃ COOH	Asetik asit
DDTP	2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiyenol[3,4-b]pirazin
DCM	Diklormetan
3-D	3 boyutlu
DMF	N,N-dimetil formamit
DMA	N,N-dimetil asetamit
D	Donör
DMSO-d ₆	Dötero-Dimetilsülfoksit
<i>E_g</i>	Elektrokimyasal bant boşluğu
<i>E_g'</i>	Optik bant boşluğu
elek'd	Elektrot
EtOH	Etanol
E _{on} (ind.)	Döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
E _{on} (yük.)	Döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
E	Enerji

EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
FeCl ₃	Demir (III) klorür
F1	N-(4-nitrofenil)-karbazol
F2	N-(4-aminofenil)-karbazol
F3	[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion
F4	6-Bromo-2-(2-etilhekzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion
F5	6-(9-H-Karbazol-9-il)-2-(2-etilhekzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion
F6	2-azido-4,4'-dinitrobifenil
F7	2,7-dinitro-9H-karbazol
F8	2,7, diamino-9H-karbazol
F9	2,7-diiyodo -9H-karbazol
F10	2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol
F11	9-(4-nitrofenil)-2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol
Fc	Ferrosen
HCl	Hidroklorik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
h	Planck sabiti
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
¹ H-NMR	Hidrojen- Nükleer manyetik rezonans
I ₂	İyot
I(A)	Akım
ITO	İndiyum kalay oksit
IR	Kızıl ötesi bölge
J	Joule
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
Li	Lityum
LiClO ₄	Lityum perklorat
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerjili boş orbital

mV/s	milivolt/saniye
N ₂ H ₅ OH	Hidrazinyum hidrat
NaN ₃	Sodyum azid
Na ⁺ Npt ⁻	Sodyum naftalid
NaClO ₄	Sodyum perklorat
NaNO ₂	Sodyum nitrit
NaHCO ₃	Sodyumbikarbonat
NFN	N-Fenilnaftalimit standart bileşik
NFK	N-Fenilkarbazol standart bileşiği
NANI	6-(dimetilamino)-2-(2-etilhegzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion
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
(SN) _x :	Poli(sülfürnitür)
pLED	Polimerik bazlı ışık yayma diyotu
Pd/C	Paladyum aktif karbon
S	Siemens
sol'n	Çözelti
SCE	Doygun kalomel elektrot
SNS	Tiyofen-Pirol-Tiyofen
S ₀	Singlet temel hal
S ₁	Singlet uyarılmış hal
S/cm	Siemens/santimetre
T	Sıcaklık
T ₁	Triplet uyarılmış hal

TNF	2,4,7-trinitrofloran
TBAPF ₆	Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat
TMS	Tetrametil silan
TKT	9-Fenil-2,7-di-2-tiyenil-9 <i>H</i> -karbazol
%T	yüzde geçirgenlik değeri
UV	Mor ötesi bölge
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
V	Volt
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

DONÖR AKSEPTÖR TİPİ KARBAZOL İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma BAYCAN KOYUNCU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

17/02/2011, 110

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

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

ABSTRACT

SYNTHESIS of DONOR ACCEPTOR TYPE CARBAZOLE CONTAINING POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCHROMIC PROPERTIES

Fatma BAYCAN KOYUNCU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Ph.D.

Advisor: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

17/02/2011, 110

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

Keywords: Carbazole, donor-acceptor polymers, electrochromic materials.

İÇERİK	Sayfa
DOKTORA 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.İletkenPolimerler.....	1
1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	3
1.2.1. Bant Teorisi	4
1.2.2. İletkenlik Mekanizması	5
1.2.2.1. Yük Taşıyıcılar	5
1.2.2.2. Katkılama (Dopingleme)	6
1.2.2.3. Sıçrama (Hopping)	9
1.2.3. İletken polimerlerin sentezi	10
1.2.4. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması	12
1.2.5. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi.....	14
1.4. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri	15
1.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları	18
1.5.1. Elektrokromik Polimerler.....	20
1.6. Donör-Akseptör Moleküllerde Elektron ve Enerji Transferi	21
1.7. Karbazol İçeren İletken Polimerler.....	26
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	28
BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	48
3.1. Kullanılan Malzemeler	48
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri	48
3.2.1. Fourier Dönüştürümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	48
3.2.2. ¹H-NMR Spektroskopisi.....	48

3.2.3. Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi (UV-vis)	48
3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi	49
3.3. Donör-Akseptör yapıda elektroaktif monomerlerin sentezi ve polimerizasyonu.....	49
3.3.1. N-(4-nitrofenil)-karbazol sentezi (F1)	50
3.3.2. N-(4-aminofenil)-karbazol sentezi (F2)	51
3.3.3. [4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)fenil]-1 <i>H</i> -benzo[de]izokinolin-1,3(2 <i>H</i>)- dion Sentezi (F3)	51
3.3.4. N-fenilnaftalimit (NFN) standart bileşiğinin sentezi	52
3.3.5. F3 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu (poli-F3).	53
3.3.6. 6-Bromo-2-(2-etilhekzil)-1 <i>H</i> -benzo[de]izokinolin1,3(2 <i>H</i>)- dion' un (F4) Sentezi	54
3.3.7. 6-(9- <i>H</i> -Karbazol-9-il)-2-(2-etilhekzil)-1 <i>H</i> benzo[de]izokinolin -1,3(2 <i>H</i>)-dion'un (F5) Sentezi	55
3.3.8. N-Fenilkarbazol standart bileşiğinin (NFK) Sentezi	56
3.3.9. 6-(dimetilamino)-2-(2-etilhekzil)-1 <i>H</i> -benzo[de]izokinolin- 1,3(2 <i>H</i>)-dion (NANI) Sentezi	57
3.3.10. F5 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu	58
3.3.11. F5-EDOT'un elektrokimyasal ko-polimerizasyonu	59
3.3.12. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil' in Sentezi (F6)	60
3.3.13. 2,7-dinitro-9 <i>H</i> -karbazol' ün Sentezi (F7)	61
3.3.14. 2,7, diamino-9 <i>H</i> -karbazol' ün Sentezi (F8)	61
3.3.15. 2,7-diiyodo -9 <i>H</i> -karbazol' ün Sentezi (F9)	62
3.3.16. 2,7-di-2-tiyenil-9 <i>H</i> -karbazol' ün Sentezi (F10)	63
3.3.17. 9-(4-nitrofenil)-2,7-di-2-tiyenil-9 <i>H</i> -karbazol' ün Sentezi (F11).....	63
3.3.18. 9-Fenil-2,7-di-2-tiyenil-9 <i>H</i> -karbazol' ün Sentezi (TKT)	64
3.3.19. F11 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu	65
3.3.20. TKT standart molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu	66

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	68
4.1. <i>[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion</i> sentezi (F3) molekülünün yapısal karakterizasyonu.....	68
4.2. F3 monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu	71
4.3. F3 monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu	74
4.4. ITO/Cam yüzeyine kaplanan poli-F3'ün sektroelektrokimyasal karakterizasyonu	76
4.5. 6-(9H-karbazol-9-il)-2-(2-etilhegzil)-1H-benzo[de]isokinolin- 1,3(2H)-dion (F5) monomerinin ve çıkış bileşiklerinin yapısal karakterizasyonu	79
4.6. F5 molekülünün optik karakterizasyonu	82
4.7. F5 molekülünün elektrokimyasal karakterizasyonu	85
4.8. F5 polimerinin sektroelektrokimyasal karakterizasyonu	87
4.9. 9-(4-nitrofenil)-2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol (F11) molekülünün yapısal karakterizasyonu	90
4.10. F11 monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu	95
4.11. F11 monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu..	96
4.12. F11 polimerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu	99
BÖLÜM 5- SONUÇ ve ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR	106
Ekler	I
Çizelgeler	X
Şekiller	XI
Özgeçmiş	XIV

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimerler elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Ayrıca kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer önemli üstünlükleridir.

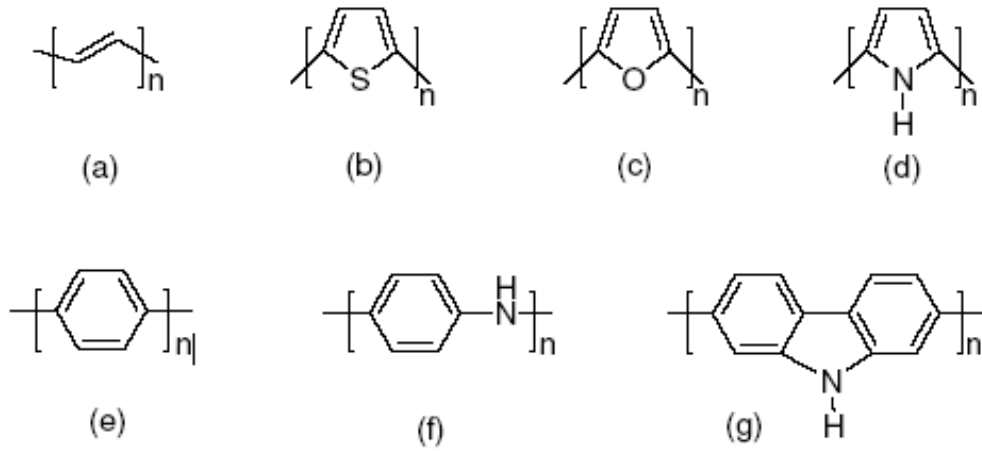
Doğal polimerik maddeler, hammadde azlığı, ham maddelerin işlenmesinde yaşanan sorunlar, endüstriyel kullanımda ortaya çıkan problemler, ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin zayıf olması gibi dezavantajlarından dolayı yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Polimerlerin üstün mekanik özelliklerine, iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar ile, polimerlerin endüstrideki kullanım alanları genişlemiştir (Kobayashi ve ark., 1984). 1977' de Shirakawa ve arkadaşları, konjüge bağ düzenine sahip bir polimerin iyotla doplanarak iletken özellik kazanabileceği fikrini ortaya atarak, polimerlerin teknolojik gelişimi için yeni bir kapı açmışlardır (Shirakawa ve ark., 1977). Bu tarihten sonra iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar artmış ve bu tür polimerler kullanılarak yapılan birçok malzeme ticarileşmiştir.

1.1. İletken Polimerler

Yük transferini sağlayan organik bileşikler (yük transfer kompleksleri) üç gruba ayrılırlar. Bunlar; iyon radikal tuzları, organometalik türler ve konjüge organik polimerlerdir. Elektroaktif iletken polimerler, daha önce sadece inorganik sistemlerde bulunan elektriksel ve optik özellikler sergilemektedirler. İletken polimerler silikon gibi inorganik kristal yarı iletkenlerden, moleküler yapıda bulunmaları açısından farklılık gösterirler (Duke ve ark., 1980). İletken polimerler konjüge π -elektron iskeletine sahip olmalarından dolayı elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron hareketi gibi elektronik özelliklere sahiptirler. Yüksek iletkenlik özelliğine sahip olan bu malzemeler sentetik metal olarak da 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 göstermesi ile oluşmuştur (MacDiarmid ve ark. 1976). (SN) x ' ün ilgi çekici elektriksel özellikleri, bugün bildiğimiz iletken polimerlerin gelişmesinde bir adım olmuştur. 1970' lerin sonunda ise Heeger ve MacDiarmid poliasetileni Shirakawa yöntemi ile sentezleyerek, iyot ile yük transferi

sonucu oksidatif doping meydana getirmişler ve iletkenliğini arttırmışlardır (MacDiarmid ve ark., 1977). PAc, konjüğe π -sistemine sahip en basit yapıdır. PAc, çok iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasına rağmen, hava ile temas ettiği zaman çok kolay oksitlenmesi ve kararlılığının az olması nedeniyle ticari uygulamalarda yetersiz kalmıştır (Waltmann, 1986). PAc' in bu dezavantajları nedeniyle, iletken polimerler alanında yapılan araştırmalar, işlenebilir, atmosfer şartlarında bozunmayan ve yükseltgenmeyen yeni aromatik ve heteroatomik konjüğe sistemler üzerine yoğunlaşmıştır. Konjüğe poli(heterohalka)ların gelişimindeki en önemli adım, pirolden, oksidatif elektropolimerizasyon yolu ile elde edilen polipirolün yüksek iletkenlik göstermesi (100 S/cm) ile atılmıştır (Tian S ve ark. 2004). Daha sonra, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi diğer aromatik bileşikler ile tiyofen, furan, anilin ve karbazol içeren heteroatomik halkalara uygulanarak iletken polimerler sentezlenmiştir. Bunlardan, polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Saxena ve ark. 2003). Bu polimerlerin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1).



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

İletken organik moleküllerin güneş enerji sistemlerinde, pillerde, elektrokromik cihazlarda ve sensörlerdeki uygulamaları çok fazla ilgi çekmektedir. Poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipirol ve polikarbazol gibi birçok iletken polimer doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Saraswathi ve ark 1999). İletken polimerlerden yapılan piller daha uzun ömürlü, şarj edilebilir ve 50 mA/cm² üzerinde akım yoğunluğu, 10 Watt-h/kg enerji yoğunluğu oluşturmaktadır. Politiyofenler uygulanan

gerilime göre kırmızıdan maviye renk değişimi göstermektedir ve bu polimerler optik hafıza elementi olarak kullanılmaktadırlar (Kumar ve Sharma, 1998). Gazard ve Gambert (1986), iletken poliheterosiklik maddelerin, elektrokromik cihazlarda ve termal smart pencerelerde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. 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. Polianilin Hitachi- maxell tarafından 4MB'lık baryum ferrit disklerin antistatik kaplamaları için kullanılmıştır (Friend ve ark., 1993).

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

İletken polimerler, ekonomik olmaları ve ince tabaka halinde elde edilebilmeleri gibi potansiyel avantajlara sahip olduklarından her geçen gün kullanım alanları biraz daha genişlemektedir. Bunlara, korozyon önleyici malzeme, kompakt kapasitörü, antistatik kaplama malzemesi, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine izin veren süslü camlardaki kullanımları örnek verilebilir. Belki yakında, aydınlatma işleminin sağlanması amacıyla duvarlara yapıştırılmış elektrolüminesant plastik kağıtların kullanımı da mümkün olabilecektir.

1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

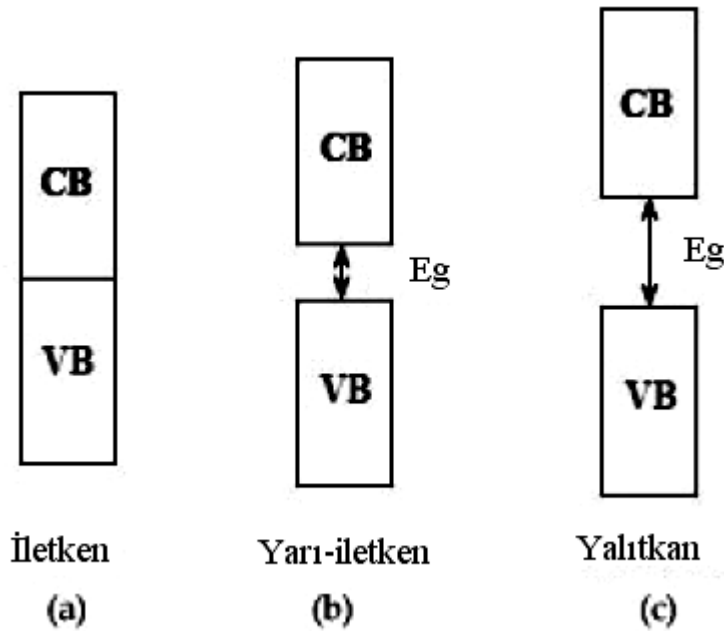
Bütün iletken polimerlerdeki başlıca yapısal özellik, daha önce belirtildiği gibi, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içermesidir. Bunun en basit örneği olan poliasetilen (CH)_x Şekil 1.2' de gösterilmiştir.



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

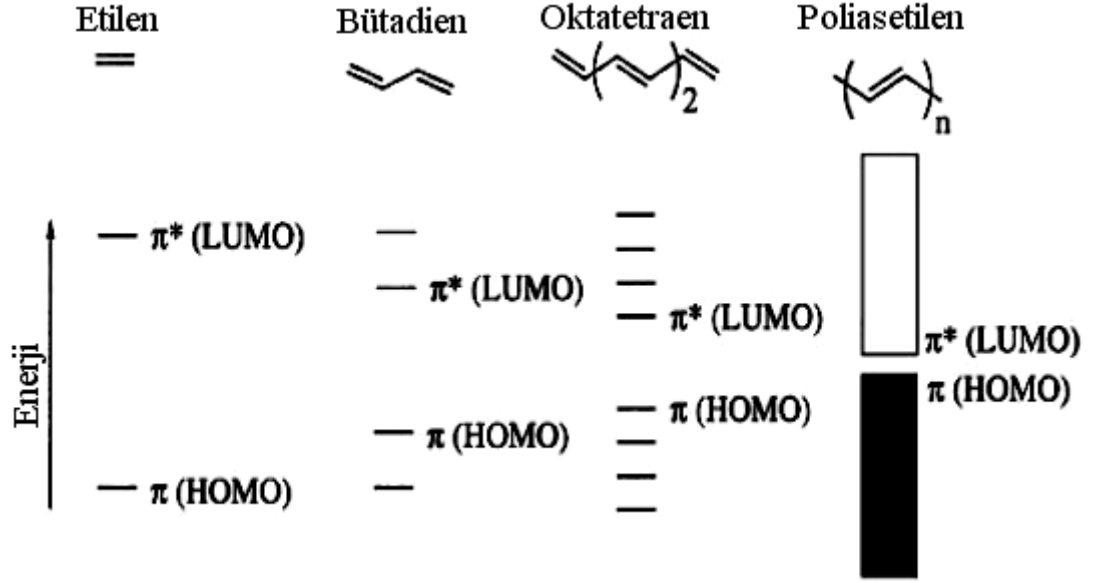
1.2.1. Bant Teorisi

Elektriksel iletkenlik, ya elektrolitik ya da elektronik iletkenlik olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrik akımının iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik; elektronlar yardımıyla iletilmesine ise elektronik iletkenlik denir. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik türü aşağıda verilen bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (valens elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana getirir. Elektronların dolu banttan boş banda geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özelliği gösterirler.



Şekil 1.3. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı

Bu teoride en düşük enerjili boş banda *iletim bandı* (CB) ve en yüksek enerjili dolu banda da *değerlik bandı* (VB) denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, *bant boşluğu* (E_g) olarak bilinir (Reynolds ve ark., 1998). Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki boşluğun az veya sifıra yakın olmasına bağlıdır. Yarı iletkenlerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğu 1 – 4 eV arasındadır. Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşılık gelir (Blasse ve Grabmaier, 1994), bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Konjüge polimerlerin bant yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur. Bu teorinin, konjüge polimerlere uygulanışı, şekil 1.4.' de gösterilmiştir.



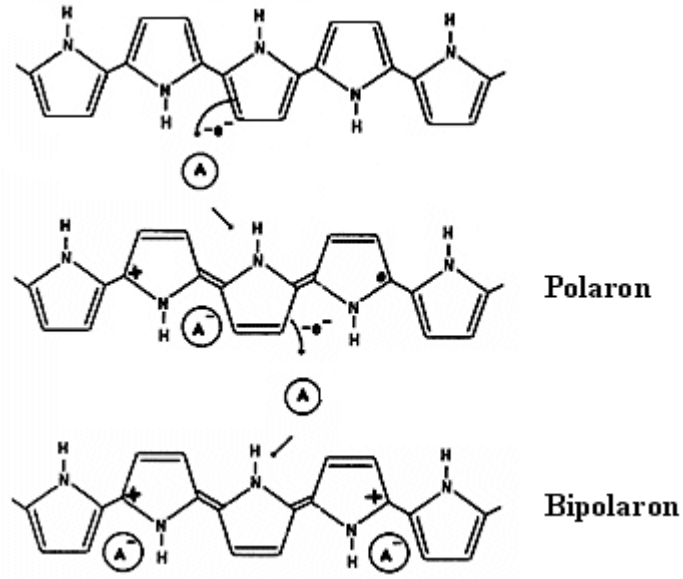
Şekil 1.4. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi

1.2.2. İletkenlik Mekanizması

1.2.2.1. Yük Taşıyıcılar

Konjüge polimerlerin iletkenlik mekanizmasının temeli, konjüge polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketine dayanır. 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 görürler. Aşağıda polipirolün $-p$ -tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklanmıştır.

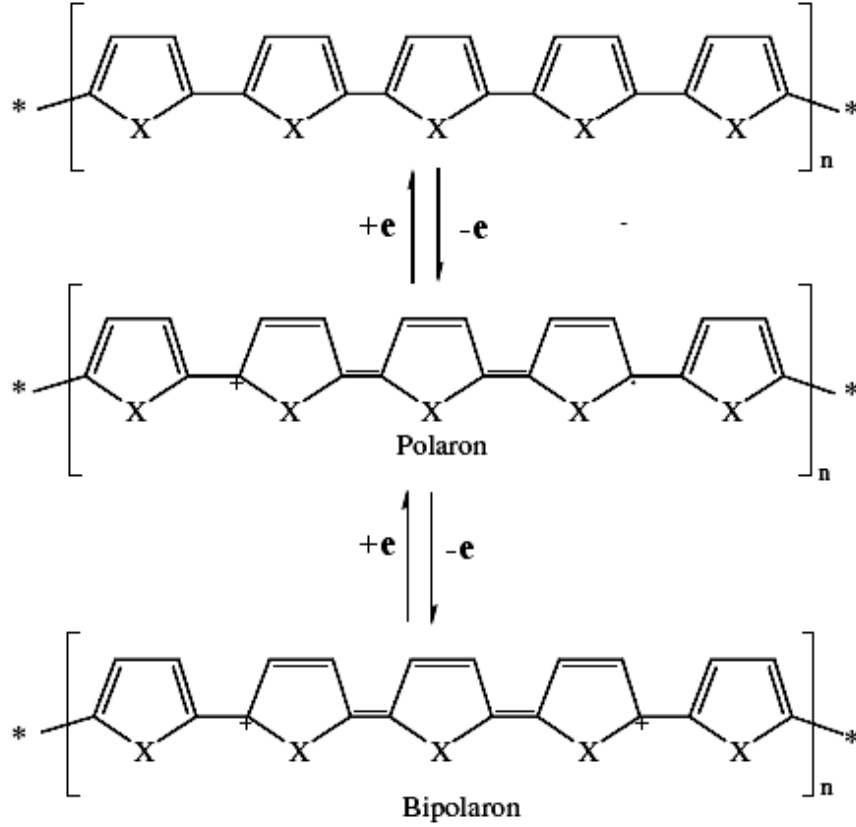
Polipirolde yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelir (Şekil 1.5.). Polipirol polimer zinciri yükseltgendiğinde ($-p$ tipi doping) (Şekil 1.5. A), elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç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



Şekil 1.5. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, polipirolde gerçekleşen yapısal değişiklikler

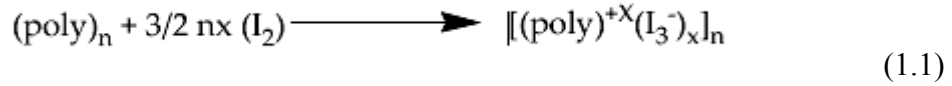
1.2.2.2. Katkılama (Dopingleme)

Bir konjüge polimerin elektriksel iletkenliği, yalıtkanlık veya yarı iletkenlik değerlerinden ($10^{-10} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), metalik iletkenlik değerlerine ($1 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) kadar arttırılabilir. Polimer iletkenliğinin arttırılması, doping olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile gerçekleşir. Yani, bir indirgenen polimere elektron ilavesi veya bir yükseltgen ile polimerden elektron alınması sonucu (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 1.6). İletken polimerler ya kimyasal ya da elektrokimyasal yolla doplanırlar. Kimyasal yolla dopingleme, uygun bir yükseltgen veya indirgenin polimerle reaksiyonu sonucu meydana gelir. Elektrokimyasal yolla dopingleme ise polimer filminin bir çözelti içinde uygun potansiyele taranması ile yapılır (MacDiarmid, 2001).



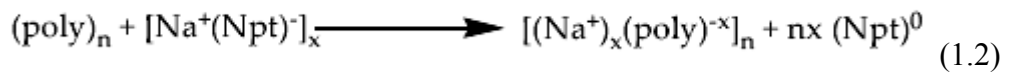
Şekil 1.6. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi

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



şeklindedir.

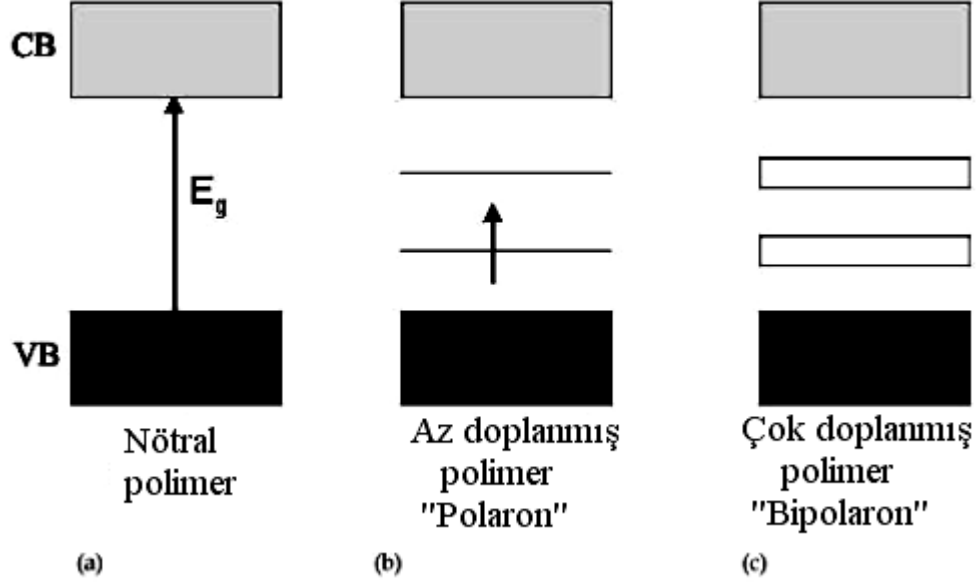
Genel olarak, polimerin n-tipi dopinglenmesi ise tetrahidrofuran çözeltisi içinde sodyum naftalid (Na^+Npt^-) ile



şeklinde oluşur.

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

Dopingleme düzeyinin ayarlanması ile, polimerin doplanmamış (yalıtkan veya yarı-iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki haller de kolaylıkla gözlenebilir (Şekil 1.7).

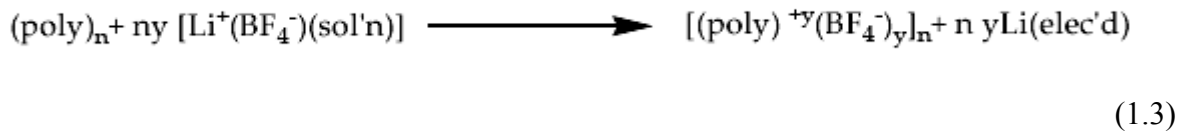


Şekil 1.7. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri

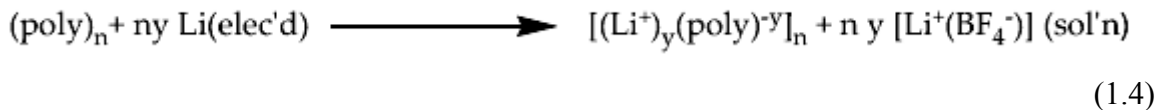
Elektrokimyasal dopingleme, doping yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yoldur. Elektrokimyasal doping işleminde, elektrot, konjüge polimerden elektron alır veya polimere elektron verir ve aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difuze olurlar (MacDiarmid ve Heeger,1979).

Elektrokimyasal doping aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir:

p-tipi:



n-tipi:

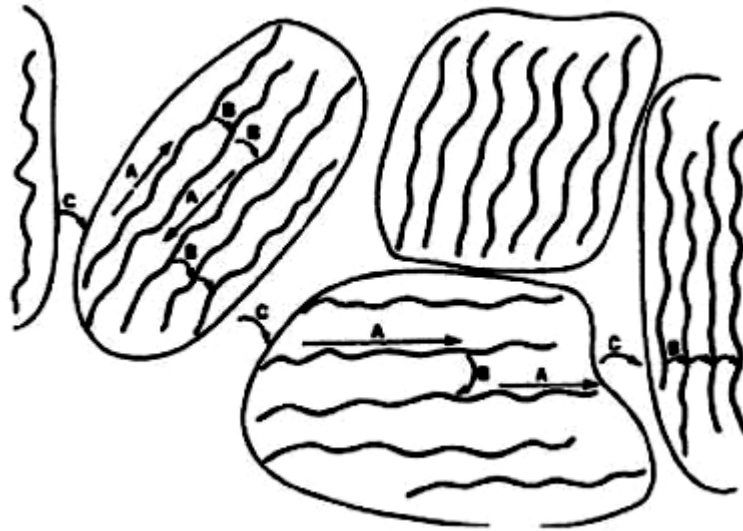


Burada sol'n çözelti ve elek'd elektrodu simgelemektedir.

1.2.2.3. Sıçrama (Hopping)

İletken polimerlerin, iletkenlik mekanizmasını anlamak ve karakterize etmek uzun zaman almıştır. İletkenliğin açıklanmasının zor olmasının en büyük nedeni, yük taşıyıcılarının hareketidir. Dopingleme işleminde potansiyel yük taşıyıcıları meydana gelir ancak onların iletkenliğe katkı sağlaması için mutlaka hareketli olmaları gereklidir (Duan ve ark., 1997).

Elektriksel yüklerin zincir boyunca hareketi, ya zincir-içi taşınma (Şekil 1.8A) ya da bir zincirden diğerine sıçrama yolu ile taşınma (zincirler arası) şeklinde olabilir (Şekil 1.8B). Zincir içi taşınma polimerin konjügasyon etkisine bağlı iken, zincirler arası taşınma polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincirin konjüğe kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelir (Şekil 1.8 C).



Şekil 1.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi

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

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)]^y$$

(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 ise, boyuta bağlı olarak, sıçrama yöntemi yolu ile aşağıdaki formül ile bulunur (Lyons, 1994).

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

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

1.2.3. İletken polimerlerin sentezi

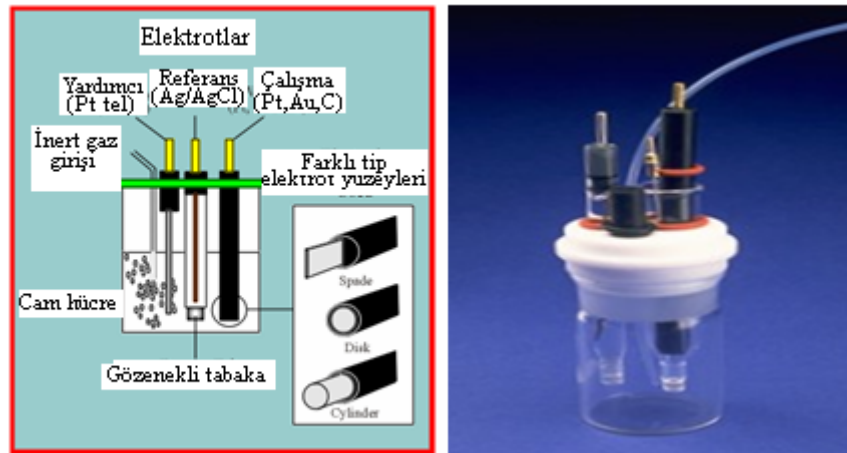
İletken polimerlerin sentezi için tek bir yöntem olmamakla birlikte, hepsinde en önemli nokta π -elektron konjügasyonunun artırılmasıdır. İletken polimerler, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilirler. Kimyasal olarak, kondenzasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile yalıtkan olarak elde edilen polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle doplanarak iletken hale getirilirler. Elektrokimyasal yöntemde ise, polimerler, yükseltgenmiş hallerinde, iletken olarak elde edilirler. Polimer filmlerinin kalınlık ve morfolojisi ise elektroliz süresince kontrol edilebilir (Komehl ve Schopf, 1997). Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilebilir.

Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin gibi polimerler sentezlenebilir (Kumar ve Scharma 1998). Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 1.1' de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan 1999).

Çizelge 1.1. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.

Monomer	Yükseltgenme potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Bipirrol	0,55
Terpirrol	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 oluşur. Polimer filmleri yükseltgenme işlemi ile oluştuğu için elektrotlar oksitlenmemelidir. Bu yüzden çalışma elektrodu olarak genelde Pt, Au ve ITO gibi inert türler kullanılmalıdır. Yardımcı elektrot olarak Pt, Au, Ni vb. kullanılabilir. Referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) ve Ag/AgCl elektrot kullanılır. Destek elektrolit seçimi ise çözünürlük, ayrışma ve nükleofilik özelliklere sahip olma kriterlerine dayanır. Şekil 1.9’ da üçlü elektrot sistemi görülmektedir.



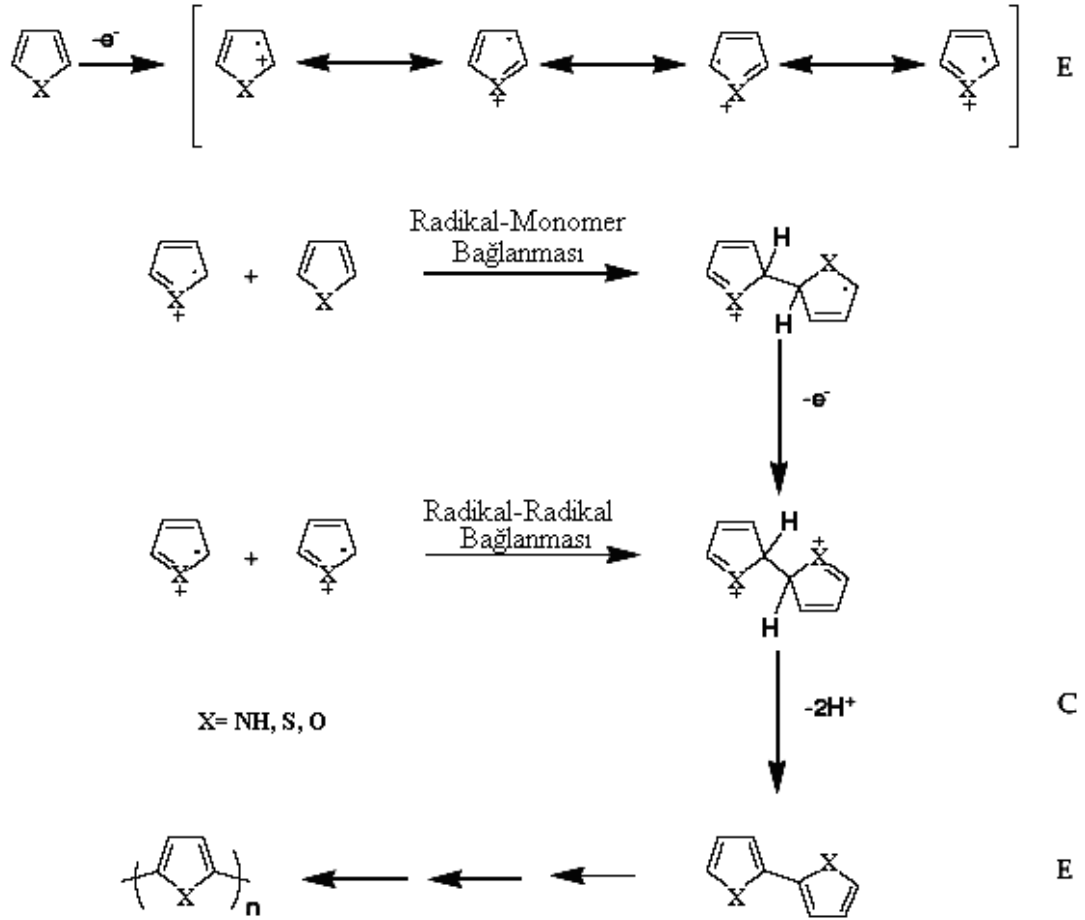
Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi

Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır :

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

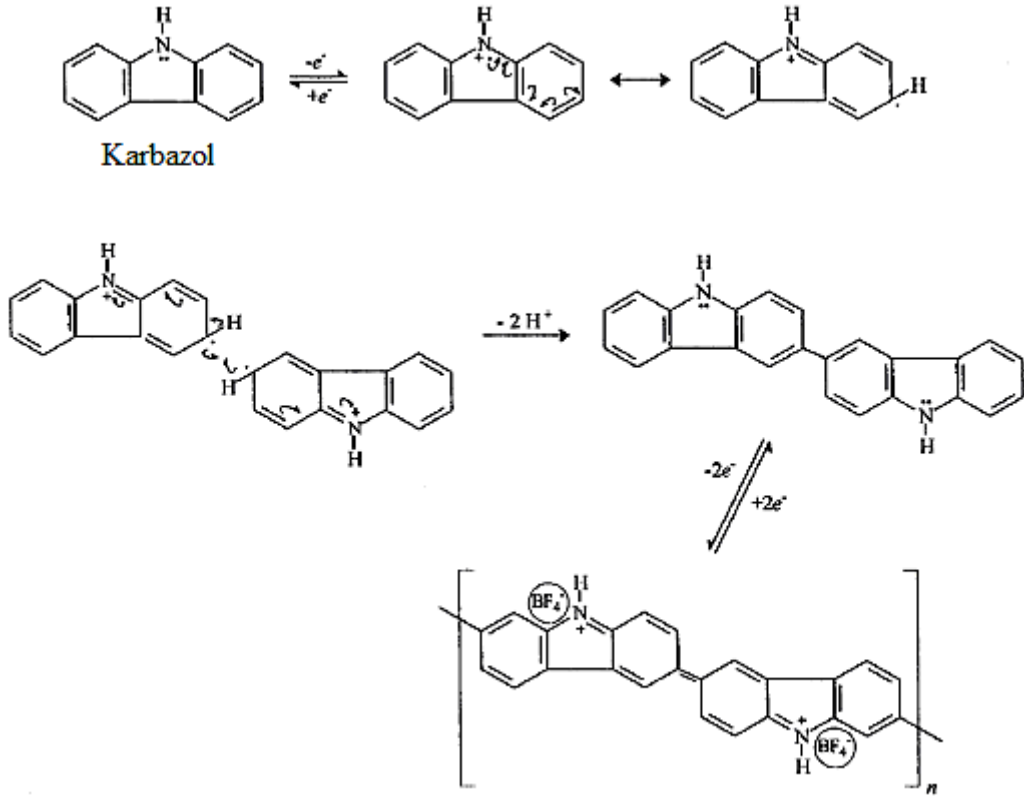
1.2.4. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Şekil 1.10' da tiyofen, pirol, furan, selenofen gibi heterohalkaların anodik bağlanma yoluyla elektrokimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması verilmiştir. İlk elektrokimyasal adımda (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, bağlanmanın iki farklı yolla ilerlemesi nedeni ile biraz karmaşıktır. Bağlanma, ya iki radikal katyonun birleşmesi ile ya da heterohalkalı monomere radikal katyonun eklenmesi ile ilerler. Radikal-radikal bağlanması, iki radikalın bağlanarak, önce dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve ardından iki protonun kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının elde edilmesi basamaklarını içerir. Aromatik yapının tekrar kazanılması kimyasal basamak ile gerçekleşir (C). Uygulanan potansiyel nedeni ile dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenerek, radikalik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde devam eder. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikalik katyon, monomer ile reakte olarak diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötral dimer oluşturur. Oluşan bu dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelmesi ve ortamdaki bir monomere saldırması ile trimer yapı meydana gelir ve bağlanmanın bu şekilde sürmesi ile de polimer zinciri uzar. Oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelmesi ve elektrot yüzeyinde çökmesi ile polimerleşme sonlanır (Pagani ve ark., 1993; Audebert ve ark., 1995). Elektrokimyasal polimerizasyon, genel bir E(CE)n mekanizmasına göre ilerler.



Şekil 1.10. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması

Karbazol türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyonunda da benzer mekanizma söz konudur. Karbazol türevlerinde azot atomu üzerinden bir elektron uzaklaşarak meydana gelen radikal kation halka içerisine dağılırarak yukarıdaki mekanizmaya benzer şekilde bağlanma gerçekleşir (Macit ve Ark., 2005).



Şekil 1.11. Karbazol türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması

1.2.5. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi

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

Elektron çekici veya elektron salıcı grupların meydana getirdiği elektronik etki nedeniyle, heteroatom içeren polimerlerin elektron yoğunluğu değişir. Eğer bu tür monomerler siyano, aldehit veya nitro gibi elektron çekici gruplarla substitüe edilirse, substitüe edilmemiş moleküle göre daha yüksek potansiyelde yükseltgenirler; bu da elektropolimerleşmelerini zorlaştırır. Bu durum elektrodonör gruplar için tam tersidir. Yani, elektrodonör gruplarla substitüe edilen heteroatom içeren monomerler, halka

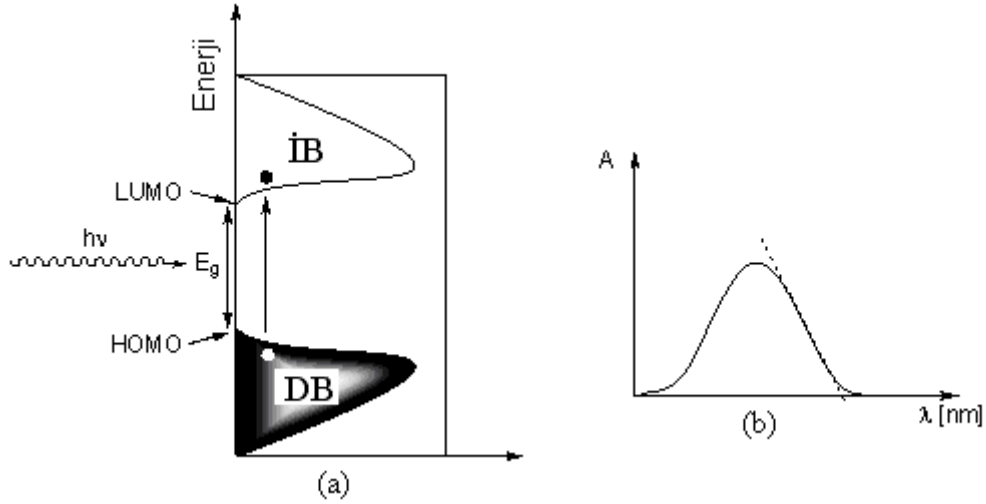
içindeki elektron yoğunluğunun artmasından dolayı daha düşük bir potansiyelde yükseltgenerek, elektrokimyasal polimerizasyona uğrarlar.

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

1.4. İletken Polimerlerin Optik Absorpsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerlerin çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerjiyle molekül tarafından absorplandığında [Şekil 1.12 (a)] görüldüğü gibi bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer.

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküller için en önemli parametrelerden birisi bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO'dan LUMO seviyesine uyararak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışımalı ya da ışısız olarak geri döner. Optik band boşluğu, polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 1.12. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı

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

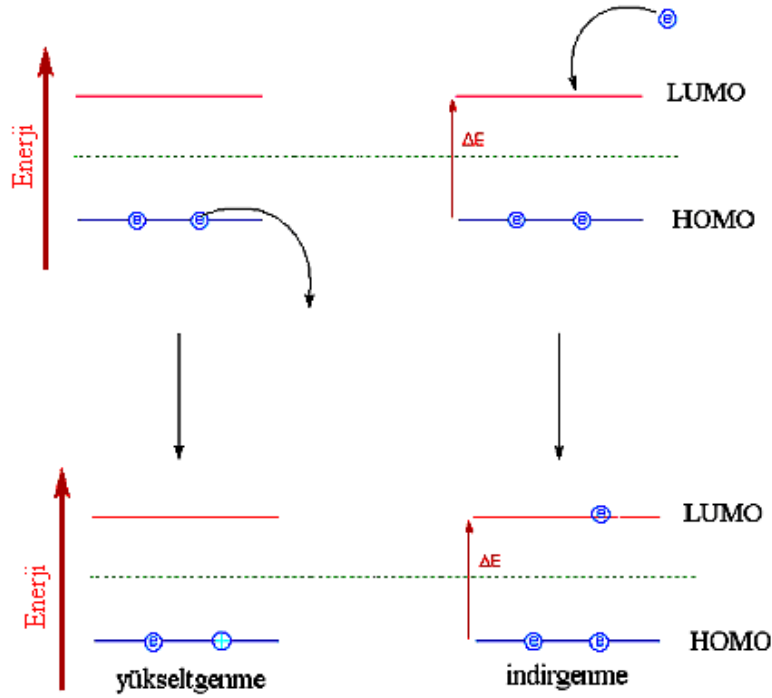
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

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

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

Bu yöntemle band boşluğu değeri belirlenebilmektedir fakat HOMO ve LUMO'nun enerjistik olarak ayrı ayrı değerleri saptanmaktadır. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal band boşluğu değerleri döngüsel voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bilindiği gibi döngüsel voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebildiği belirlenir. Bu teknikle enerji bandlarının enerjilerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve

indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO pozisyonuna elektron alacağından ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 1.13).



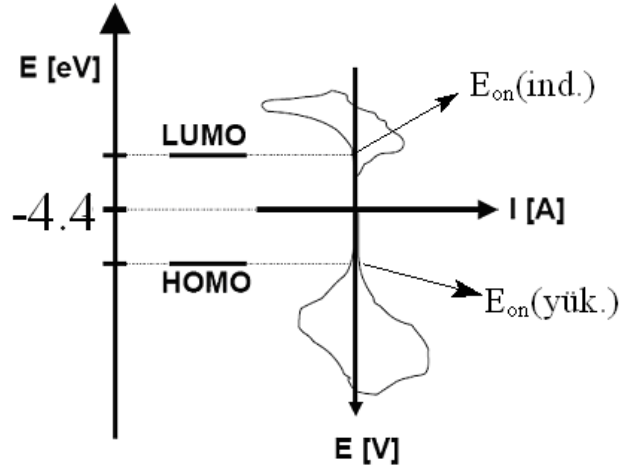
Şekil 1.13. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi

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

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

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

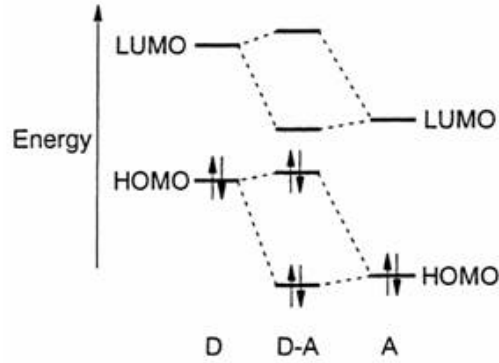
Burada; $E_{on}(ind.)$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{on}(yük.)$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Bu değerlerin enerjistik olarak karşılıkları Şekil 1.14' de gösterilmiştir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



Şekil 1.14. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları

1.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları

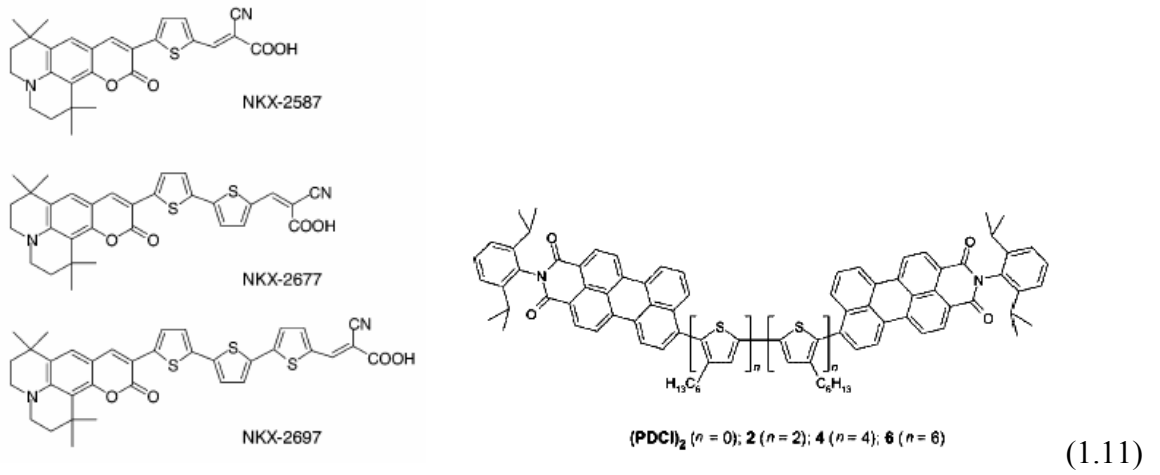
Düşük bant boşluğu donör-akseptör polimerleri, küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hallere (-p tipi veya -n tipi) ulaşabilme yeteneklerinden dolayı önemlidirler. Güçlü bir donör molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek, bir akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör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



Şekil 1.15. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması

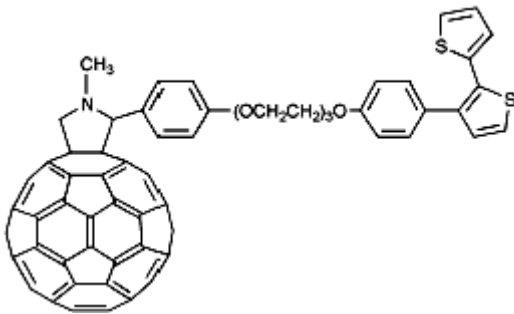
Özellikle elektrokromik materyallerde, polimer zinciri üzerinde elektro-donör ve elektro-akseptör grupların bulunması, farklı elektronik geçişleri sağlayacağından, uygulanan pozitif ve negatif potansiyel ile çok geniş bir renk skalasının polimer filmi üzerinde görülmesi mümkündür (Sönmez, 2005).

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



(1.11)

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



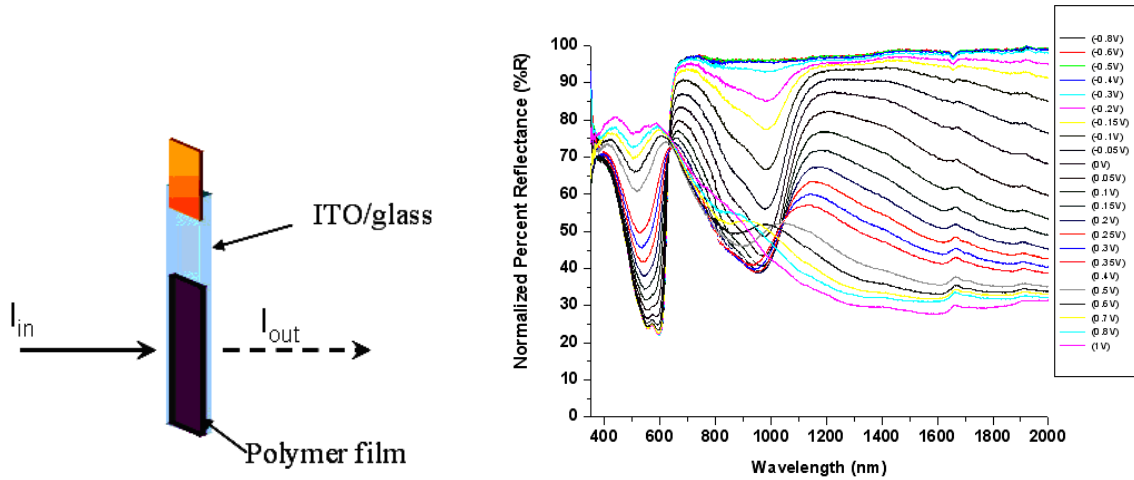
(1.12)

1.5.1. Elektrokromik Polimerler

Elektrokromik davranış göstermek, iletken polimerlerin bir başka özelliğidir. Elektrokromizm, dışarıdan uygulanan bir elektrik potansiyeli yardımıyla bileşiklerin renklerinde, tersinir olarak meydana gelen değişiklik olarak tanımlanır.

İletken polimerler, son zamanlarda akıllı camların, ekranların, ışık yayan diyotların (LED), fotovoltaiik sistemlerin, yakın kızılötesi (NIR) araçların ve elektrokromik araçların uygulamalarında kullanılabilecek en önemli malzemelerdir. Polimerlerin diğer elektrokromik materyallere göre en önemli avantajlarından biri, polimer zincirinin kolay bir şekilde modifiye edilip kullanıma hazır hale getirilebilmesidir.

Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroeletrokimya ile incelenir. Bu elektrooptik değişimler, görünür bölge spektrumunda, materyalin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşması sonucu meydana gelir. Bunun için polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve sonra polimer filminin absorpsansı, uygulanan her voltaj değeri için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler

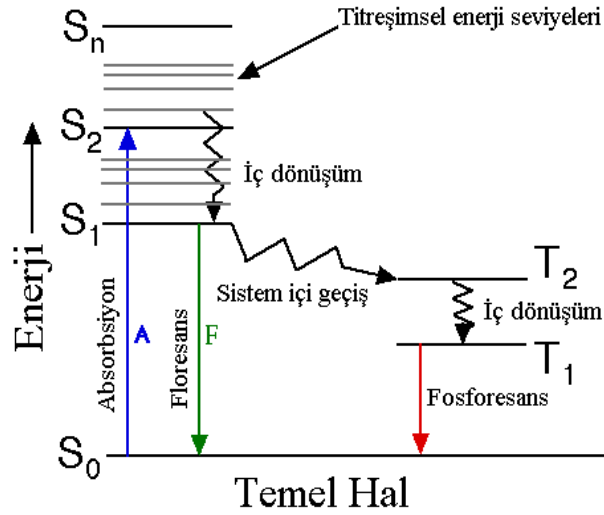
Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit (WO_3) ve iridyumdioksit (IrO_2) (Granqvist, 1999) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Daha sonra ise viyolojenler, metaloflasiyaninler ve iletken polimerler gibi organik materyaller elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir (Sönmez ve ark., 2005; Schwendeman ve ark., 2002). Organik materyallerin en büyük avantajlarından biri elektrik akımı verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu materyallere ait farklı renklerin gözlenebilmesidir (Sichel ve ark., 1977; Argun ve ark.,

2004). Organik elektrokromik materyaller arasında ise iletken polimerler, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu 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 çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur.

1.6. Donör-Akseptör Moleküllerde Elektron ve Enerji Transferi

Elektromanyetik radyasyonun moleküle etkileşebilmesi için elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile molekülün dipol moment vektörünün örtüşmesi gerekir. Bu etkileşim sonucunda bir absorpsiyon olayı gerçekleşir. Absorpsiyon, molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine 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 vardır. Bunlardan birincisi ışımaz bir geçiş olup, sistem uyarılma enerjisini çevresiyle etkileşmesi sonucu ısı şeklinde verir. Bu ısı ortamın sıcaklığını arttıracak kadar olmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerini artırır. İkincisi ise uyarılma enerjisinin dışarıya ışımaz 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 ışımazlı geçişleri temsil etmektedir. Molekülün elektromanyetik radyasyonu absorplaması sonucu oluşacak fotofiziksel olaylar Şekil 1.17' de Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Jablonski diyagramında meydana gelen fotofiziksel olaylar

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

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

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



(1.14)

2-) Singlet-Triplet Absorpsiyonu: Sistemin singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçişidir. Bu geçişin gerçekleşmesi için elektronun spin değiştirmesi gerektiğinden

spektroskopik olarak yasaklı bir geçiştir. Gerçekleşme ihtimali çok azdır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



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



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

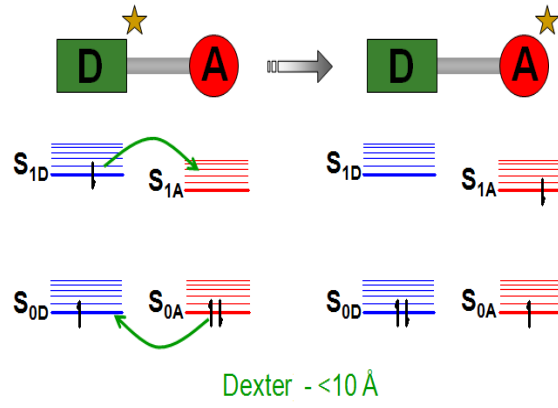
4-) Fosforesans: Yasaklanmış Triplet-Singlet emisyon basamağıdır. Burada sistem triplet uyarılmış (T_1) halden singlet temel hale (S_0) geçerken elektron spin değıştirir. Bu nedenle elektron spinini bakımından yasaklanmış geçiş olarak ifade edilmektedir. Bu geçiş de ışımalı bir geçiş olduğundan fosforesans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



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

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

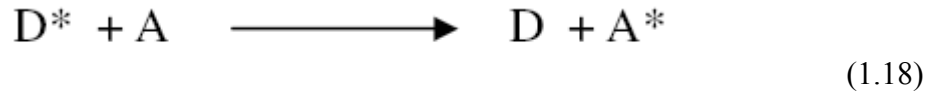
Etkin bir enerji transferinin olabilmesi için moleküllerin birbirleriyle etkileşmesi gerekmektedir. Bu yüzden donör ve akseptör moleküller arası mesafe oldukça önemlidir. Enerji transferinin olabilmesi için donör ile akseptör arasındaki mesafe $10^{\circ}A$ den daha küçük olmalıdır. Bu tür enerji transfer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



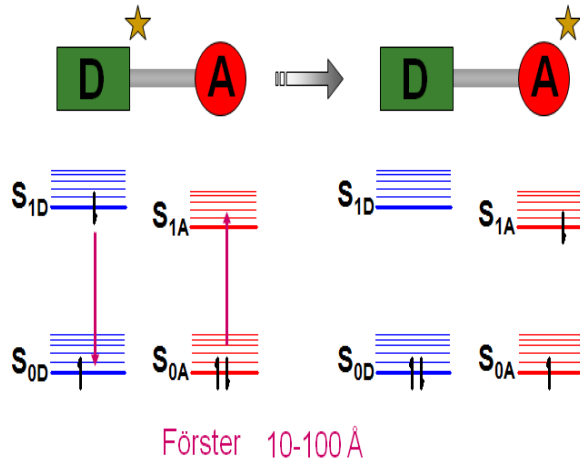
Şekil 1.18. Dexter tipi enerji transfer mekanizması

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

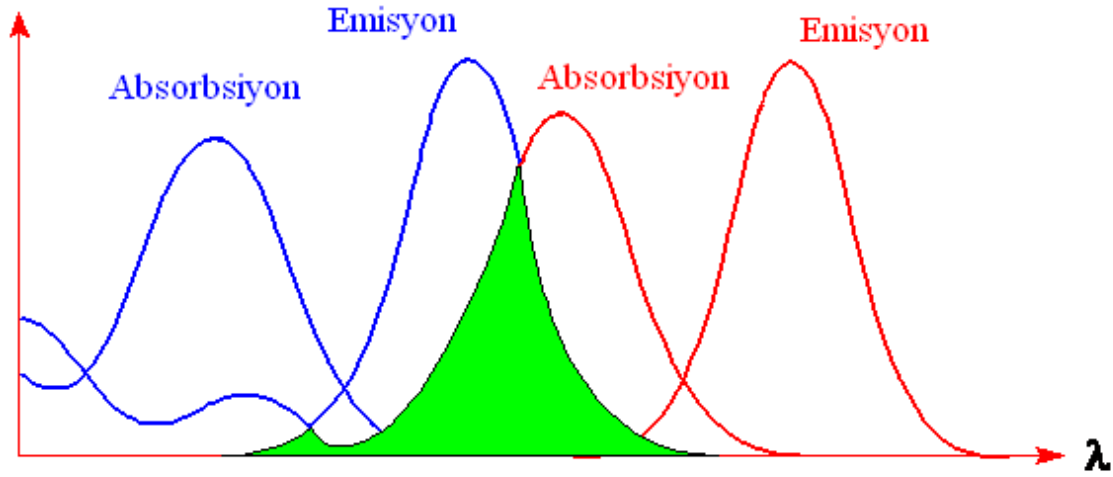
Donör-akseptör arası enerji transferi:



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



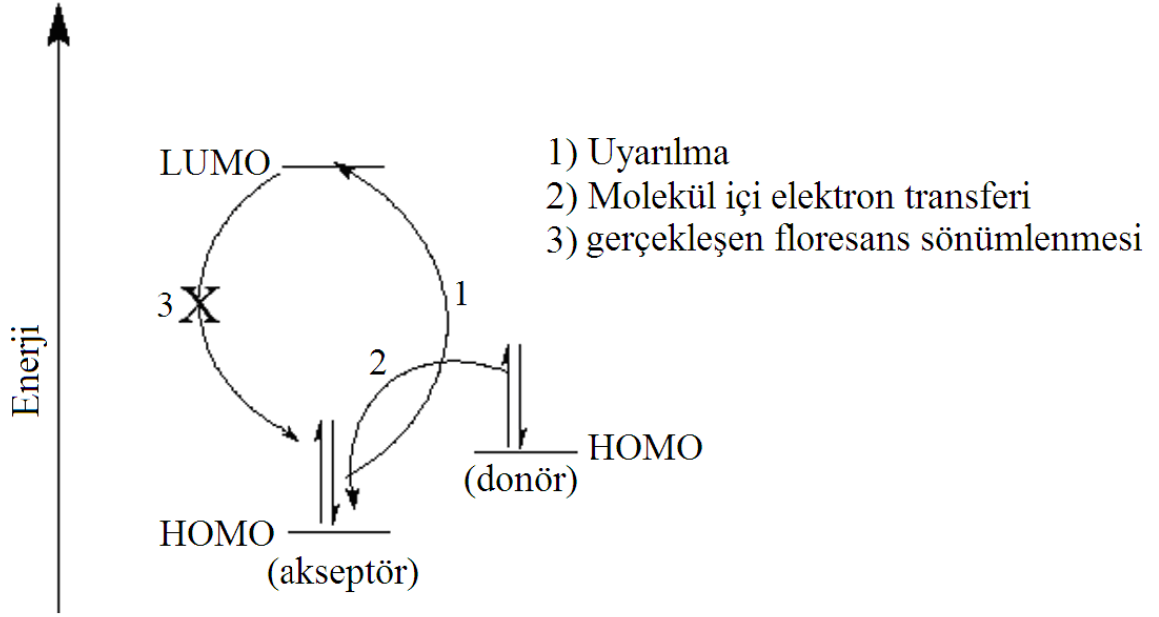
Şekil 1.19. Förster tipi enerji transfer mekanizması



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

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

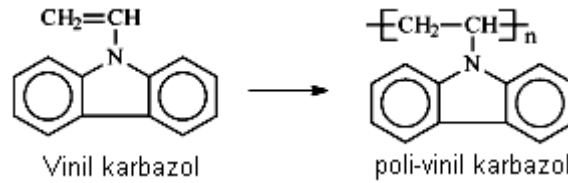
Ancak bazı donör-akseptör tipi moleküllerde Dexter veya Förster enerji transferinden farklı olarak önerilen 3. bir elektron transfer mekanizması söz konusudur. Buna göre akseptör molekülün HOMO’ sundan uyarılan elektron geri dönmeden donörün HOMO’ sundan akseptörün HOMO’ suna bir elektron transfer olur ve dolayısıyla da akseptörün LUMO’ sundaki elektron ışısız olarak donörün HOMO’ suna geçer. Buna fotoluminesans sönümlenmesi olayı denir (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Donör-Akseptör moleküllerde floresans sönümlenmesi olayı

1.7. Karbazol İçeren İletken Polimerler

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



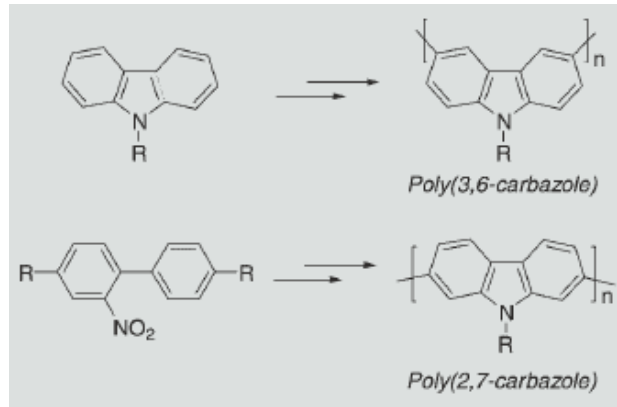
(1.18)

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

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

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

Karbazol molekülünün hem düşük dalga boyunda emisyon yapabilmesi, hem de 3,6, 2,7 ve N- pozisyonlarından rahatlıkla fonksiyonlandırılabilmesinden dolayı literatürde çok geniş bir şekilde yer almaktadır. Özellikle 2,7 sübtitüe karbazol polimerlerinin 3,6 sübtitüe karbazol polimerlerine göre elektron transferi açısından büyük üstünlüğü mevcuttur. Son yıllarda özellikle Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda 2,7 sübtitüe karbazol polimerlerinin fotoelektronik teknoloji için çok daha verimli olabilecekleri saptanmıştır (Leclerc ve ark., 2009).



(1.19)

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

BÖLÜM 2

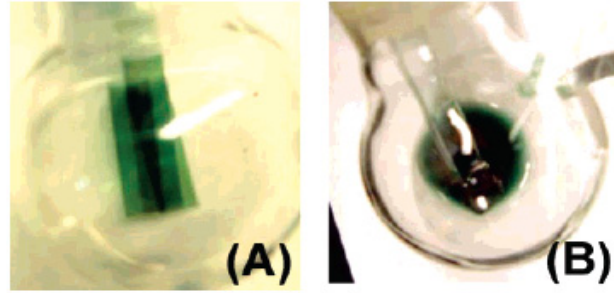
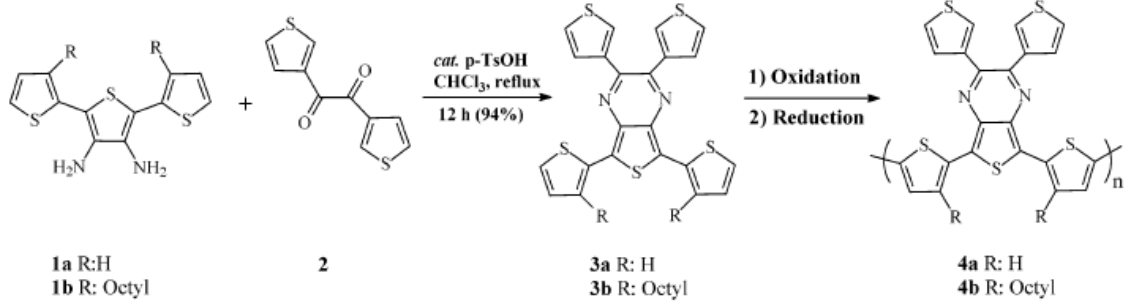
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

Elektrolüminesant konjuge polimerler ilk olarak 1990 yılında sentezlendikten sonra, polifenilenvinilen kullanılarak polimerik bazlı ışık yayma diyotu (pLED) hazırlanmıştır (Holmes ve ark., 1990; Holmes ve ark., 1998). Bunu takiben polimerik bazlı ilk güneş pili ise 1992 yılında çift tabakalı (Antoniadis ve ark., 1992), 1993 yılında tek tabakalı olarak üretilmiştir (Sarıçiftçi ve ark., 1993). İletken polimerler ayrıca, alan etkili transitörlerde (FED), fotodiyot teknolojisinde, lazer teknolojisinde, LCD monitörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır (Nogueira ve ark., 2004).

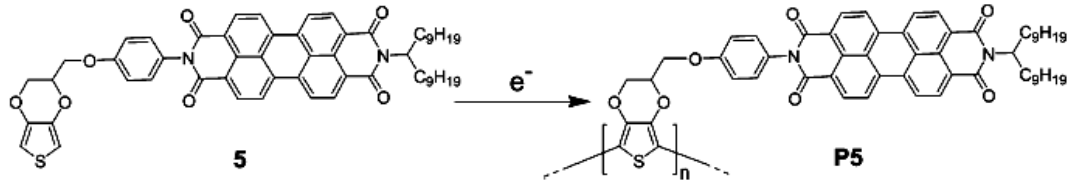
İletken polimerler hem kimyasal yolla hem de elektrokimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre, film üzerine direkt polimerizasyon ve daha saf polimer eldesi gibi birçok üstünlüklerinin bulunmasına karşın, elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik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

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



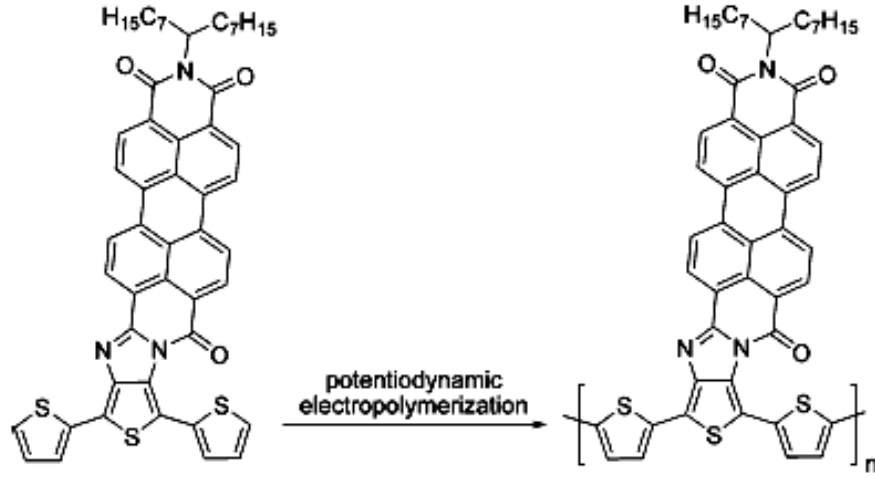
(2.1)

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



(2.2.)

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

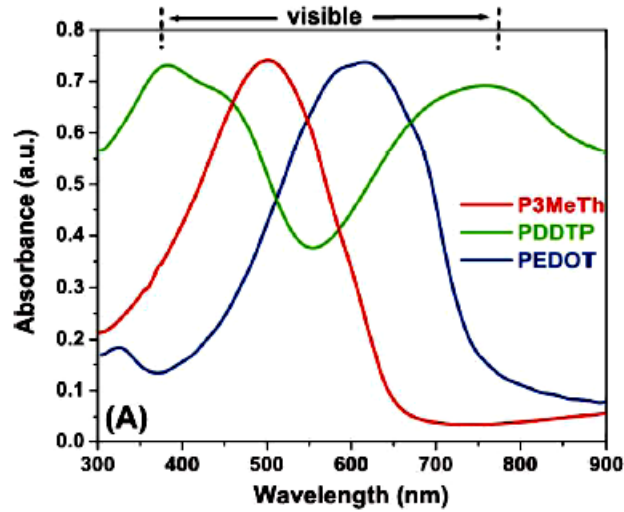
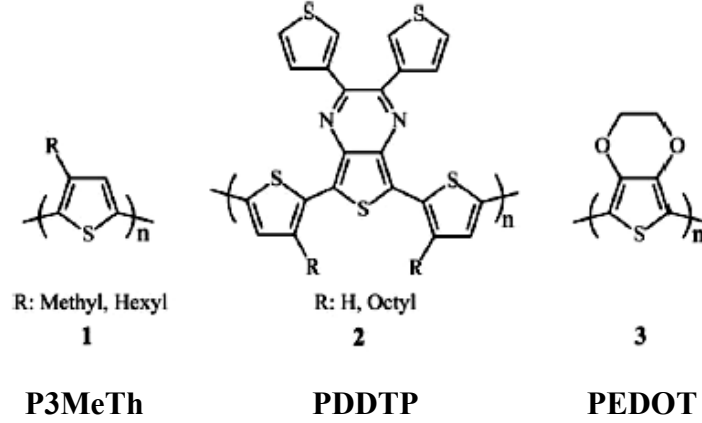


(2.3.)

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

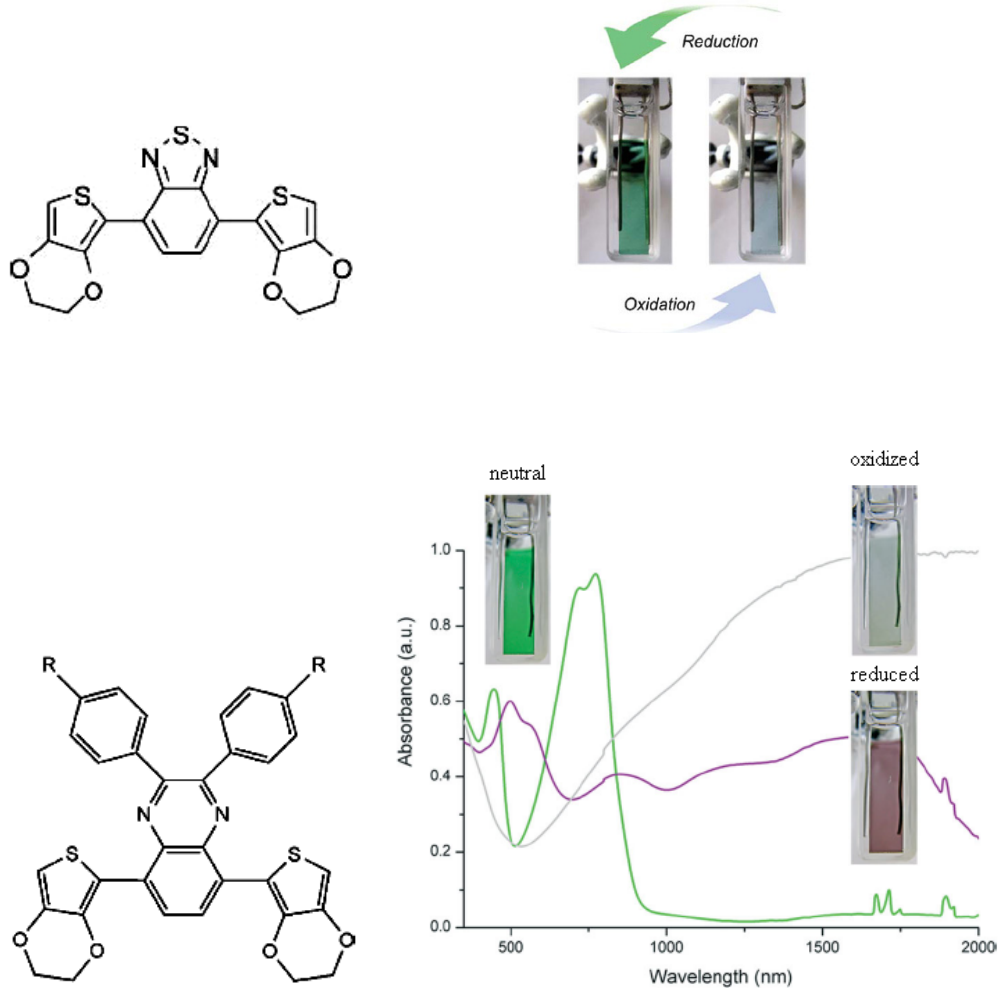
Gürsel Sönmez' in 2005 yılında yayınladığı makalede, sentezlenen 2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiyenol[3,4-b]pirazin (DDTP) monomeri iki kromofora sahiptir. DDTP'nin elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile tertiyofen birimi nötral basamakta yeşil ışık yayınlamış ve yükseltgenme başamağında yeşil ışığı geçirmiştir. DDTP' nin dioktil ile süstitüsüyonu sonucu sentezlenen, poli {5,7-bis(3-oktil-tiyofen-2-il)-2,3-ditiyofen-3-il-tieno-[3,4-b]pirazin} çözünebilir yeşil renkli bir elektrokromik konjüge polimerdir. Yeşil

polimerik elektrokromik polimerlerin, diğer kırmızı [örneğin poli-{2-metoksi-5-(2'-etilhegziloksi)-p-fenilenvinilen}] ve mavi (örneğin, poli-(3,4-etilendioksitiyofen) polimerler ile birleştirilmesi temel renk skalasını tamamlamaktadır (Sonmez, 2005).



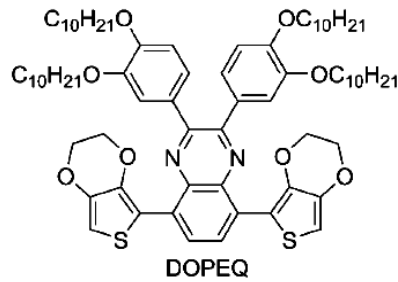
(2.4.)

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



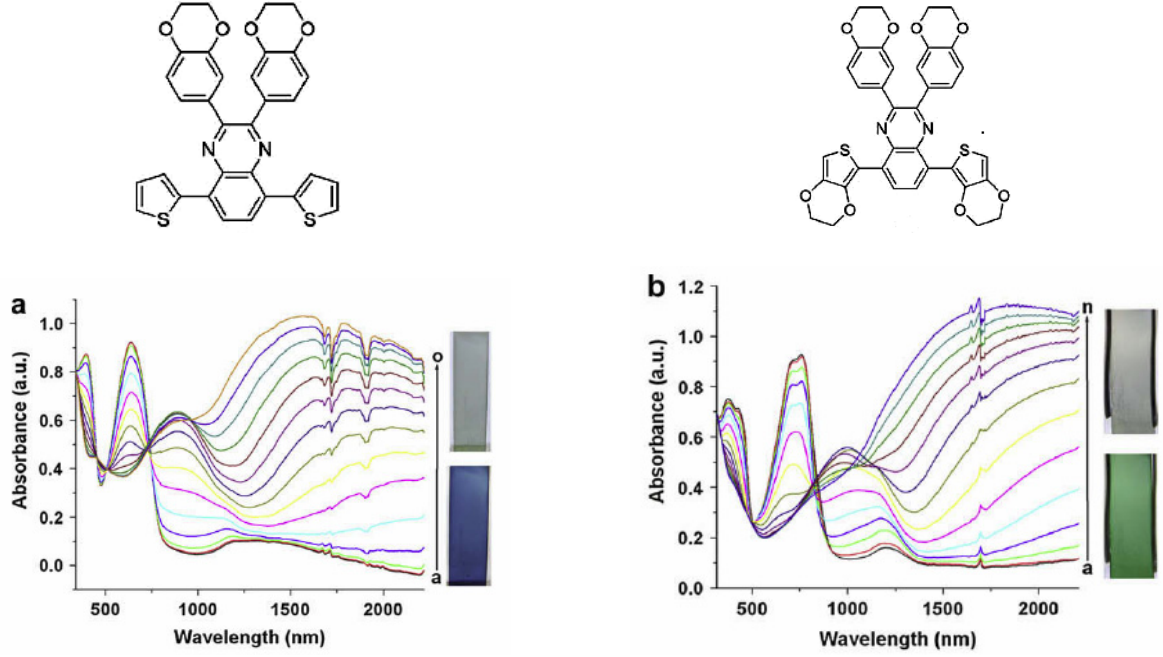
(2.5)

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



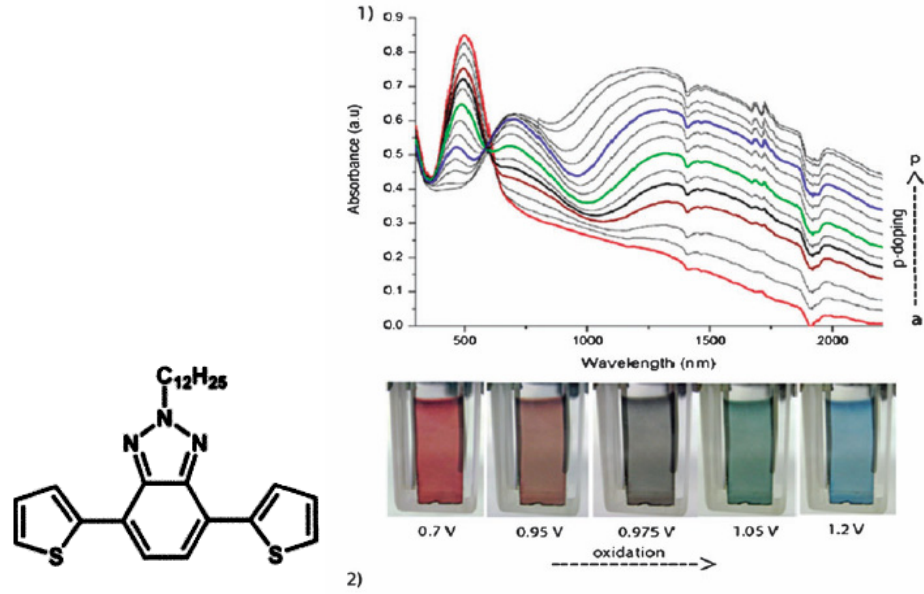
(2.6)

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



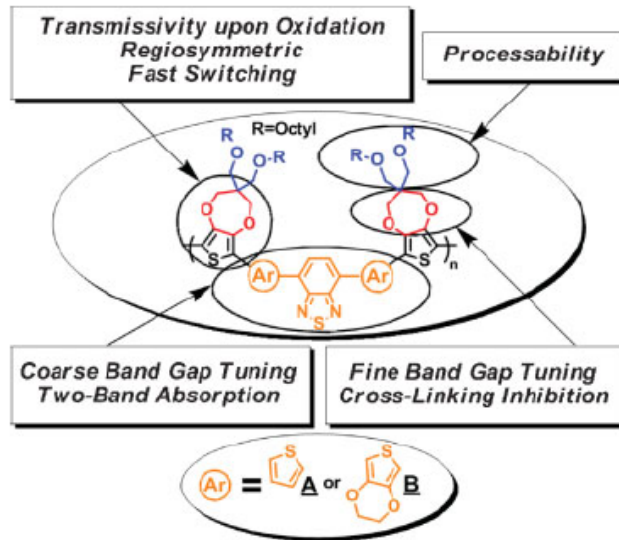
(2.7)

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



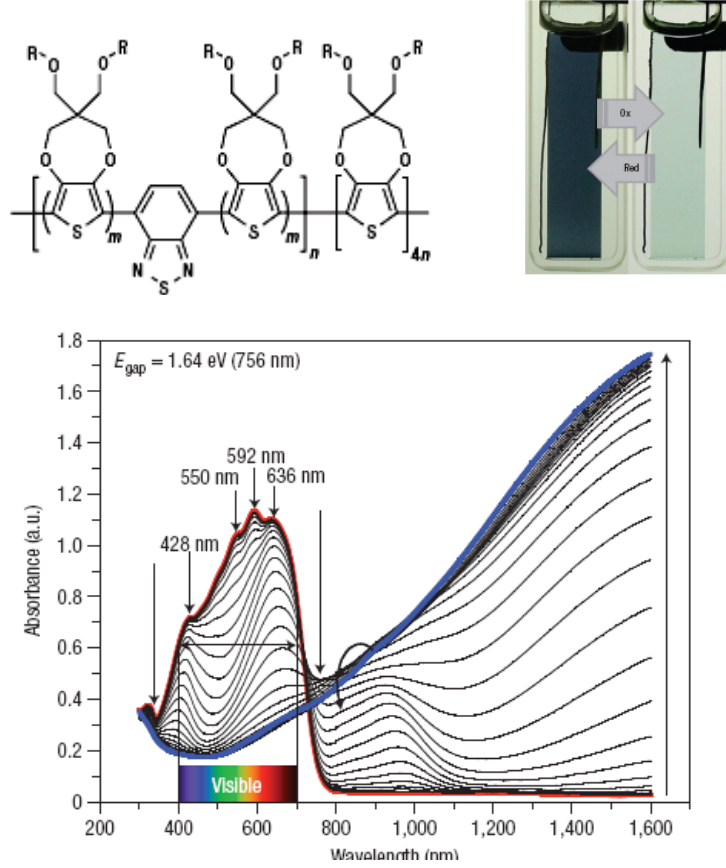
(2.8)

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



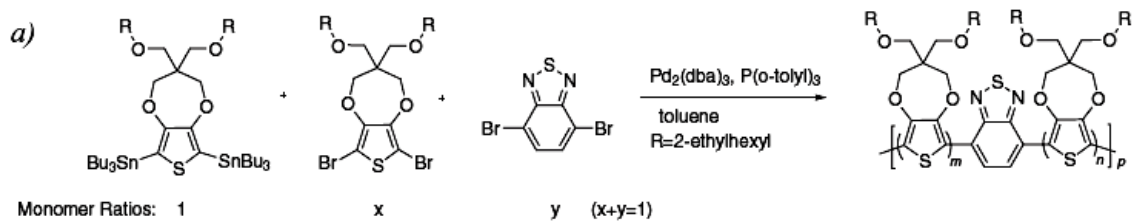
(2.9)

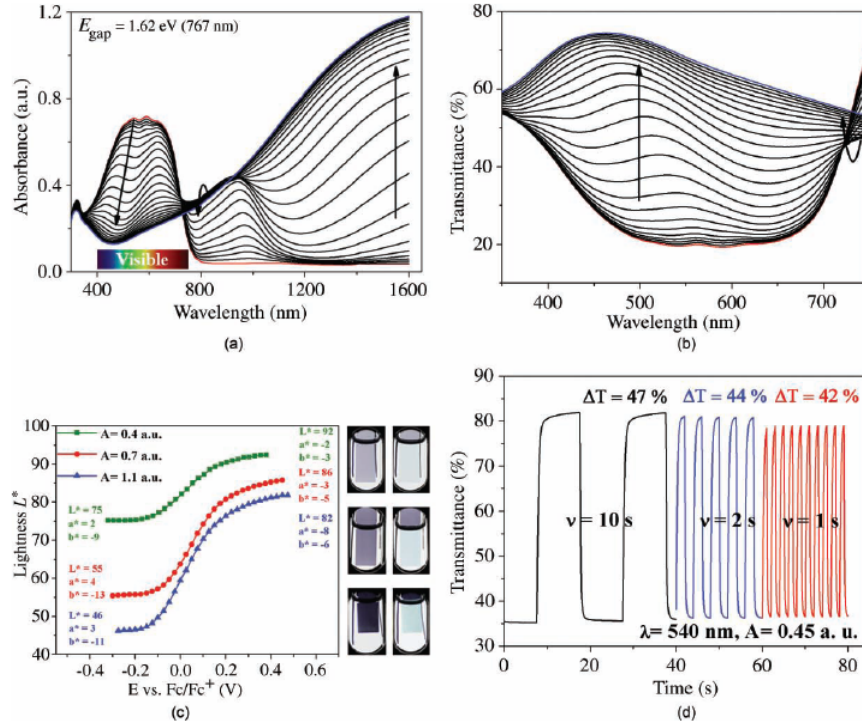
Reynolds ve çalışma grubu tarafından “Nature Materials” dergisinde yayınlanmış bir çalışmada ilk kez nötral basamakta siyah renkli film elde edilmiş ve ilgili filmin yükseltgenmeye bağlı olarak tamamen geçirgen hale geldiği saptanmıştır (Reynolds ve ark., 2008).



(2.7)

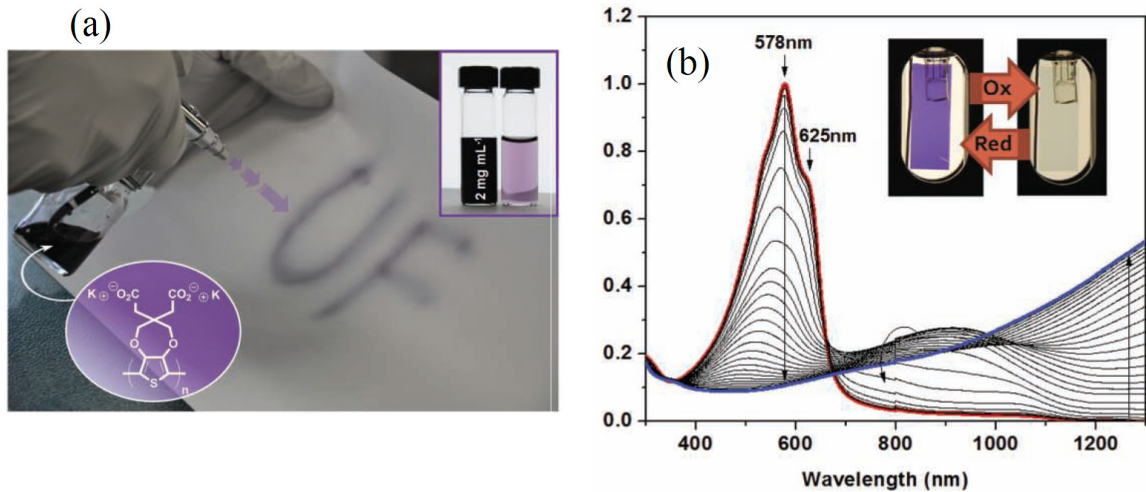
Reynolds ve çalışma grubu sonraki çalışmasında donör-akseptör moleküller üzerinde yapılan bazı modifikasyonlar sonucunda siyah ve şeffaf geçiş arasındaki kontrast farkını oldukça arttırmışlardır (Shi ve ark.,2010).





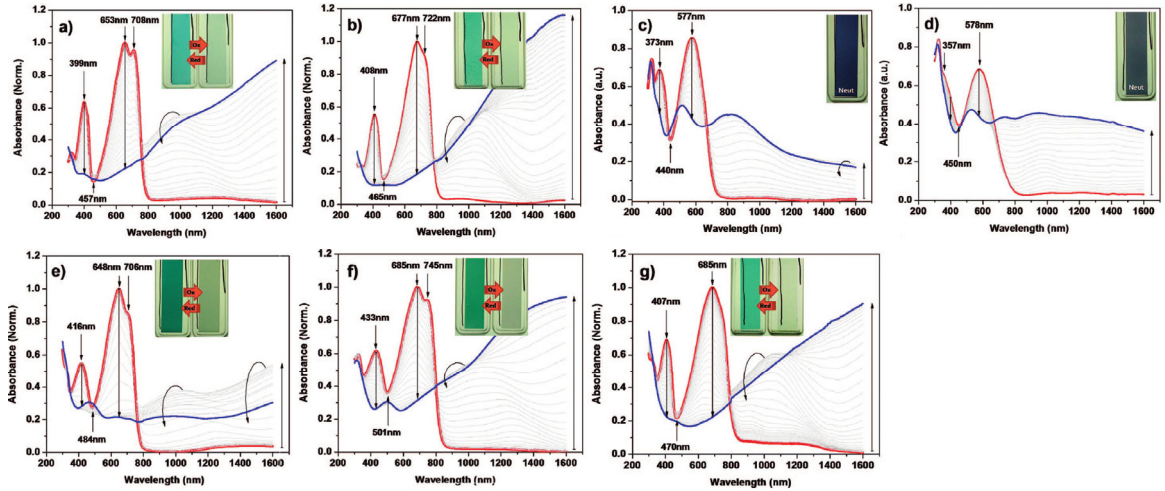
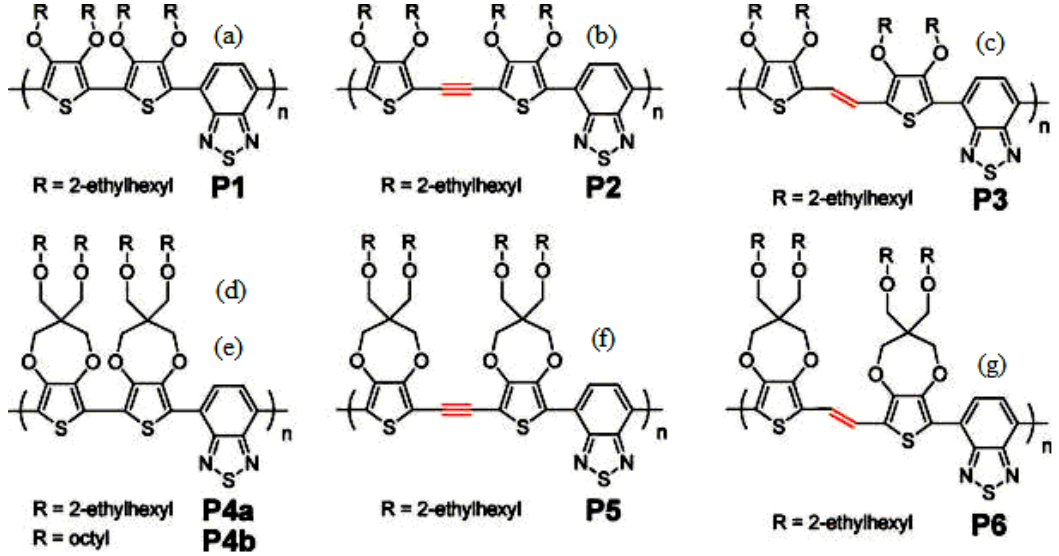
(2.8)

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



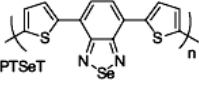
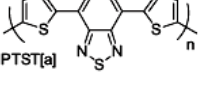
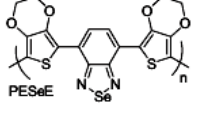
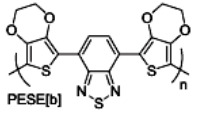
(2.9)

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



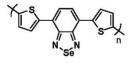


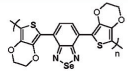


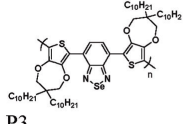


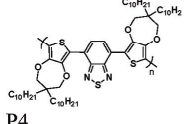


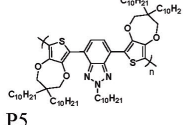


(2.10)

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

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

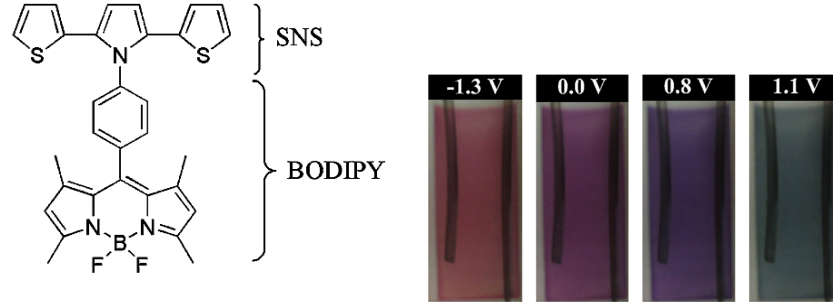
(2.11)

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

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

(2.12)

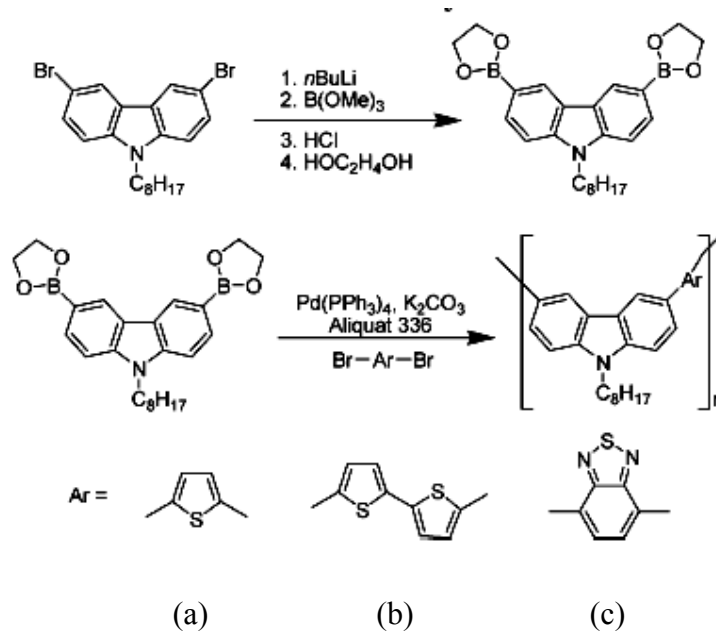
Cihaner ve Algi tarafından yapılan bir başka çalışmada ana zincirde 2,5-bis-2-tiyenil-1H-pirol (SNS)-donör ve yan grupta 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-sindasen (BODIPY)-akseptör içeren yapı sentezlenmiş, elektropolimerizasyon ile ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin indirgenme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

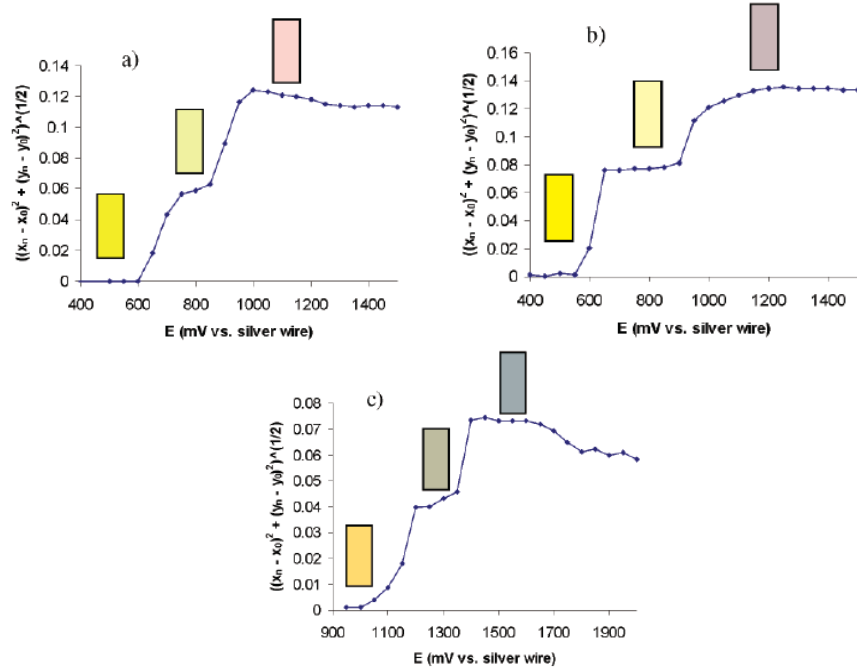


(2.13)

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

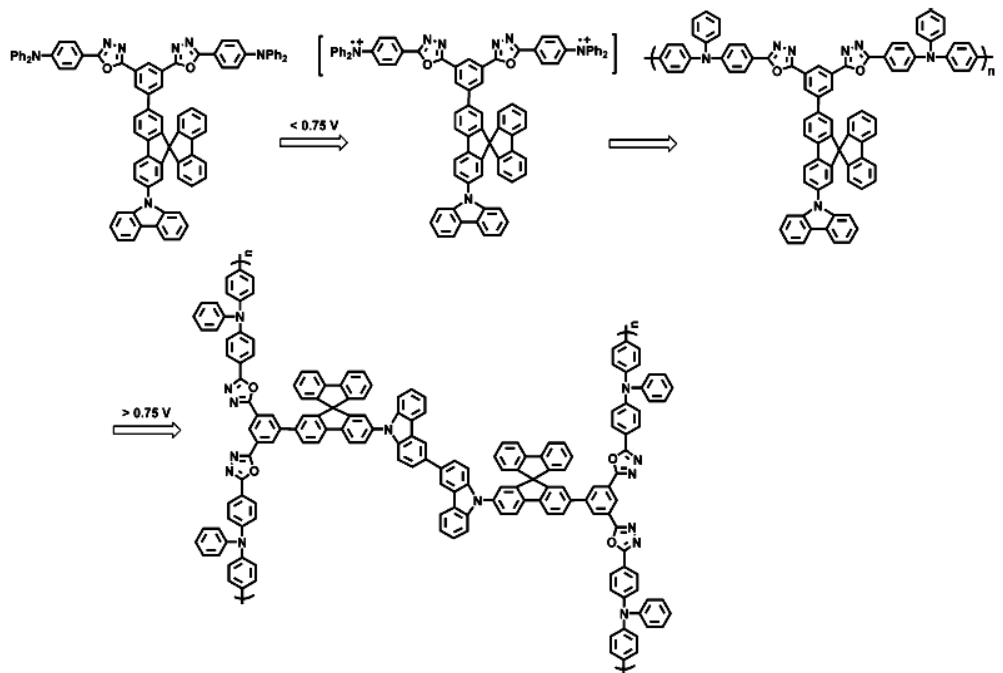
Reynolds ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ana zincirinde karbazol bulunduran bir dizi polimer sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen moleküller ve elde edilen renkler aşağıda gösterilmiştir (Reynolds ve Witker, 2005).

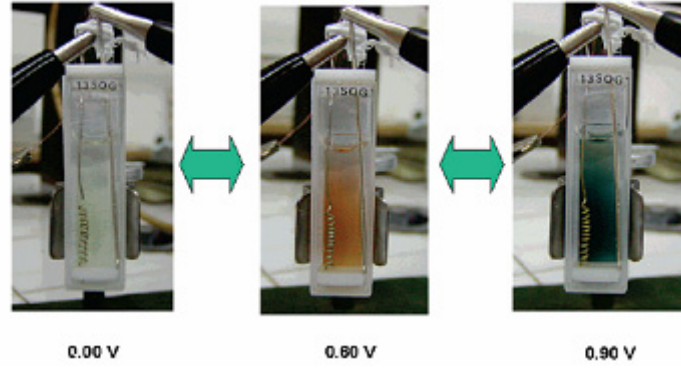




(2.14)

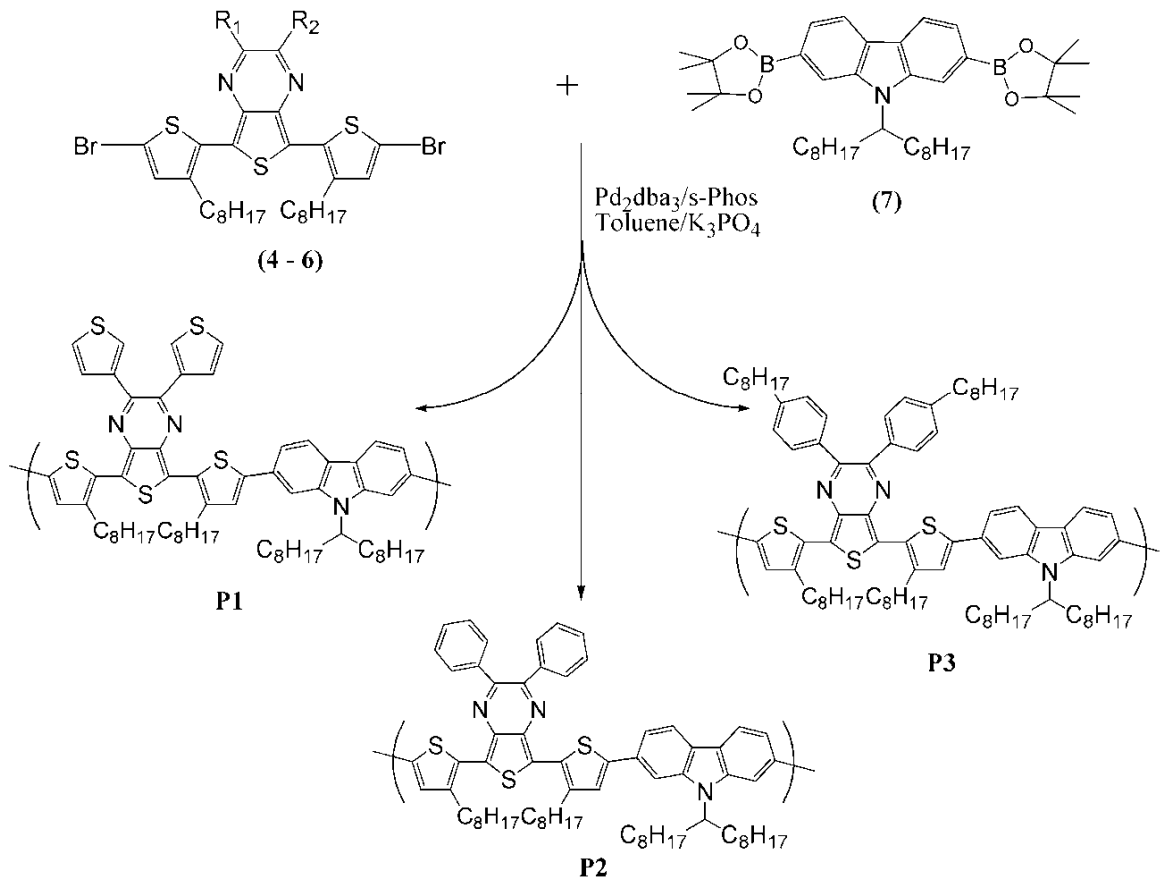
Natera ve çalışma grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada yapısında iki farklı polimerleşebilecek uç bulunduran (karbazol ve difenilamin) ve aynı zamanda donör-akseptör tipi bir monomer sentezlenmiştir. Yapıdaki iki farklı ucun farklı potansiyellerde yüksetgenmesinden faydalanarak farklı potansiyellerde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

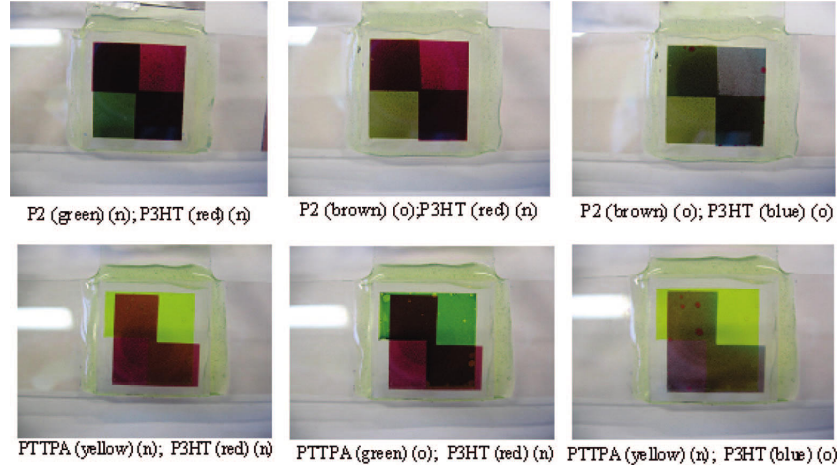




(2.15)

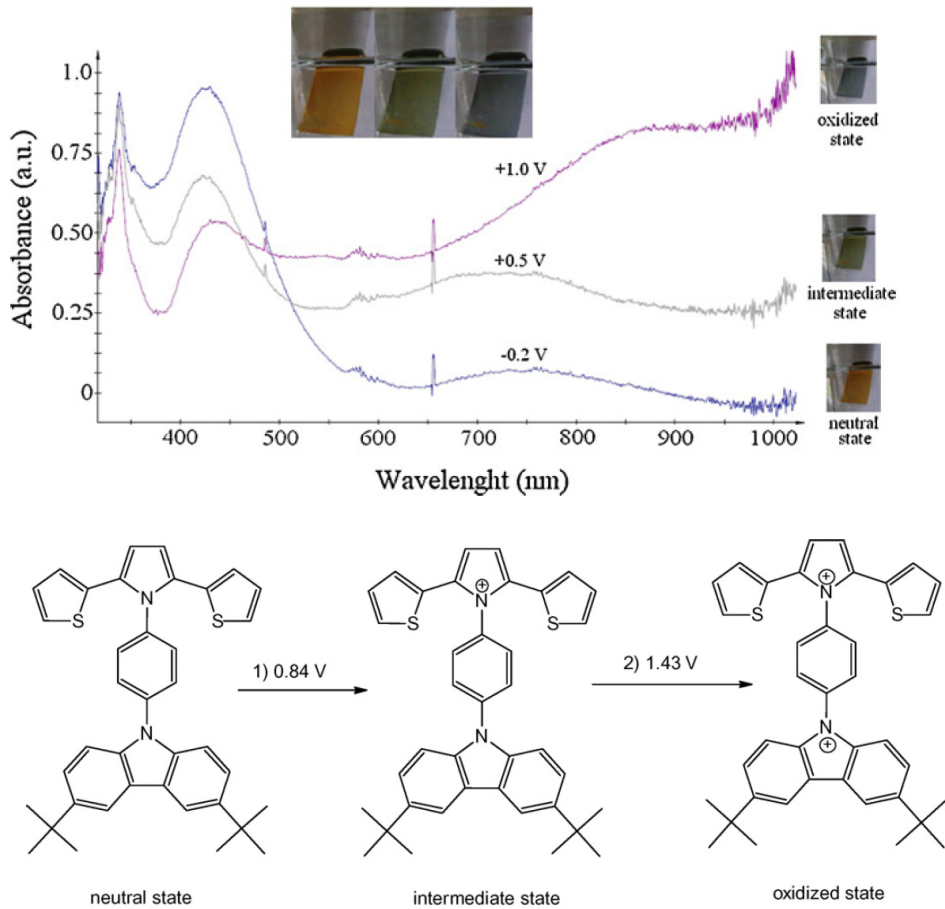
Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör yapıda konjuge polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin temel haldeki yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere dönüşümü askeri kamuflaj malzemesi olarak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





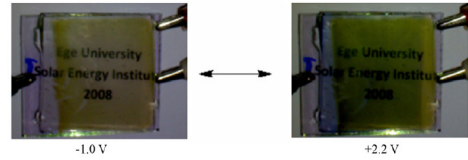
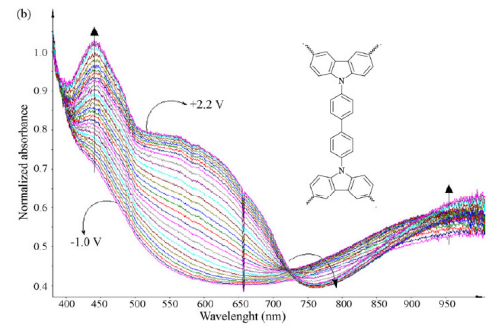
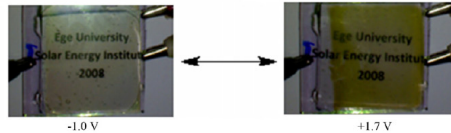
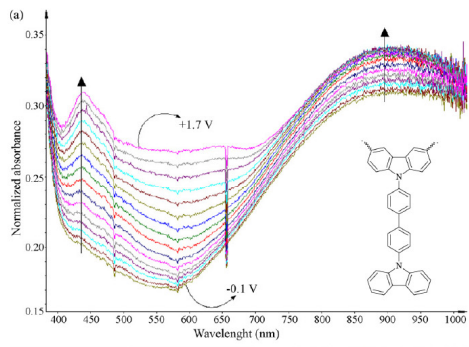
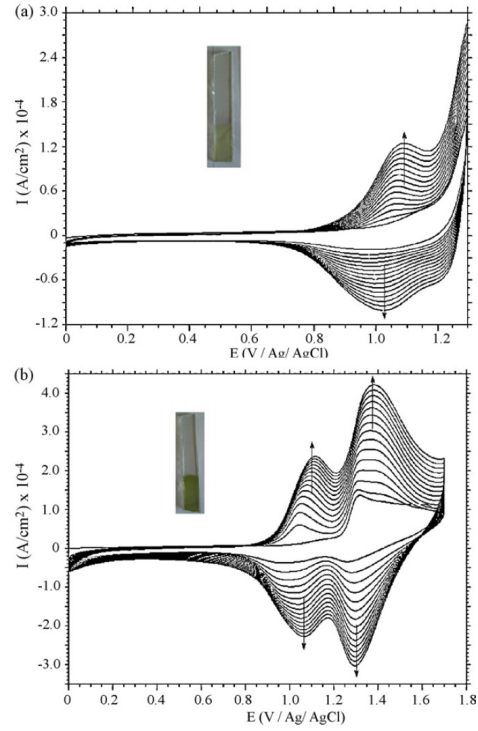
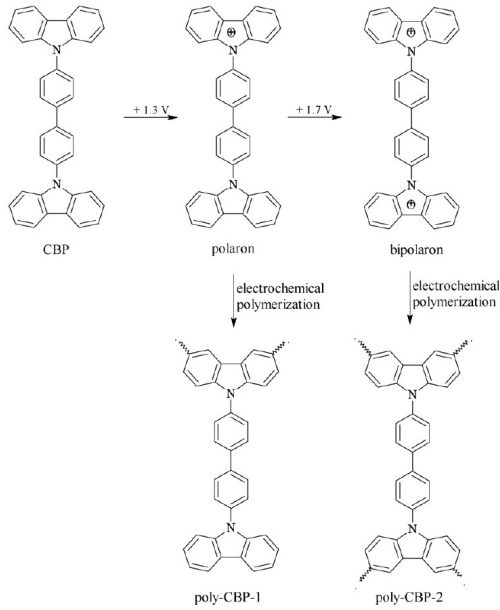
(2.16)

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



(2.17)

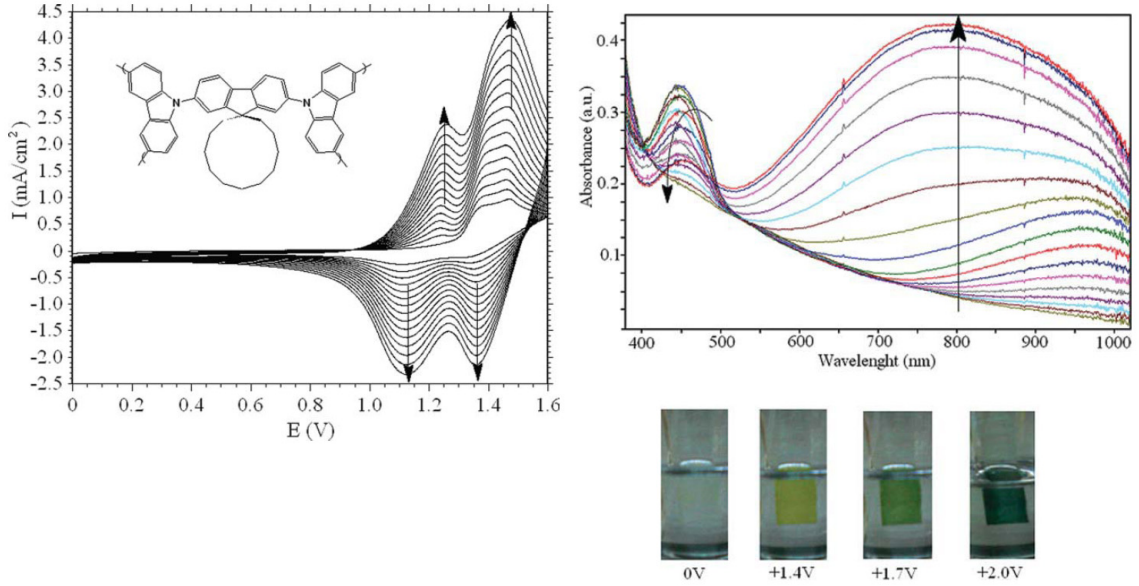
Koyuncu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada bifenil köprülü bikarbazol türevi sentezlenmiş ve elektrokimyasal yolla ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Yapının iki basamakta yükseltgenmesinden dolayı farklı potansiyelerde tarandığında iki farklı ürün elde edilmiş ve elde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



(2.18)

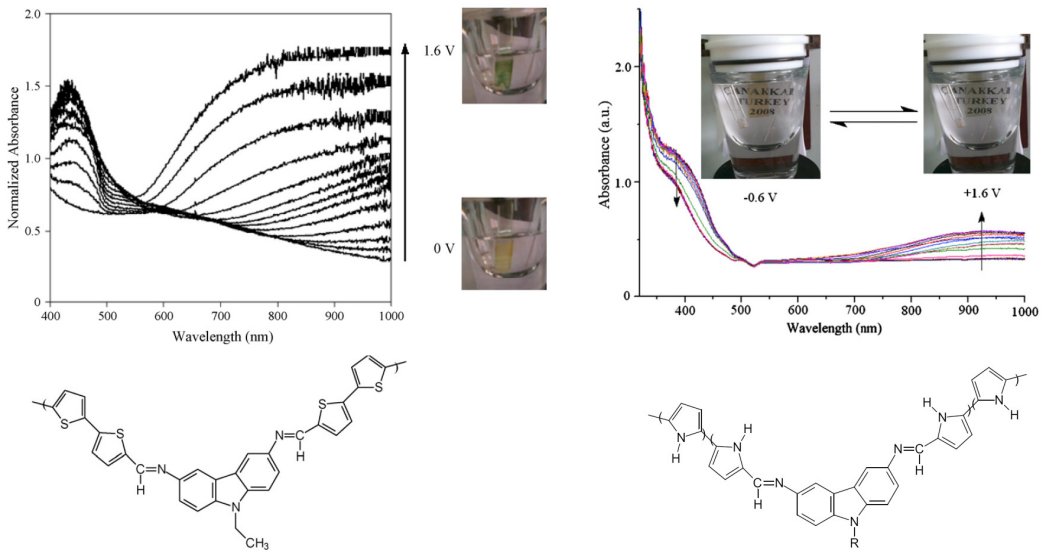
Koyuncu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada bikarbazol yapısına ikinci bir elektroaktif grup olan floren köprü grubunun eklenmesi ve spiro alkil grubu ile

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



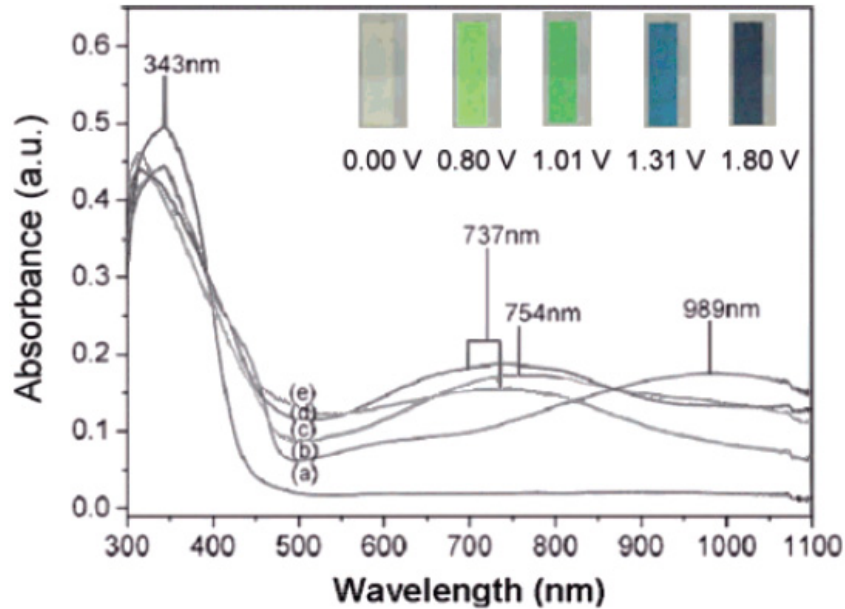
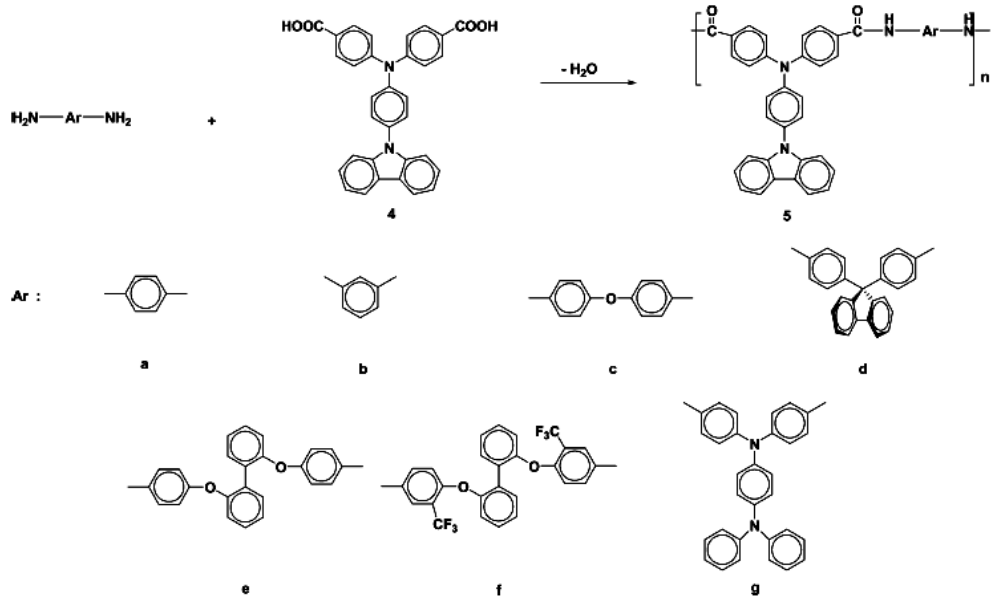
(2.19)

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



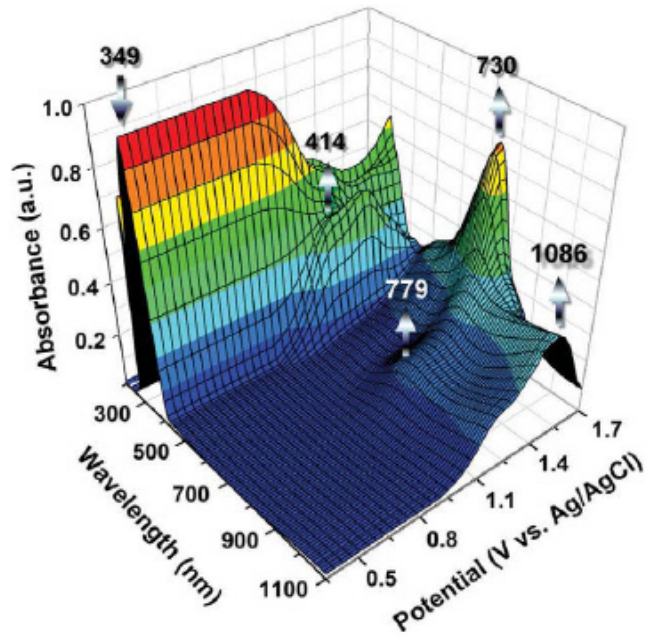
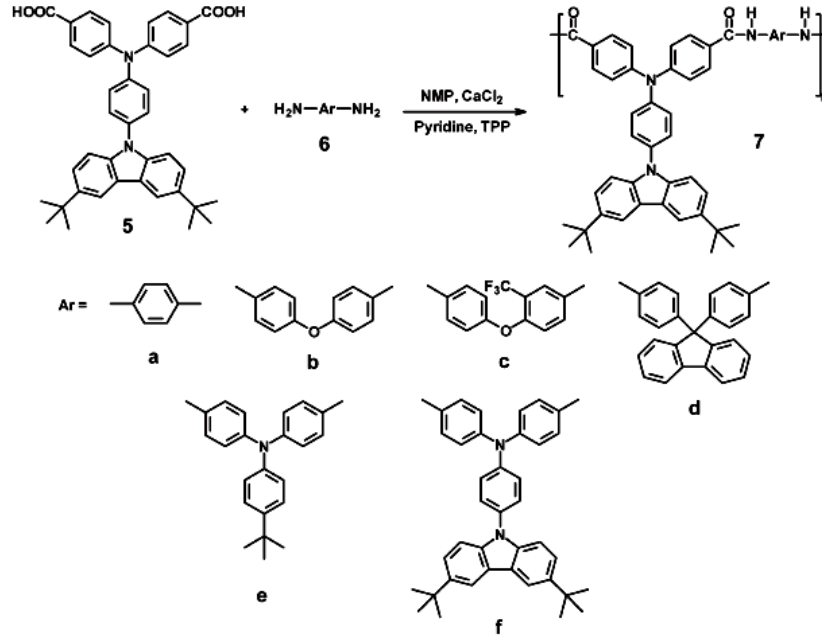
(2.20)

Hsiao ve çalışma arkadaşları, yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik 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)



(2.21)

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



(2.22)

Özetle, literatür araştırmaları sonucunda, ana zincirde konjuge pozisyonda donör-akseptör birimler içeren polimerler ile ilgili birçok çalışma mevcuttur (Beaujuge ve diğ, 2010b,c; Amb ve diğ, 2011) . Yan grupta elektroaktif gruplar içeren, donör ve akseptör birimlerinin birbirine konjuge pozisyonda olmadıkları polimerlerin elektrokromik davranışı ile ilgili literatürün oldukça zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu tür polimerlerin, donör ve akseptör birimlerinin bağımsız olarak hareket etmesi sonucunda, uygulanan pozitif veya negatif potansiyel ile farklı yükseltgenme ve indirgenme basamağına sahip olmalarından dolayı, birden çok renge dönüşerek multielektrokromik özellik gösterdikleri literatür araştırmaları sonucunda tespit edilmiştir. Bu noktadan hareketle, bu tez çalışmasında, ana zincirde karbazol-donör içeren polimerlere, yan gruba takılan farklı akseptör birimlerin elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir.

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

Karbazol, tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆), 1,8-naftalik anhidrit, bakır (I) iyodür (CuI), Cu tozu, 4,4'-dinitrobifenilamin, aktif karbon, 1-iyodo-4-nitrobenzen Aldrich firmasından temin edilmiştir. N,N-dimetilformamit (DMF), metanol (CH₃OH), kloroform (CHCl₃), asetonitril (CH₃CN), toluen (C₆H₅CH₃), diklorometan (DCM), etanol (C₂H₅OH), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), etil asetat (EtOAc), nitrobenzen, aseton (CH₃COCH₃), sodyumperklorat (NaClO₄), 2-etilhekzilamin, sodyum nitrit (NaNO₂), hidrazinyum hidroksit (N₂H₅OH), 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 İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)**

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

3.2.2. ¹H-NMR Spektroskopisi

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

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

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 metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃) veya DMF kullanılmıştır.

3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

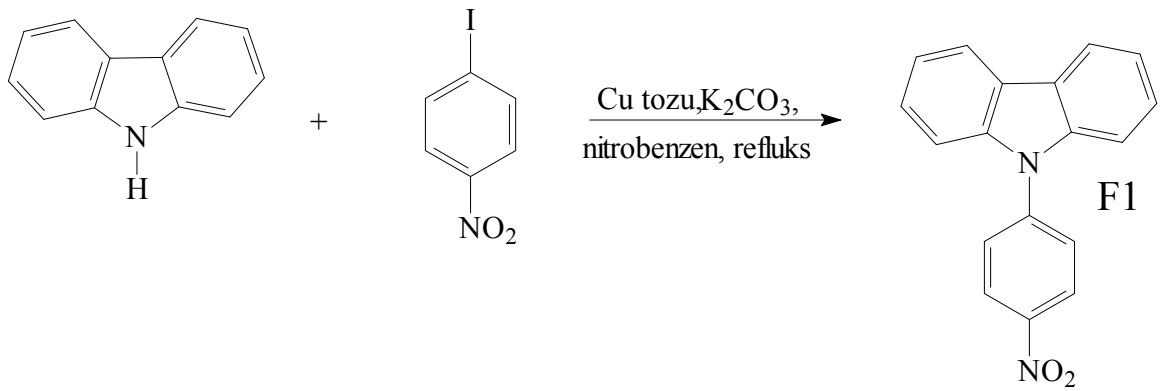
Biologic SP 50 model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) (ÇOMÜ) moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Bu analizler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

3.3. Donör-Akseptör yapıda elektroaktif monomerlerin sentezi ve polimerizasyonu

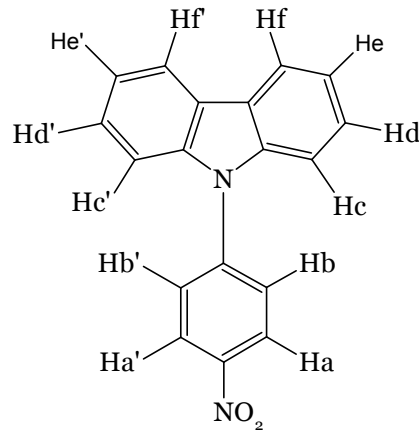
Yapılan literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında üç çeşit karbazol içeren donör-akseptör tipi polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. *N*-(4-nitrofenil)-karbazol (F1) (Liou ve ark., 2006; Koyuncu ve ark., 2009d), *N*-(4-aminofenil)-karbazol (F2) (Liou ve ark., 2006; Koyuncu ve ark., 2009d), 6-Bromo-2-(2-etilheksil)-1*H*-benzo[*de*]izokinolin-1,3(2*H*)-dion'un (F4) (Jiang ve ark., 2008), *N*-Fenilkarbazol (NFK) (Xi ve ark., 2008), 6-(dimetilamino)-2-(2-etilheksil)-1*H*-benzo[*de*]izokinolin-1,3(2*H*)-dion (NANI) (Bardajee ve ark., 2008), 2-azido-4,4'-dinitrobifenil (F6) (Morin ve Leclerc, 2001), 2,7-dinitro-9*H*-karbazol (F7) (Morin ve Leclerc, 2001), 2,7-diamino-9*H*-karbazol (F8) (Morin ve Leclerc, 2001), 2,7-diiyodo-9*H*-karbazol (F9) (Morin ve Leclerc, 2001) literatürde daha önceden sentezlenmiş moleküller olup, diğer tüm moleküllerin sentezi ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sentetik prosedürler ve moleküllerin karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3.3.1. *N*-(4-nitrofenil)-karbazol sentezi (F1)

Tek boyunlu balonda, karbazol (1,67 g, 10 mmol), *I*-iyodo-4-nitrobenzen (2,02 g, 10 mmol), Cu tozu (1 g) ve susuz K₂CO₃, 25 ml nitrobenzen içerisinde karıştırıldı ve 24 saat argon atmosferinde kaynatıldı. Soğutulan karışım sinterli huniden süzülde ve ortamdaki nitrobenzen düşük basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün DMF’de çözülerek soğuk su içerisine döküldü ve tekrar çöktürüldü, böylece safsızlıklardan arındırıldı. Çöken ham ürün süzülerek alındı ve EtOAc’ da kristallendirildi. Vakum altında 60 °C de kurutulan açık sarı ürün kullanılmak üzere saklandı. (2,64 g; Verim: %92).



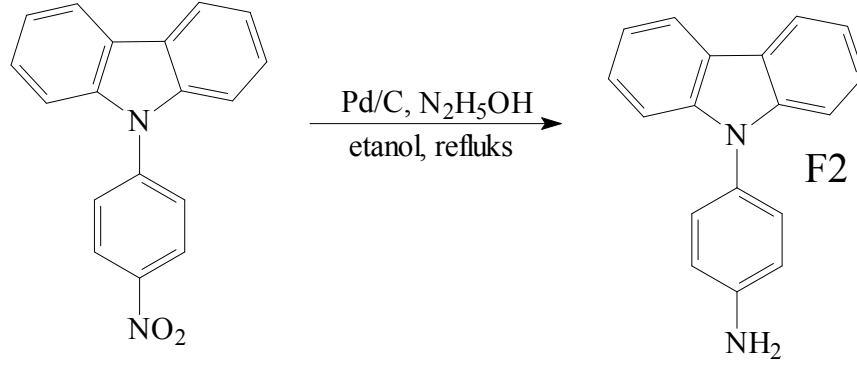
UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 238, 296, 318 ; FT-IR (cm⁻¹): 3062, (C–H aromatik); 1598, 1463, 1441, (C=C aromatik); 1512, 1327, (-NO₂); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.47, (d, 2H, Ar-H_{aa}’); 8.15, (d, 2H, Ar-H_{ff}’); 7.79, (d, 2H, Ar-H_{bb}’); 7.47, (m, 2H, Ar-H_{cc}’); 7.44, (m, 2H, Ar-H_{ad}’); 7.34, (t, 2H, Ar-H_{ee}’)



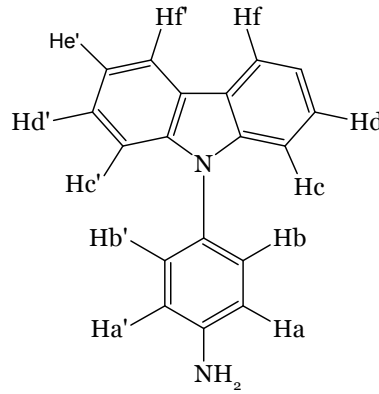
3.3.2. *N*-(4-aminofenil)-karbazol sentezi (F2)

İki boyunlu bir balona, *N*-(4-Nitrofenil)-karbazol (1,44 g, 5 mmol) ve 100 ml EtOH katılarak 70 °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 N₂H₅OH' den oluşan karışım 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. (1,11 g; Verim: %86)



UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 234, 278, 291; FT-IR (cm^{-1}): 3458, 3372, (-NH₂); 3049, (C-H aromatik); 1582, 1504, 1386 (C=C); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.11, (d, 2H, Ar-H_{ff'}); 7.36, (t, 2H, Ar-H_{ad'}); 7.32 (d, 2H, Ar-H_{bb'}); 7.28, (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 7.25, (m, 2H, Ar-H_{ee'}); 6.82 (d, 2H, Ar-H_{aa'}); 3.74 (2H, -NH₂).

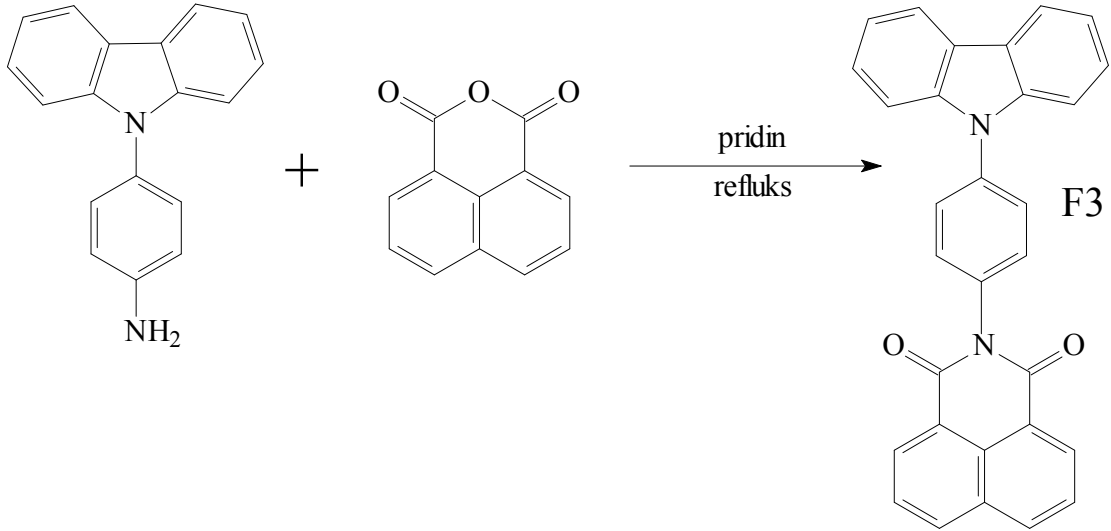


3.3.3. [4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion Sentezi

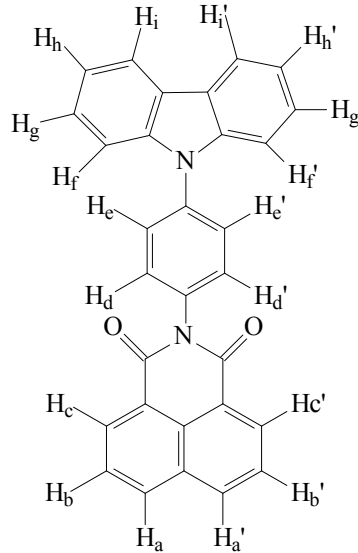
(F3)

1,8 naftalikanhidrit (0,4 g, 2 mmol) 25 ml piridin içerisinde katıldı ve argon atmosferinde 120 °C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra N-(4-aminofenil)-karbazol'ün (F2) (0,5 g , 2,5 mmol) 5 ml piridinindeki 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-hekzan/CHCl₃, 1:2*), 80°C' de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı. (0,53 g; Verim: %60).



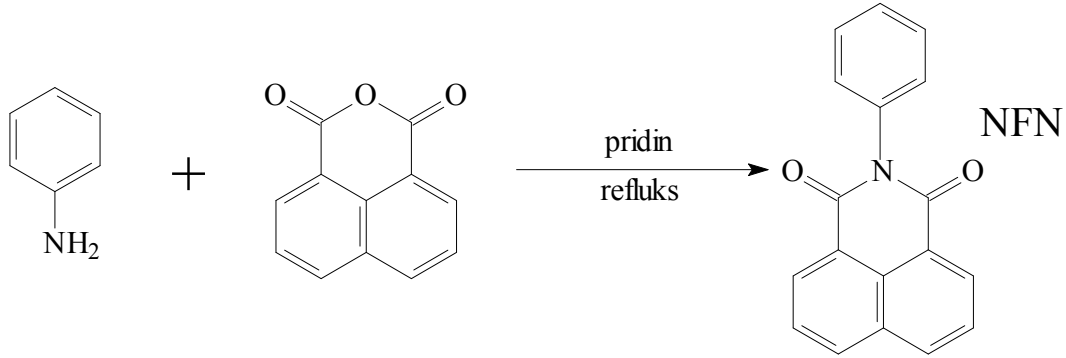
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 258, 284, 296, 345. FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3059; (C=O imit) 1704, 1666; (C=C aromatik) 1552, 1487. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.75 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 8.35 (d, 2H, Ar-H_{ii}); 8.18 (d, 2H, H_{ee}); 7.90 (t, 2H, H_{bb}); 7.85 (d, 2H, H_{aa}); 7.63 (d, 2H, H_{ff}); 7.59 (d, 2H, H_{dd}); 7.51 (t, 2H, H_{gg}); 7.36 (t, 2H, H_{hh}).



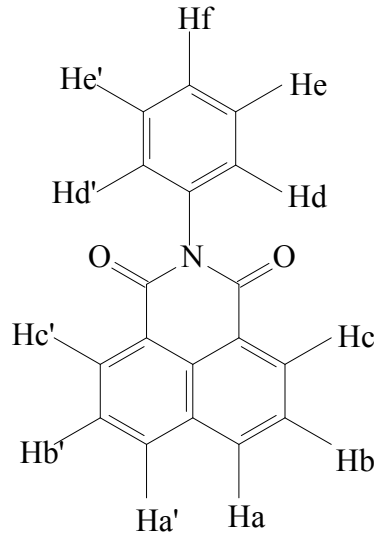
3.3.4. N-fenilnaftalimit (NFN) standart bileşiğinin sentezi

1,8-Naftalik anhidrid bileşiği (0,25 g, 12 mmol) ve imidazol (2,0 g, 31 mmol) 30 ml piridin içersine katıldı ve argon atmosferinde 120° C' de 30 dakika geri soğutucu altında

karıştırıldı. Daha sonra anilinin (0,11g, 12 mmol) 10 ml piridinindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Karışım 120°C' de 4 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu, daha sonra ise 500 ml 3 M' lık HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan kahverengi ürün (silika jel, yürütücü faz: 1/10 MeOH/CHCl₃), 80°C' de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı (0,25 g; Verim: %73).



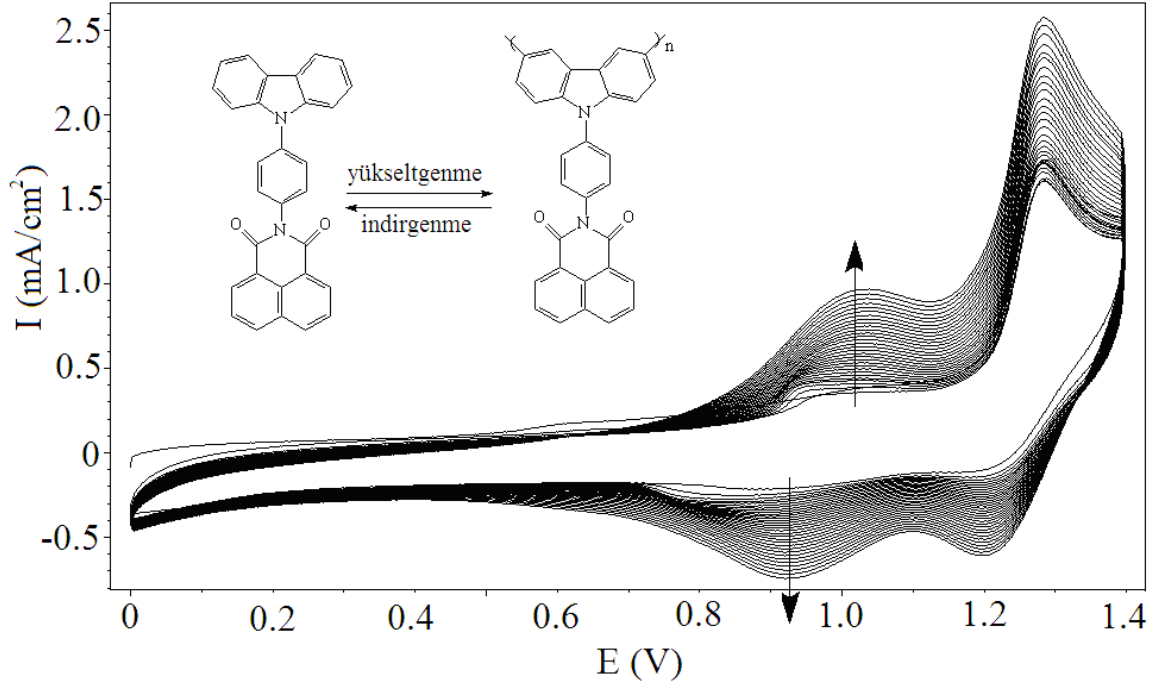
UV-Vis (λ_{\max})(CHCl₃): 336 nm; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3062; (C=O imit) 1701, 1659; (C=C aromatik) 1583, 1491. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.42 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7.81 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 7.79 (d, 2H, H_{bb}); 7.42 (t, 1H, H_f); 7.26 (t, 2H, H_{ee}); 6.45 (d, 2H, H_{dd}).



3.3.5. F3 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu (poli-F3)

F3 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, 2,0 x 10⁻³ M F3' ün, 0,1 M TBAPF₆/CH₃CN-CH₂Cl₂ (3/1; v/v) elektrolit çözeltisi içerisinde, 0 ile +1,4 V potansiyel aralığında, platin disk elektrot (0,02 cm²) ve İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 100 mV/s tarama

hızında potansiyodinamik metot ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Polimerizasyon sırasında 0,92 V ve 1,06 V'da ($E_{p,1/2}^{yük} = 0,97$ V) tersinir yeni bir pik meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH_3CN ile yıkandıktan sonra, ultrasonik banyo yardımıyla kısmen de olsa CH_2Cl_2 içerisine alınmıştır. Elde edilen çözelti, polimerin çözelti fazındaki UV-Vis absorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır.

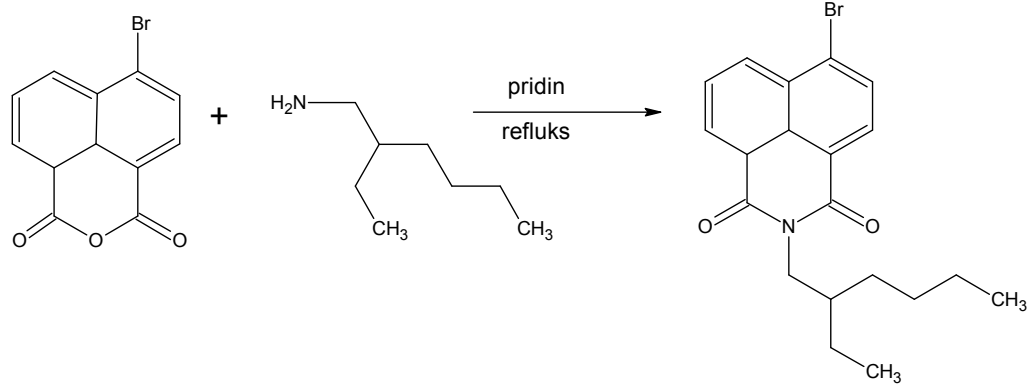


Şekil 3.1. F3 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆/CH₃CN-CH₂Cl₂ (3:1; v:v) 100 mV/s; 30 tarama)

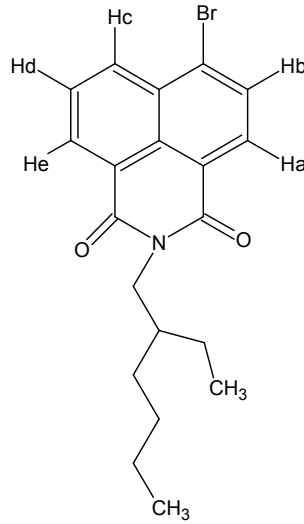
3.3.6. 6-Bromo-2-(2-etilhekzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion'un (F4)

Sentezi

6-bromo-1H,3H-benzo[de]izokromen-1,3-dion (1,0 g, 3,6 mmol) ve 2-etilhekzilamin (0,6 mL, 3,6 mmol) 30 mL piridin içinde çözülerek, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan ürün, buzlu 3 M HCl çözeltisine dökülerek çöktürüldü. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan beyaz renkli ürün, kurutularak saklandı (1,1 g, Verim: % 78).

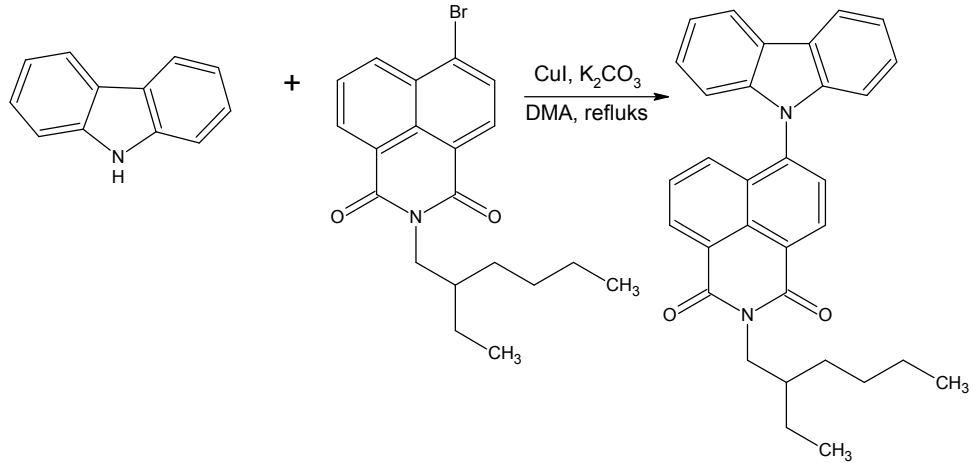


UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 342, 354; FT-IR (cm^{-1}): 3068, (C-H aromatik); 2956, 2923, 2853 (C-H alifatik); 1691, 1651 (C=O imit); 1578, 1546, 1458 (C=C aromatik); 775 (C-Br)
¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.63, (d, 1H, Ar-H_d); 8.57, (d, 1H, Ar-H_c); 8.42, (d, 1H, Ar-H_b); 8.05 (d, 1H, Ar-H_e); 7.84 (t, 1H, Ar-H_a); 4.09, 3.73, 1.86, 1.56, 1.30 (11H, N-(CH₂)_n); 0.86 (6H, R-CH₃)

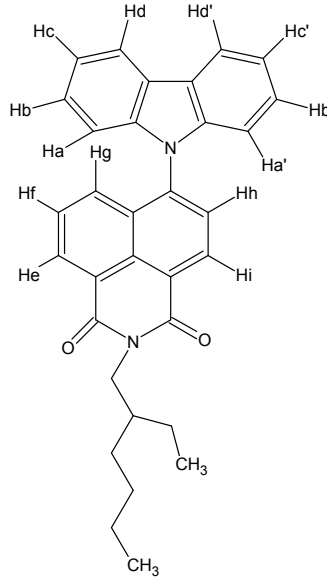


3.3.7. 6-(9-H-Karbazol-9-il)-2-(2-etilhekzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion'un (F5) Sentezi

6-Bromo-2-(2-etilhekzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion (0,55 g, 1,4 mmol) ve karbazol (0,47 g, 2,8 mmol) 100 mL' lik bir balonda 30 mL DMA içinde karıştırılarak, üzerine 0,7 g CuI, 1,53 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 kurutulan ürün saklama kabına saklandı (0.282 g, verim: %42).



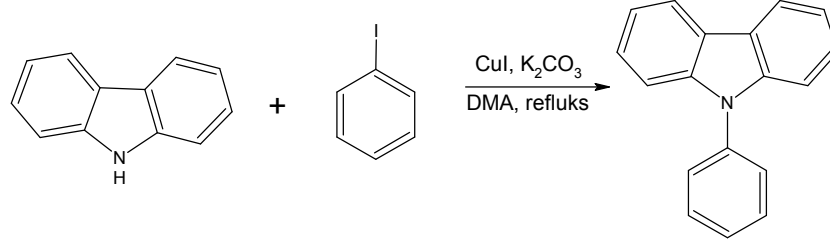
UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 241, 291, 333, 412 ; FT-IR (cm^{-1}): 3053, (C-H aromatik); 2956, 2924, 2854 (C-H alifatik); 1702, 1660 (C=O imit); 1588, 1491, 1449 (C=C aromatik) ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.80, (d, 1H, Ar-H_g) ; 8.67, (d, 1H, Ar-H_i); 8.61, (d, 1H, Ar-H_e); 8.21 (d, 2H, Ar-H_{dd}); 7.92 (d, 1H, Ar-H_h); 7.77 (m, 2H, Ar-H_{bb}); 7.61 (t, 1H, Ar-H_f); 7.35 (m, 4H, H_{cc}; H_{aa}); 4.34, 3.72, 1.80, 1.25, (11H, N-(CH₂)_n); 0.83 (6H, R-CH₃).



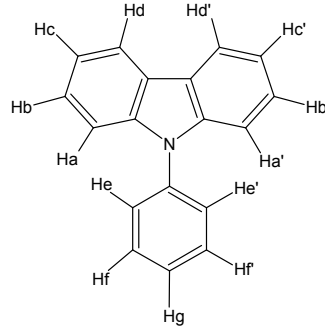
3.3.8. N-Fenilkarbazol standart bileşiminin (NFK) Sentezi

Karbazol (0,334 g, 2 mmol) 100 mL' lik bir balonda 10 mL DMA içinde karıştırılarak, üzerine 1,53 g K₂CO₃ ve faz transfer katalizörü olarak 0,02 g 18-Crown-6 eklendi ve inert argon atmosferi altında oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra ortama iyotbenzen (0,6 g, 3 mmol) ve 0,3 g CuI ilave edilerek 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 saklama kabına saklandı (0.2g, verim: %44).

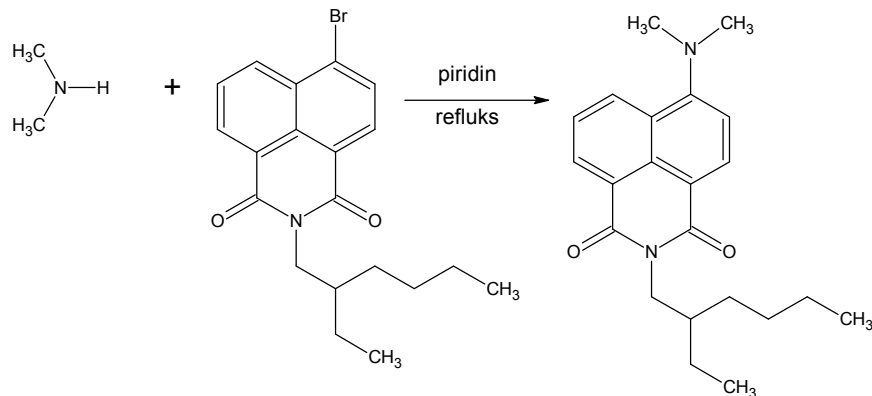


UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 248, 292, 332, FT-IR (cm^{-1}): 3056, (C-H aromatik); 1582, 1494, 1441 (C=C aromatik) 1H -NMR ($CHCl_3-d$, ppm): δ 8.11, (d, 2H, Ar- H_{dd}); 7.54, (t, 2H, Ar- H_{ff}); 7.77 (d, 2H, Ar- H_{ee}); 7.42, (t, 2H, Ar- H_{bb}); 7.36 (d, 2H, Ar- H_{aa}); 7.32 (t, 1H, Ar- H_g); 7.22 (t, 2H, Ar- H_{cc}).

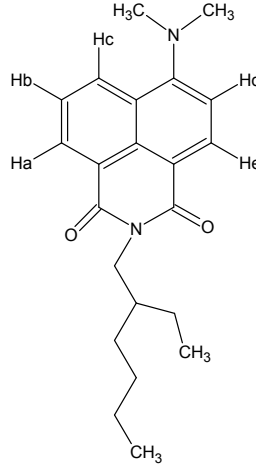


3.3.9. 6-(dimetilamino)-2-(2-etilhegzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion (NANI) Sentezi

N-N-dimetilamin (0,63 g, 14 mmol) ve F4 (0,55 g, 1,4 mmol) 25 mL' lik bir balonda 10 mL piridin içinde karıştırılarak, inert argon atmosferi altında 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda soğutulan karışım 100 ml asitli buzlu su içine dökülüp çöktürüldü. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılıp saklama kabına alındı (0.32 g, verim: %65).

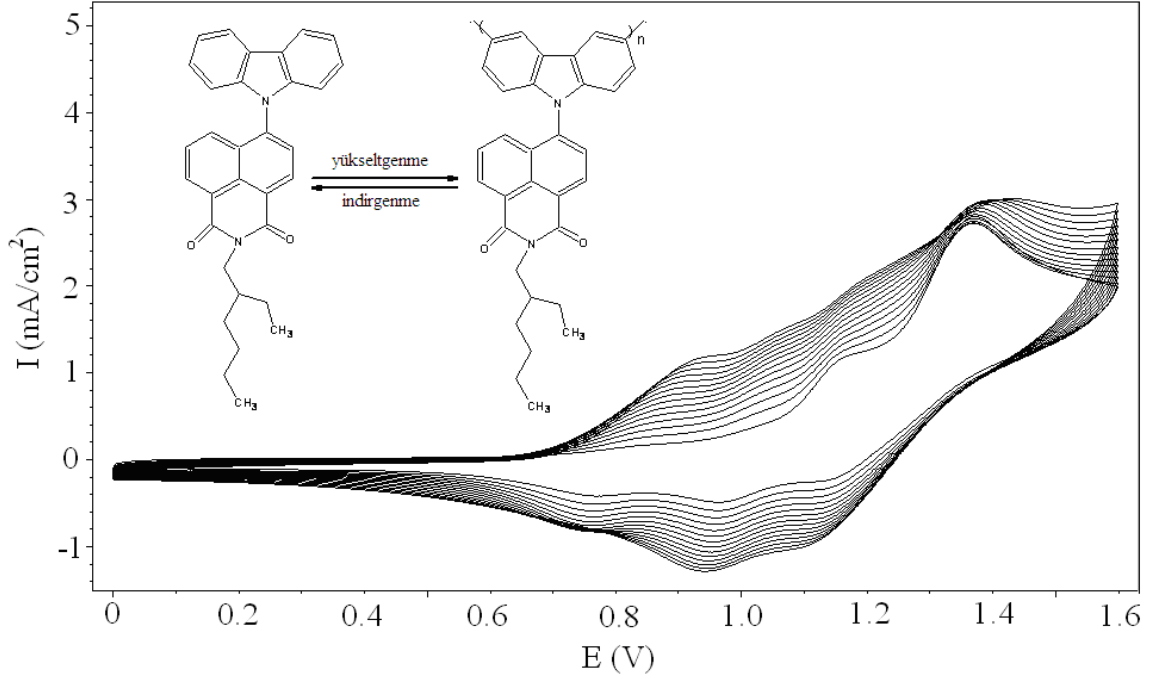


UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 265, 422 ; FT-IR (cm^{-1}): 3048, (C-H aromatik); 2951, 2926, 2860 (C-H alifatik); 1689, 1643 (C=O imit); 1592, 1516, 1458 (C=C aromatik) 1H -NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.62, (d, 1H, Ar-H_a) ; 8.57, (d, 1H, Ar-H_c); 8.49, (d, 1H, Ar-H_e); 7.70 (t, 1H, Ar-H_d); 7.28 (d, 1H, Ar-H_b); 4.09, 3.94 (3H, N-CH₂-CH); 3.08 (6H, N-(CH₃)₂) 1.84, 1.57, 1.36 (8H, N-(CH₂)_n); 0.91 (6H, R-CH₃)



3.3.10. F5 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

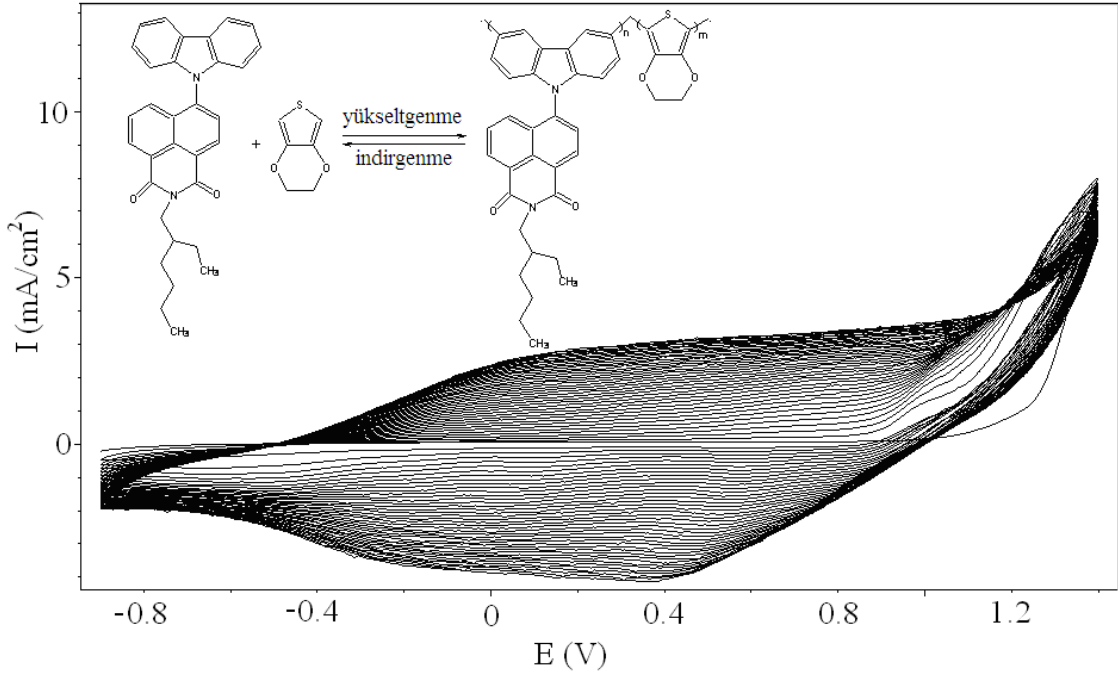
F5 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, $2,0 \times 10^{-3}$ M F5' in, 0,1 M NaClO₄-LiClO₄/CH₃CN-CH₂Cl₂ (3-1; v/v) elektrolit çözeltisi içerisinde, önce platin disk elektrot (0,02 cm²) ve sonra İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). 0 ile +1,6 V potansiyel aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda (potansiyodinamik metot) onset potansiyeli 0,70 V civarında olan, yeni yayvan tersinir pikler meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetlendiği gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH₃CN ile yıkayıp film yüzeyindeki kirlilikler temizlenmiştir.



Şekil 3.2. F5 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M NaClO₄-LiClO₄/CH₃CN:CH₂Cl₂ (3:1; v:v) 100 mV/s; 30 tarama)

3.3.11. F5-EDOT'un elektrokimyasal ko-polimerizasyonu

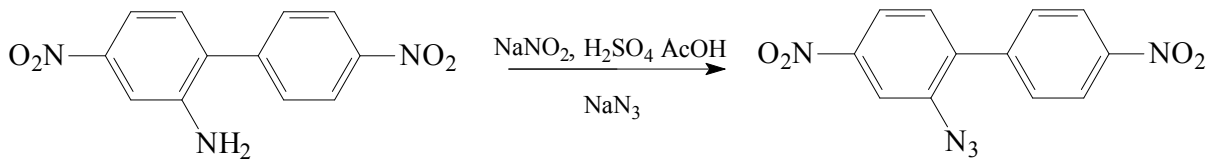
F5 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, $3,0 \times 10^{-3}$ M F5 ve 1×10^{-3} M EDOT'un CH₂Cl₂ içerisinde, 0,1 M TBAPF₆ elektrolit çözeltisi içerisinde, platin disk elektrot (0,02 cm²) ve İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). -0,9 V ile +1,4 V potansiyel aralığında yapılan ard arda tarama sonucunda (potansiyodinamik metot) yeni yayvan tersinir pikler meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetlendiği gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH₃CN ile yıkanıp film yüzeyindeki kirlilikler temizlenmiştir.



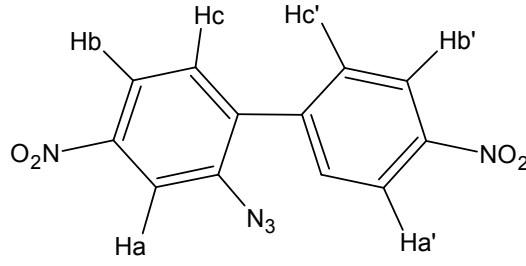
Şekil 3.3. F5-EDOT' un elektrokimyasal kopolimerizasyonu (F5-EDOT; 3:1-n:n; 0,1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂, 100 mV/s; 30 tarama)

3.3.12. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil' in Sentezi (F6)

2,5 g (0,01 mol) 4,4'-dinitrobifenil-2-amin, 50 mL asetik asit ve 10 mL H₂SO₄ karışımında çözüldü ve karışıma 1,33 g (19 mmol) NaNO₂ eklendi. Karışım 5-10 °C' de 2 saat karıştırıldıktan sonra ortama 1,25 g üre, 125 mL buzlu su ve 1,25 g aktif karbon eklendi. Karışım 20 dakika daha karıştırıldı ve buz banyosu içinde süzüldü. Süzüntüye, 1,25 g sodyum azidin 25 mL sudaki çözeltisi damla damla eklendi. Son çözelti 0°C' de 1 saat ve sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışım 125 mL NaHCO₃ çözeltisi ile nötralleştirildi ve etil asetat ile 3 kez ekstrakte edilerek, en son etanolden kristallendirilen sarı renkli ürün kurutularak saklandı (2g; Verim: %80).

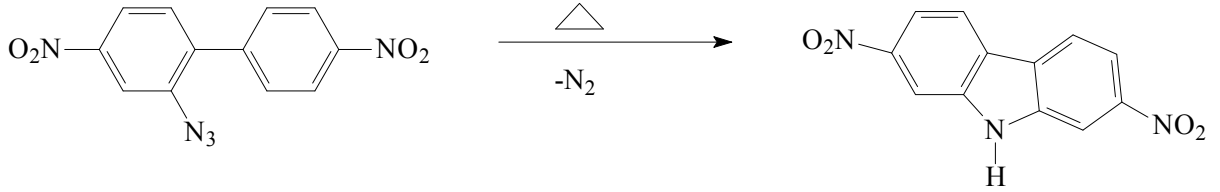


FT-IR (cm⁻¹): 3100, 3069, (C-H aromatik); 2129 (-N₃); 1594 (C=C aromatik); 1500, 1332 (-NO₂)¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 8.31, 8.29, (d, 2H, Ar-H_e,H_b) ; 8.15, (s, 1H, Ar-H_a); 8.11, (d, 1H, Ar-H_g); 7.82, 7.80 (d, 2H, Ar, H_c-H_d); 7.72 (d, 1H, Ar-H_f)

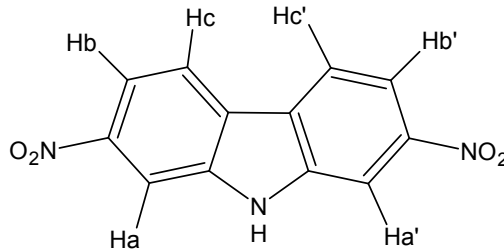


3.3.13. 2,7-dinitro-9H-karbazol' ün Sentezi (F7)

Bu sentez için öncelikle kullanılan kerosen, H₂SO₄ ile ekstrakte edilerek sarı renginin aside geçmesi sağlandı ve renksiz hale gelen kerosen kaynayınca kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. Ardından 2-azido-4,4'-dinitrobifenil (1,5 g, 5 mmol) kerosen içine yavaş yavaş eklenerek 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda soğutulduktan sonra çöken açık kahverengi ürün önce petrol eteri ve sonra da etanolden kristallendirildi (0,8 g; Verim: %62).



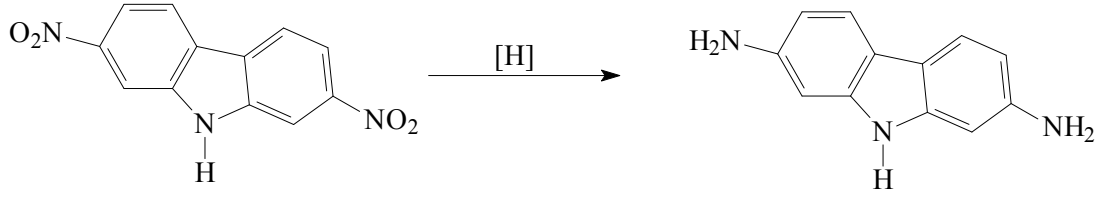
FT-IR (cm⁻¹): 3338 (N-H); 3106, 3022 (C-H aromatik); 1580 (C=C aromatik); 1514, 1340 (-NO₂). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 12.06, (s, 1H, N-H) ; 8.31 (d, 2H, Ar-H_{bb'}); 8.29 (s, 2H, H_{cc'}); 7.95, (d, 2H, Ar-H_{aa'}).



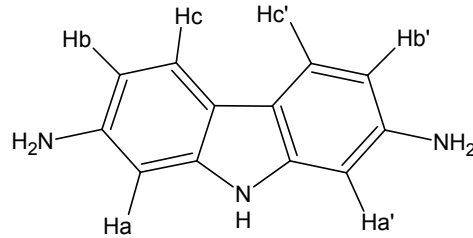
3.3.14. 2,7, diamino-9H-karbazol' ün Sentezi (F8)

2,7-dinitro-9H-karbazol (0,6 g, 2,3 mmol) 100 mL etanol içinde çözülerek inert Ar atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynamaya başlayınca katalizör olarak 0,02 g Pd/C eklendi ve bir damlatma hunisi yardımıyla ortama damla damla hidrazin hidrat

ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca devam etti. Sonra balon oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çöken beyaz renkli ürün kurutulularak saklandı (0,4 g; Verim: %88).

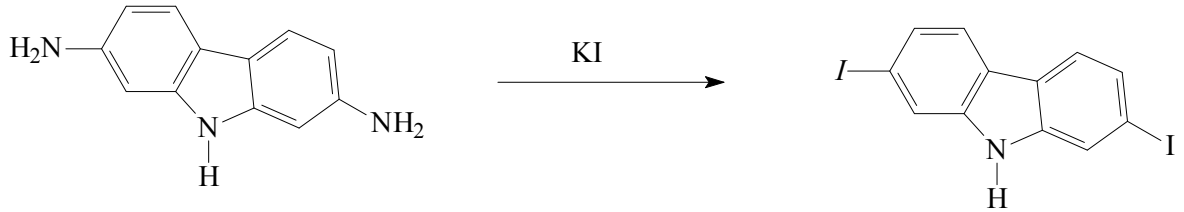


FT-IR (cm^{-1}): 3384, 3307, 3201 (N-H, $-\text{NH}_2$), 3036(C-H aromatik); 1615 (N-H eğilme); 1576, 1507, 1464 (C=C aromatik), $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 10.26, (s, 1H, N-H) ; 7.44 (d, 2H, Ar- H_{cc}); 6.50 (d, 2H, Ar- H_{aa}); 6.36, (dd, 2H, Ar- H_{bb}); 4.88, (br, 4H, Ar- NH_2).

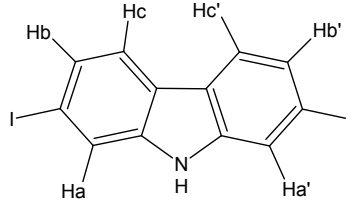


3.3.15. 2,7-diiyodo -9H-karbazol' ün Sentezi (F9)

3M 100 mL HCl çözeltisi içine 0,35 g (1,78 mmol) 2,7-diaminokarbazol koyularak, 0°C ' de karıştırıldı. Sonra ortama NaNO_2 ' in (0,26 g, 3,75 mmol) 5 mL su içindeki çözeltisi eklendi. Karışım 0°C ' de 2 saat boyunca karıştırıldı ve ardından 50 mL su içinde hazırlanmış KI (1,18 g, 7,10 mmol) çözeltisi ortama yavaş yavaş eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca devam etti. Daha sonra elde edilen çökelek süzüldü ve NaHCO_3 çözeltisi ile yıkanarak, elde edilen kahverengi ürün kurutuldu (0,44 g; Verim: %60).

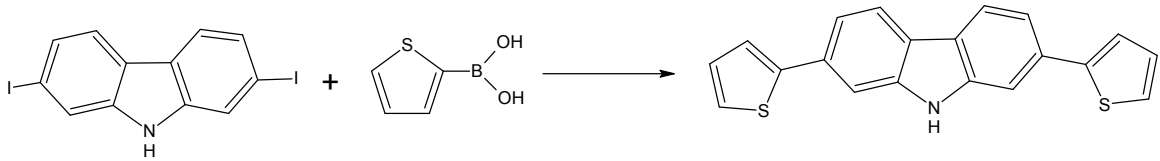


FT-IR (cm^{-1}): 3392 (-NH); 3063, (C-H aromatik); 1590, 1472(C=C aromatik), $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 11.24, (s, 1H, N-H) ; 8.09 (s, 2H, Ar- H_{aa}); 7.45 (d, 4H, Ar- H_{cc} , Ar- H_{bb}).

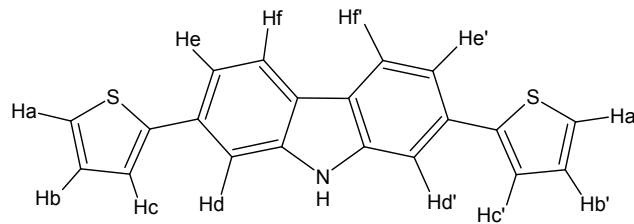


3.3.16. 2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol' ün Sentezi (F10)

Öncelikle 2,7-diiyodo-9H-karbazol (0,4 g, 0,95 mmol) 20 mL asetik anhidrit içinde çözüldü ve 0,15 mL bor triflorür dietil eterat (BF₃-Et₂O) damlatılarak karbazolün N-H bağının korunması sağlandı. Sonra, korunmuş olan 2,7-diiyodo-9H-karbazol (0,44 g, 1 mmol) bir balon içine alınarak, 2-tiyofenboronik asit (0,27 g, 2 mmol) ve 20 mL THF ile birlikte inert ortamda ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan 3M Na₂CO₃ çözeltisinden 9 mL alınarak reaksiyon karışımına eklendi. Ardından 0,02 g Pd(PPh₃)₄ eklenen karışım 24 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım önce soğuk su içine döküldü ve üzerine 3 mL HCl damlatılarak çöktürüldü. Son aşamada -NH üzerindeki korumayı kaldırmak için, 50 ml DMSO, 10 ml THF ve 10 g KOH' den oluşan karışım içine konulan ara ürün 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda soğutulan ürün 200 mL 0,1 M buzlu HCl çözeltisi içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı ürün kurutularak saklandı (0,2 g, Verim: %70).

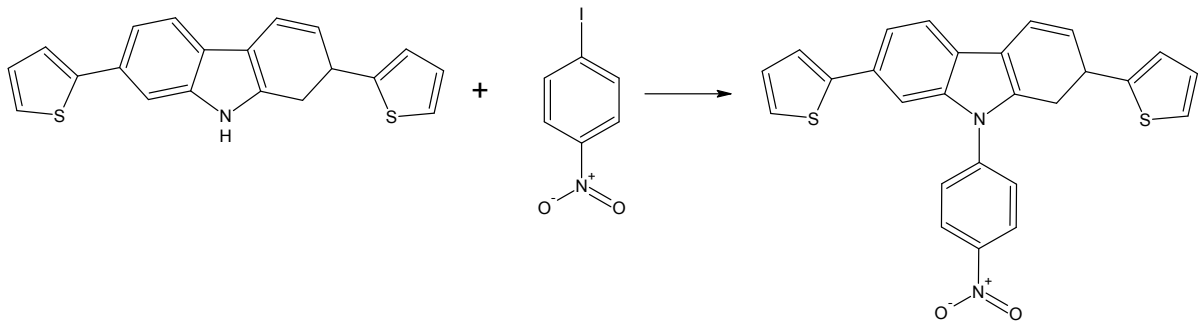


FT-IR (cm⁻¹): 3397 (-NH); 3063, (C-H aromatik); 1605, (C=C aromatik), 685 (tiyofen C-H) (CHCl₃-d, ppm): δ 11.96, (s, 1H, N-H) ; 7.94 (d, 2H, Ar-H_{ff}); 7.62 (dd, 2H, Ar-H_{bb}); 7.55, (s, 2H, Ar-H_{dd}); 7.39, (d, 2H, Ar-H_{aa}); 7.14, (d, 4H, Ar-H_{ff}, Ar-H_{cc}).

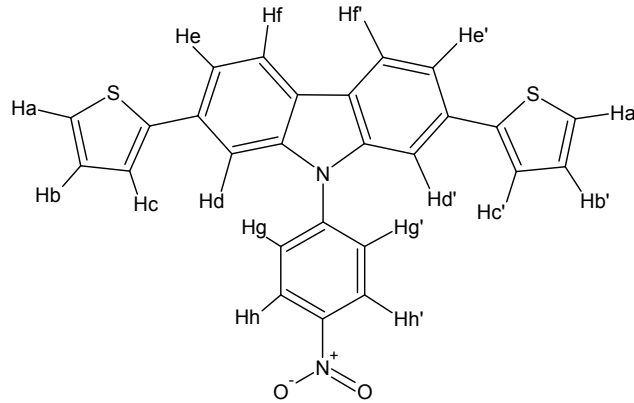


3.3.17. 9-(4-nitrofenil)-2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol' ün Sentezi (F11)

2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol (0,18 g, 0,54 mmol), K_2CO_3 (0,15 g, 1,0 mmol) ve 4-iyodonitrobenzen (0,135 g, 0,54 mmol) 100 mL balon içine konularak üzerine 30 mL nitrobenzen ve 0,05 g Cu tozu eklendi. Reaksiyon karışımı inert ortamda 48 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına soğutulan karışım, önce bir miktar selit dökülmüş sinterli huniden süzüldü. Kalan süzüntünün yüksek vakumda destillenmesi ile nitrobenzen uçurularak ham ürün elde edildi. Elde edilen ürün kloroform-hegzan (1/3; v/v) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı ve koyu sarı ürün elde edildi (0,1 g; Verim: %41).

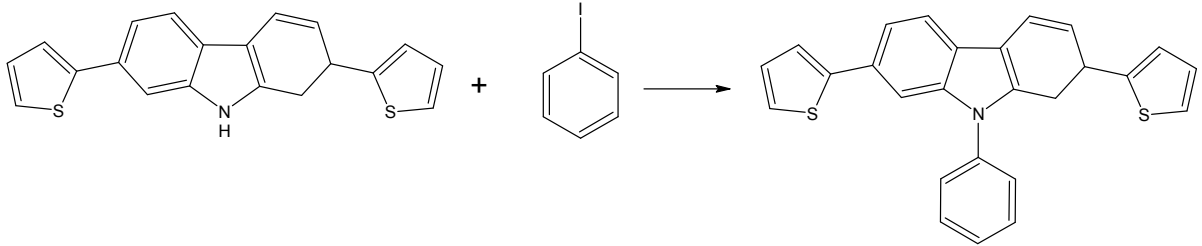


FT-IR (cm^{-1}): 3093, 3068, ($C-H$ aromatik); 1594 ($C=C$ aromatik); 1522, 1340 ($-NO_2$), ($CHCl_3-d$, ppm): δ 8.18, (d, 2H, $H_{hh'}$); 7.89 (d, 2H, $Ar-H_{ee'}$); 7.57 (d, 2H, $Ar-H_{cc'}$); 7.37, (d, 2H, $Ar-H_{gg'}$); 7.35, (d, 2H, $Ar-H_{aa'}$); 7.28, (d, 2H, $Ar-H_{ff'}$); 7.22, (s, 2H, $Ar-H_{dd'}$); 7.13, (d, 2H, $Ar-H_{bb'}$).

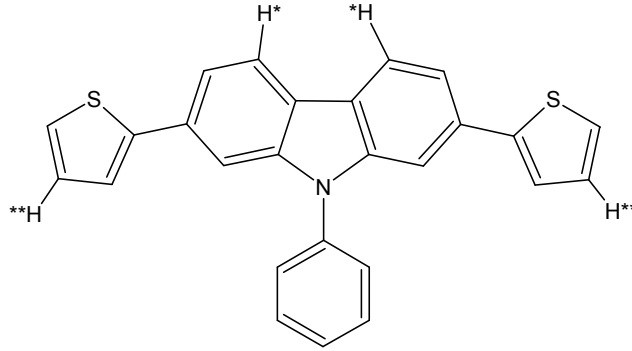
**3.3.18. 9-Fenil-2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol' ün Sentezi (TKT)**

2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol (0,09 g, 0,27 mmol), K_2CO_3 (0,075 g, 0,05 mmol) ve iyodobenzen (0,2 g, 0,49 mmol) 100 mL balon içine konularak üzerine 20 mL nitrobenzen ve 0,05 g Cu tozu eklendi. Reaksiyon karışımı inert ortamda 48 saat boyunca kaynatılarak

karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına soğutulan karışım, önce bir miktar selit dökülmüş sinterli huniden süzüldü. Kalan süzüntünün yüksek vakumda destillenmesi ile nitrobenzen uçurularak ham ürün elde edildi. Elde edilen ürün kloroform-hegzan (1/2; v/v) karışımında kristallendirilerek sarı renkli olarak elde edildi (0,08 g; Verim: %70).

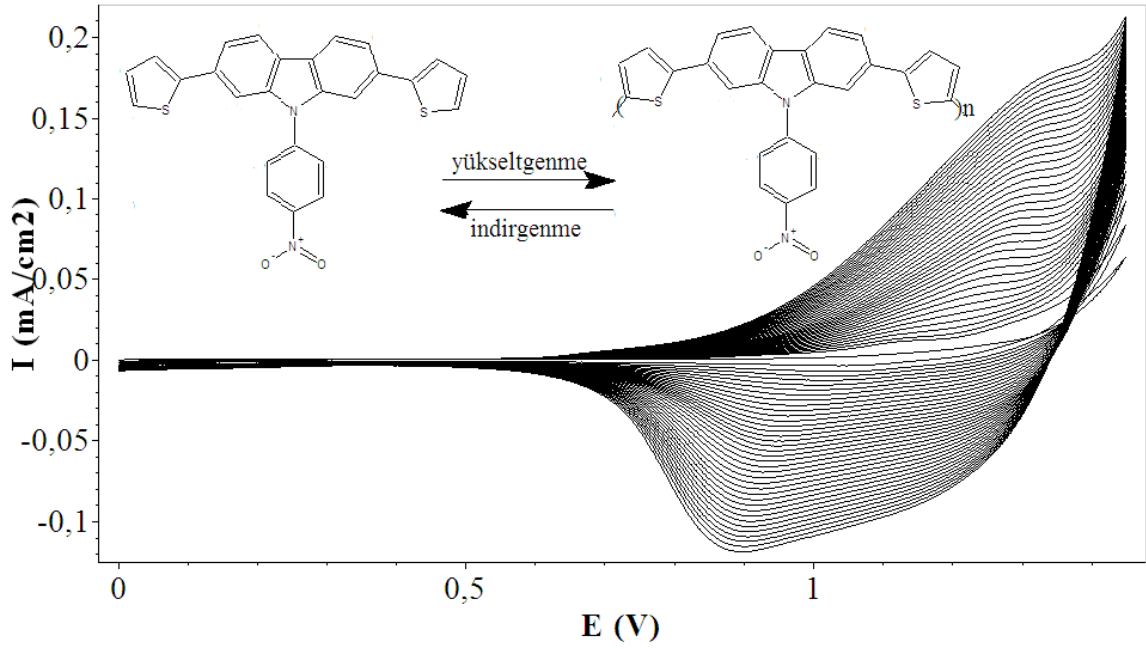


FT-IR (cm^{-1}): 3088, 3045, (C-H aromatik); 1592, 1450 (C=C aromatik); ($\text{CHCl}_3\text{-d}$, ppm): δ 7.98, (d, 2H, H*) ; 7.52-6.87 (m, 13H, Ar-H); 6.77 (d, 2H, Ar-H**).



3.3.19. F11 molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

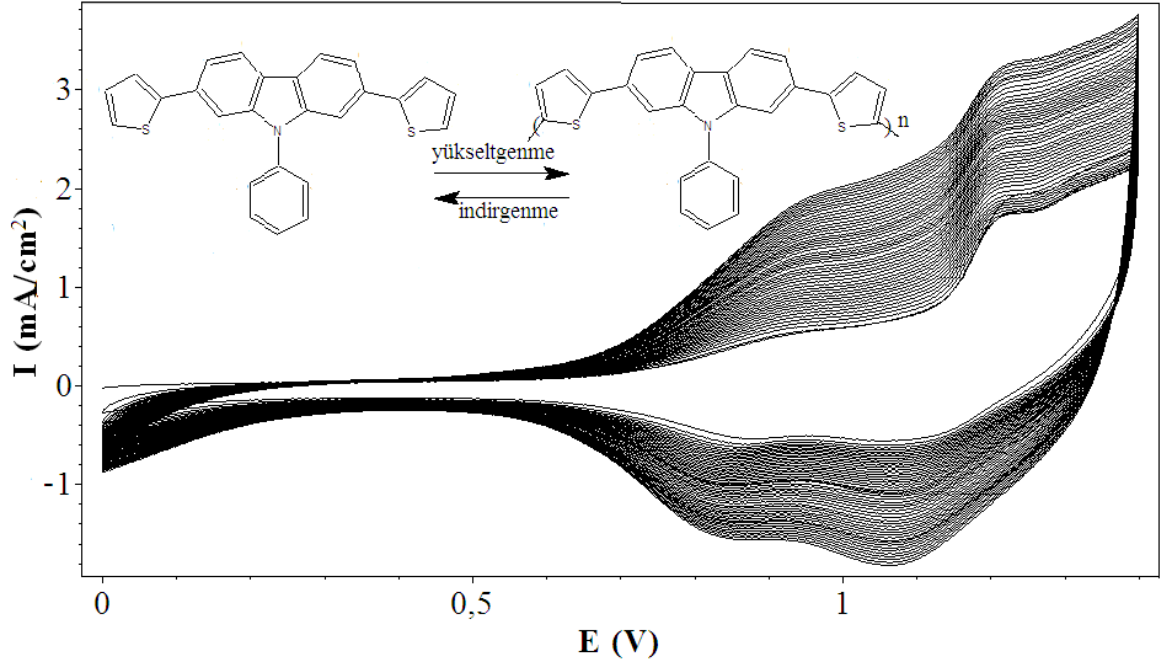
F11 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, $2,0 \times 10^{-3}$ M F11'in, 0,1 M TBAPF₆/ CH₂Cl₂ elektrolit çözeltisi içerisinde, önce platin disk elektrot (0,02 cm²) ve sonra İTO/cam yüzeyinde (1 cm²), 0 - 1,45 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik metot ile polimerleştirilmiştir (Şekil 3.4). Polimerizasyon sırasında 0,89 V ve 1,41 V'da ($E_{p,1/2}^{\text{yük}} = 1,15$ V) tersinir yeni bir pik meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH₃CN ile yıkandıktan sonra, ultrasonik banyo yardımıyla kısmen de olsa CH₂Cl₂ içerisine alınmıştır. Elde edilen çözelti, polimerin çözelti fazındaki UV-Vis absorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır.



Şekil 3.4. F11 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂; 100 mV/s; 40 tarama)

3.3.20. TKT standart molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu

TKT standart molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu, F11 ile aynı ortam şartlarında ve 0 ile +1,4 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Polimerizasyon sırasında 0,85 V ve 0,95 V'da ($E_{p,1/2}^{yük1} = 0,90$ V) ve 1,08 V ve 1,22 V'da ($E_{p,1/2}^{yük2} = 1,15$ V)'da iki adet tersinir pik meydana gelmiş ve tarama sayısının artmasıyla piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. İTO/Cam yüzeyindeki polimer film CH₃CN ile yıkandıktan sonra, ultrasonik banyo yardımıyla kısmen de olsa CH₂Cl₂ içerisine alınmıştır. Elde edilen çözelti polimerin çözelti fazında UV-Vis absorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır.



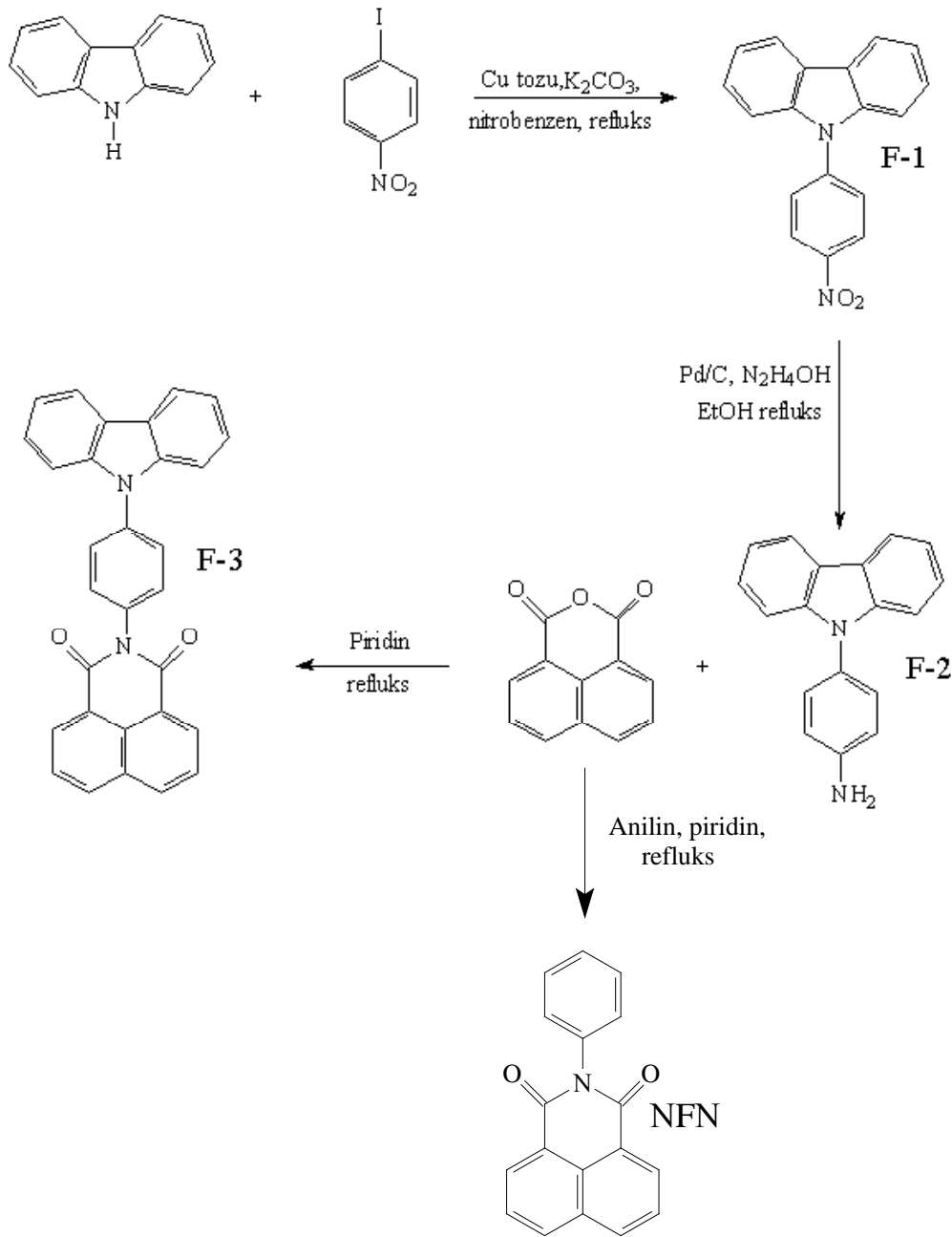
Şekil 3.5. TKT monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (0,1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂; 100 mV/s; 40 tarama)

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

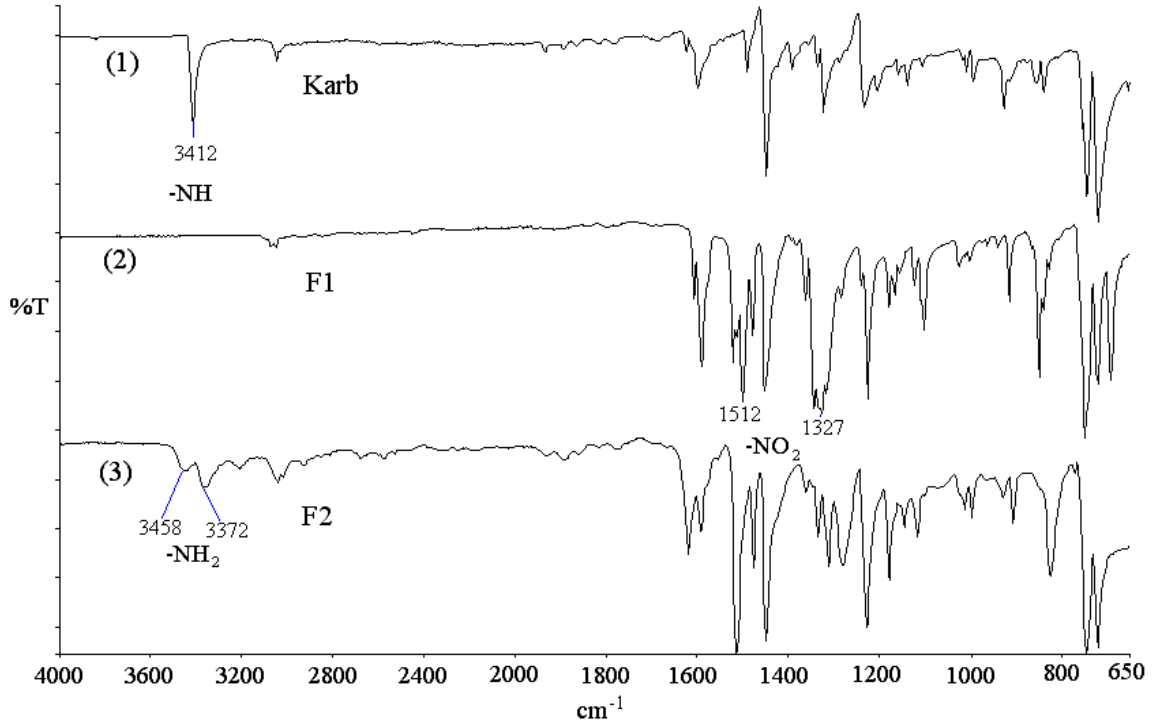
4.1. [4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion sentezi (F3) molekülünün yapısal karakterizasyonu

F3 monomerinin, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonda standart bileşik olarak kullanılan N-fenilnaftalimit (NFN) bileşiğinin sentezi, aşağıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir.



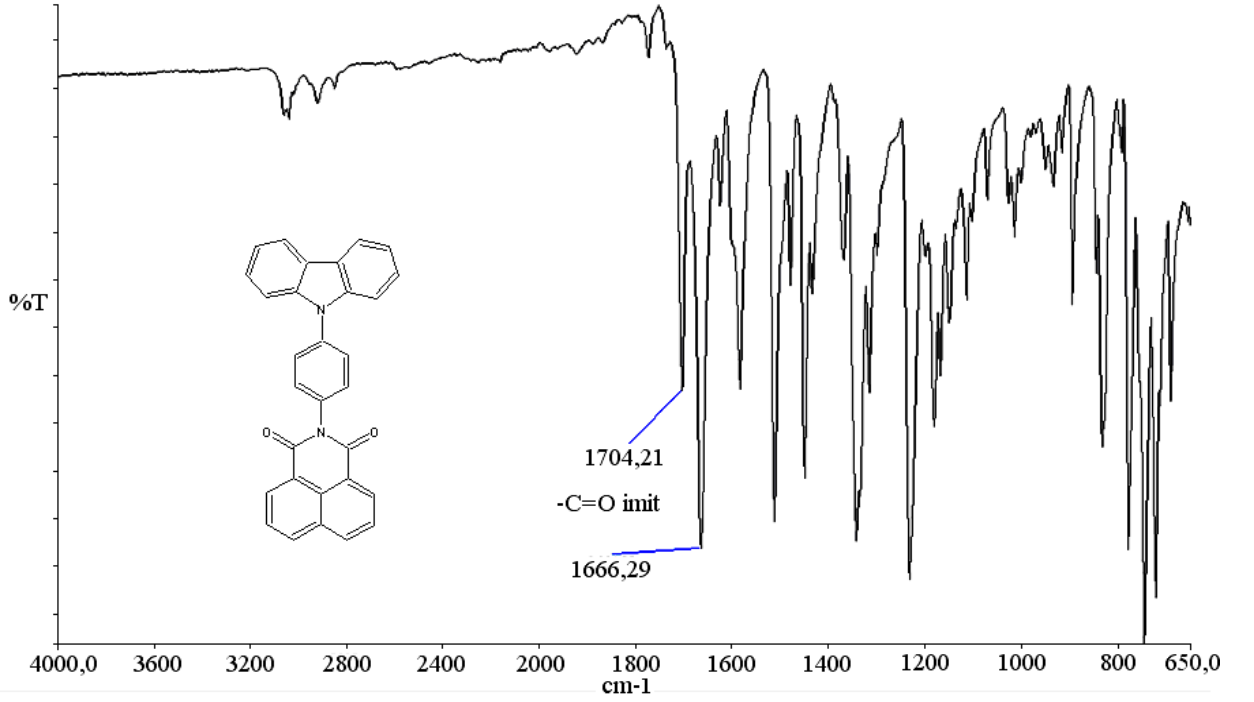
(4.1)

Sentezlenen çıkış bileşikleri ve elde edilen ürünün FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.1 ve 4.2), F-1 bileşiğinin oluşmasıyla, karbazol bileşiğine ait –NH gerilme titreşiminin tamamen kaybolduğu ve oluşan yeni moleküldeki –NO₂ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1512 ve 1327 cm⁻¹ de olduğu gözlenmiştir. Söz konusu bileşiğin indirgeme ürünü olan F-2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda oluşan –NH₂ grubuna ait karakteristik gerilme titreşimleri ise 3458 ve 3372 cm⁻¹ de gözlenmektedir.



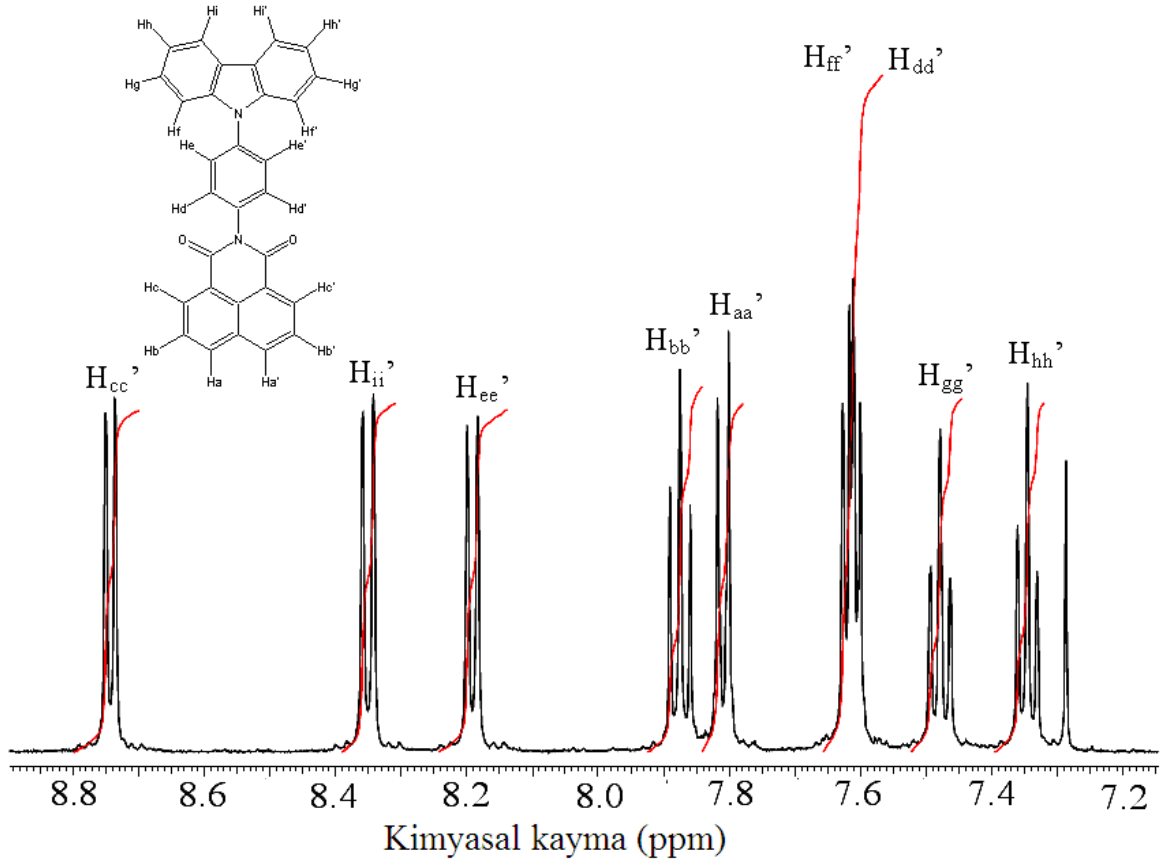
Şekil 4.1. F3 molekülünün çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumları

Sonuç ürünü, F3'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.2), bu bileşiğin oluştuğuna dair en karakteristik pikler, imit halkasına ait olan 1704 ve 1666 cm⁻¹ de gözlenen piklerdir. Ayrıca amin grubunun imit grubuna dönüşmesi sonucunda amin grubuna ait 3458 ve 3372 cm⁻¹' deki karakteristik ikili pik kaybolmuştur.



Şekil 4.2. F3 molekülünün FT-IR spektrumu

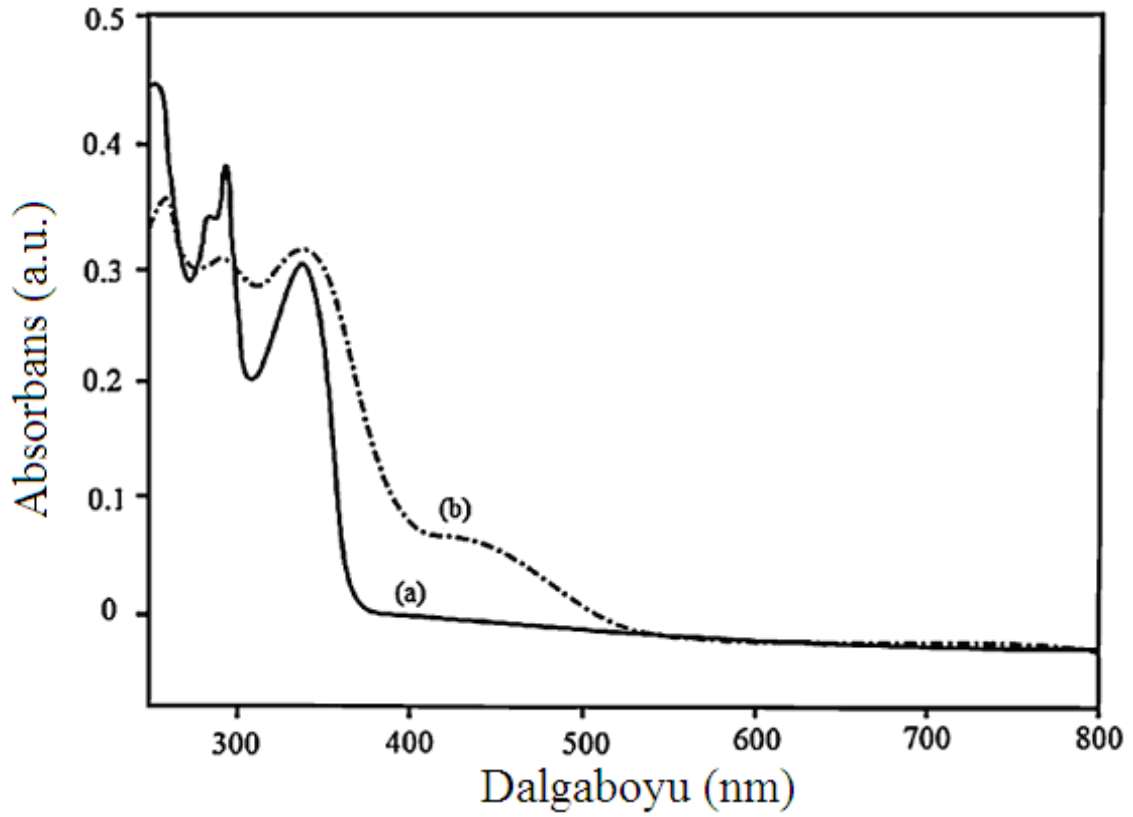
Reaksiyonların takibi için FT-IR tekniği yeterli olsa da sentezlenen tüm moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında ¹H-NMR spektrum verilerinden yararlanılmıştır. Çıkış bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları EK-1’de verilmiştir. F3 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.3) fenil köprüsüne ait 8,18 ve 7,61 ppm’ de gelen iki dublet pik, reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin en büyük kanıtıdır. Ayrıca karbazol ve naftalimit yapılarına ait diğer hidrojen pikleri de beklendikleri ppm değerlerinde gözlenmiştir.



Şekil 4.3. F3 molekülünün ¹H-NMR spektrumu

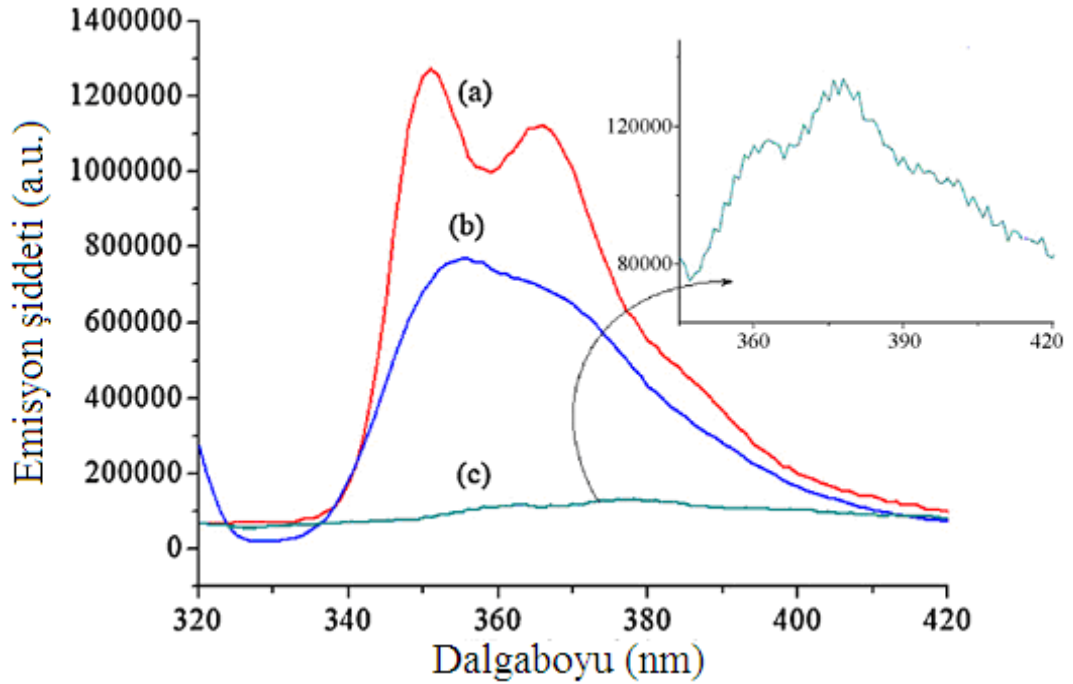
4.2. F3 monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu

Sentezlenen F3 monomeri ve elektrokimyasal polimerizasyon ürünü poli-F3'e ait UV-Vis spektrumları CH₂Cl₂ içinde alınmıştır (Şekil 4.4). F3 monomerine ait spektruma bakıldığında, karbazol ve naftalimit birimlerine ait 296 ve 345 nm' deki iki ana absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Poli-F3'e ait spektruma bakıldığında ise polimer zincirindeki π - π konjugasyonu nedeniyle yaklaşık 435 nm' de yeni bir absorpsiyon bandı oluşmuştur. Aynı ölçüm İTO/cam yüzeyindeki polimer filmi için tekrarlandığında, elde edilen bantların, CH₂Cl₂ içindeki polimere ait bantlara göre daha yayvan olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise katı halde π - π etkileşiminin daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. F3 ve poli-F3'den elde edilen absorpsiyon bantlarından hesaplanan optik bant boşluğu değerleri sırasıyla 3,40 ve 2,44 eV olarak hesaplanmıştır.



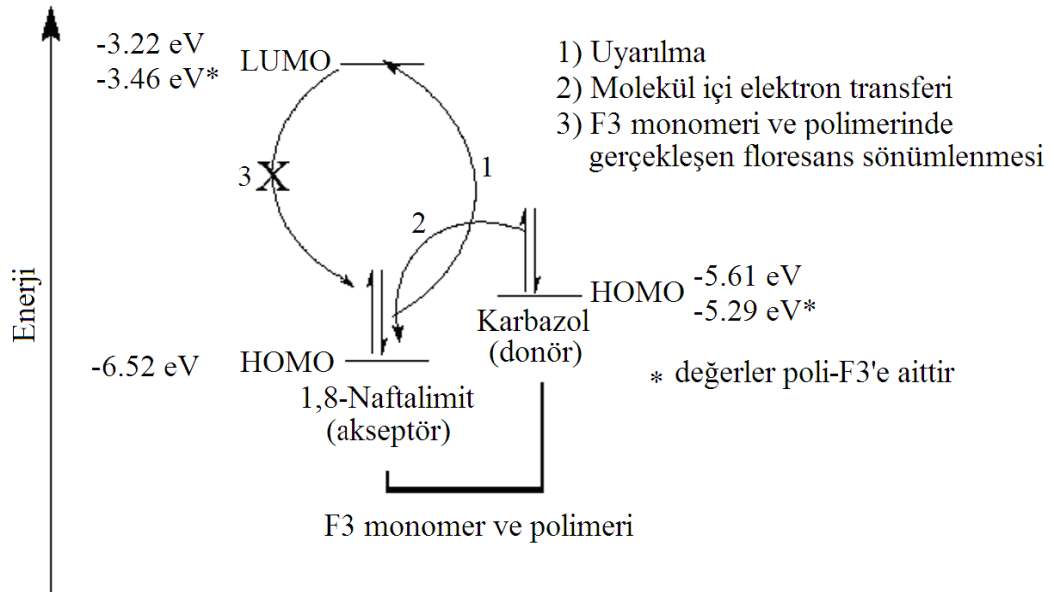
Şekil 4.4. F3 (a) ve poli-F3'ün (b) CH₂Cl₂ içerisinde alınmış UV-Vis absorsiyon spektrumları

Şekil 4.5'de F-3, poli-F3 ve referans olarak sentezlenen N-fenilnaftalimit (NFN) bileşiğine ait floresans spektrumu görülmektedir. F3'e ait en düşük enerjili absorpsiyon bandı, referans bileşik NFN ile aynıdır. Bu da bize temel durumda karbazol-donör ve 1,8-naftalimit-akseptör birimleri arasında molekül içi ya da moleküller arası bir etkileşim olmadığını kanıtlamaktadır. NFN referans bileşiği, 345 nm' den uyarıldığında, floresans spektrumunda iki emisyon bandı $\lambda_{\text{mak}}=351$ ve 367 nm' de gözlenmiştir. F3 monomerinin emisyon şiddeti, NFN referans bileşiği ile kıyaslandığında daha zayıftır. Ayrıca, polimerizasyon ile oluşan ana zincirdeki poli-konjuge bağ düzeni ile donör karakter artmaktadır. Poli-F3, 345 nm'den uyarıldığında polimere ait emisyon bandının şiddetinin oldukça zayıfladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.5. NFN (a), F3 (b) ve poli-F3 (c) moleküllerine ait CH₂Cl₂ içerisinde alınmış floresans spektrumları (eşit konsantrasyonda)

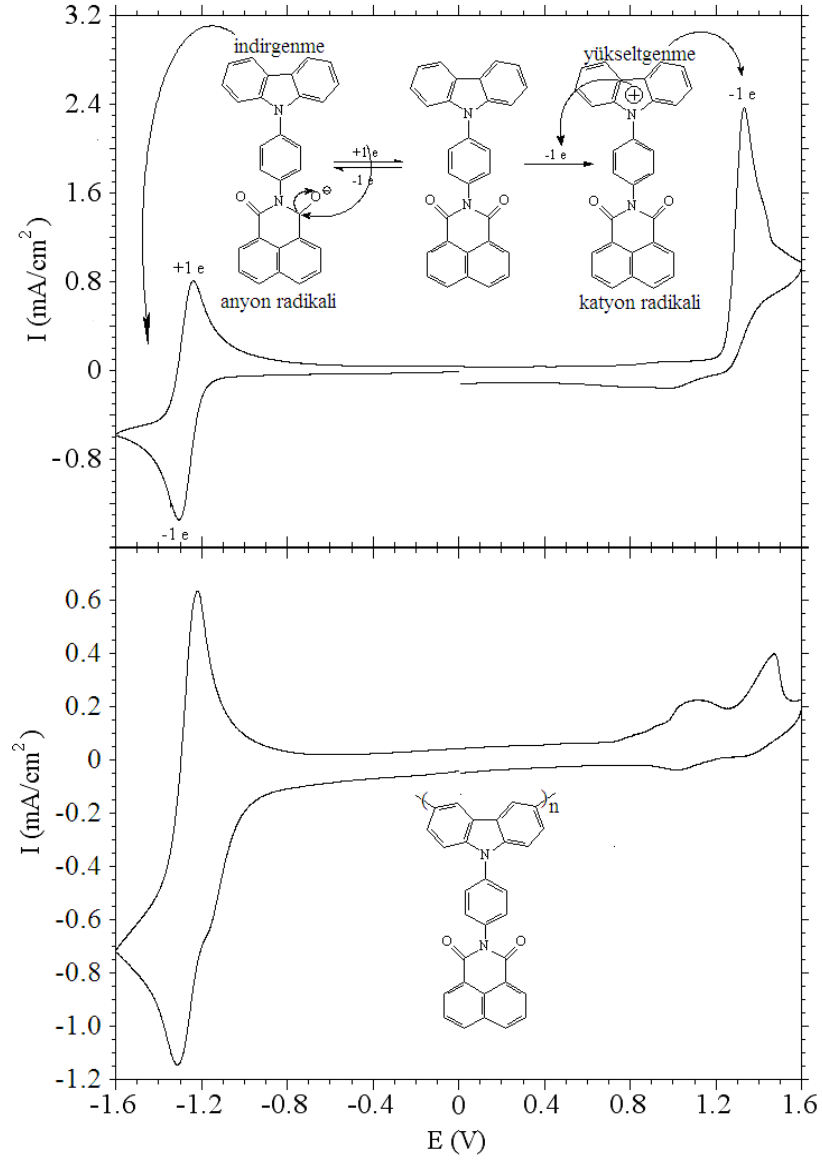
Elde edilen sonuçlar bize, karbazol-donör ve 1,8-naftalimit-akseptör arasında foto-etkili elektron transferinin gerçekleştiğini ve bunun sonucu olarak da fotoluminesans sönümlenmesinin meydana geldiğini göstermektedir. Meydana gelen elektron transfer mekanizması Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. F3 ve poli-F3'de donör-akseptör birimleri arasında gözlenen elektron transfer mekanizması

4.3. F3 monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

F3 ve poli-F3 moleküllerinin döngüsel voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.7), katodik bölgede 1,8-naftalimit halkasındaki karbonil gruplarına ait tersinir indirgenme pikleri $E_{p,a} = -1,31$ V ve $E_{p,c} = -1,25$ V' da ($E_{m,1/2}^{ind} = -1,28$ V) gözlenmiştir. Anodik bölgeye bakıldığında 1,33 V'da tersinmez olarak gözlenen pik F3 molekülündeki elektro-donör karakter gösteren karbazol grubuna aittir. Polimerizasyon sonucunda, karbazol ana zincirin birbirine bağlanarak konjugasyonun 1,1 V civarında yayvanlaşmış olarak gözlenmektedir. Elde edilen voltamogramlar ve yükseltgenme indirgenme mekanizması Şekil 4.7' de görülmektedir.

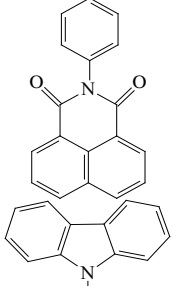
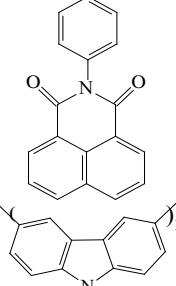
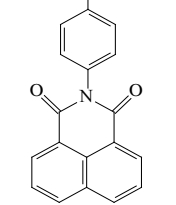


Şekil 4.7. F3 ve poli-F3'ün döngüsel voltamogramları (0,1 M TBAPF₆/CH₃CN;100 mV/s, vs. Ag/AgCl)

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fatma BAYCAN KOYUNCU

Elde edilen bilgiler ışığında, F3 ve poli-F3' ün elektrokimyasal HOMO-LUMO band boşluğu değerleri sırasıyla 2,39 ve 1,83 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Polimerizasyon sonucunda band boşluğunun düşmesi ana zincirde meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden ve karbazol-donör grup ile naftalimit akseptör grubun etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

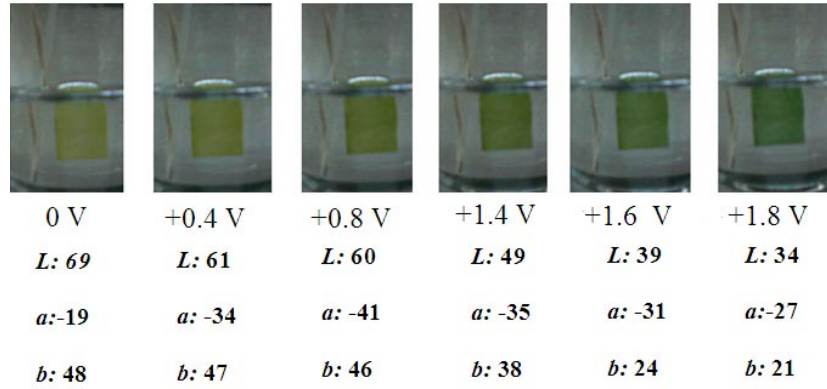
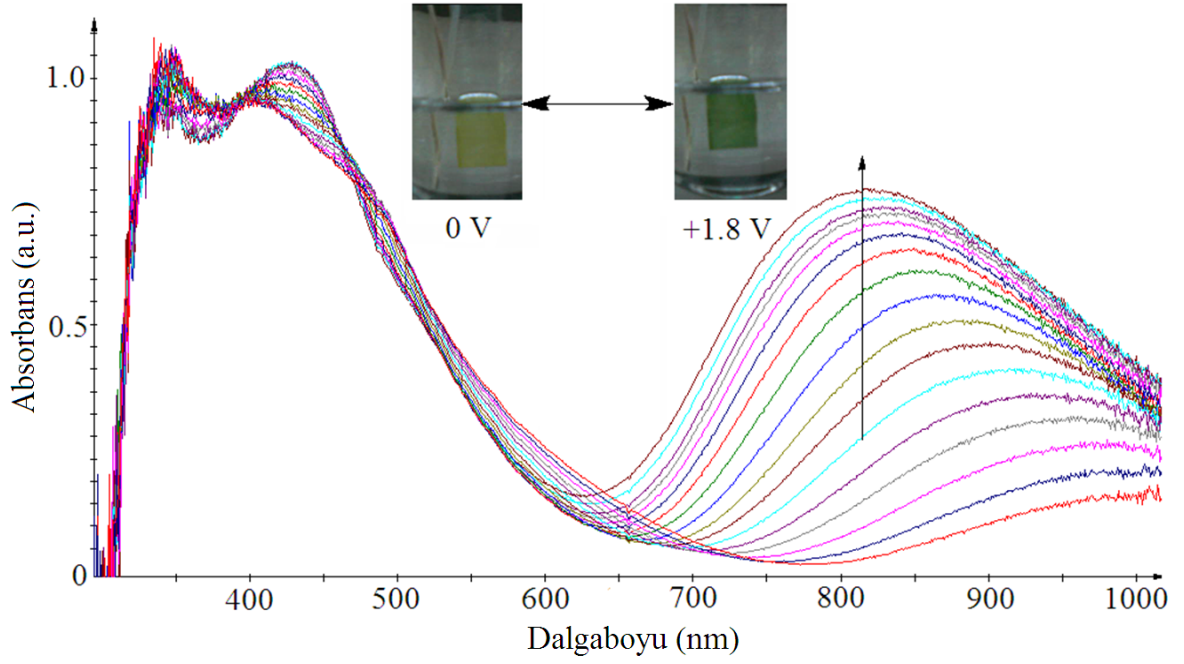
Çizelge 4.1. F3 ve poli-F3'ün elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.

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)	Karbazol (Halka)				
	-1,32 ve -1,38 <i>tersinir</i>	-	-6,52 ^a	-3,13	-	3,39
	-1,25 ve -1,31 <i>tersinir</i>	1,33	-5,61	-3,22	2,39	3,40
	-1,21 ve -1,31 <i>tersinir</i>	1,02 ve 1,10 <i>yarı-tersinir</i>	-5,29	-3,46	1,83	2,44

^a NFN'nin optik band boşluğundan LUMO enerjisi çıkartılarak hesaplanmıştır.

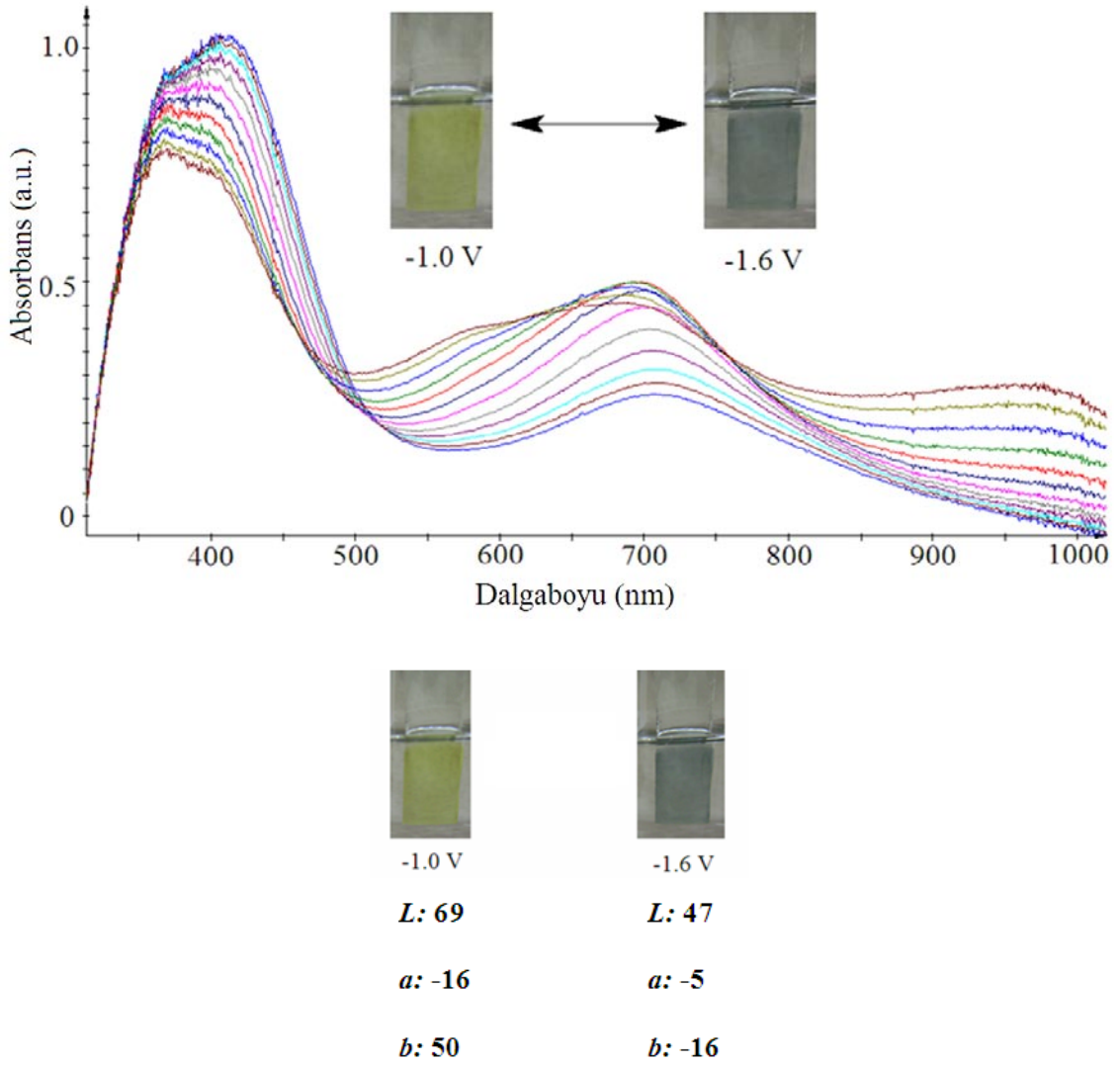
4.4. İTO/Cam yüzeyine kaplanan poli-F3'ün spektroeletrokimyasal karakterizasyonu

F3 monomeri, 0 ile +1,4 V aralığında potansiyodinamik metot ile İTO/Cam yüzeyinde film olarak polimerleştirildikten sonra, elde edilen filme uygulanan 0- +1,8 V pozitif potansiyel sonucunda 1,8-Naftalimit grubuna ait değerlik bandı-iletkenlik bandı (π - π^*) geçişine ait absorpsan değerleri (320 nm ve 402 nm) çok fazla değişmemiştir. Bunun yanında, polimer ana zincirindeki poli-karbazolün yükseltgenmesine bağlı olarak, 825 nm' de yeni band oluşumu gözlenmiş ve uygulanan potansiyelin artışına bağlı olarak bu bandın şiddeti artmıştır. Polimer zincirinde meydana gelen polaronik (radikal katyon) ve bipolaronik yapıya bağlı olarak, nötral basamakta mavi bölgeyi absorplayan (<600 nm) bandın uygulanan potansiyel ile değişmemesi ve polimer ana zincirinde karbazolün yükseltgenmesine bağlı olarak kırmızı bölgede (>700 nm) yeni band oluşumu ve şiddetinin artması sonucunda, polimer filminin rengi ilgili redoks davranışı ile açık yeşilden koyu yeşile kadar yeşilin birçok tonunu göstererek değişime uğramıştır (Şekil 4.8.).



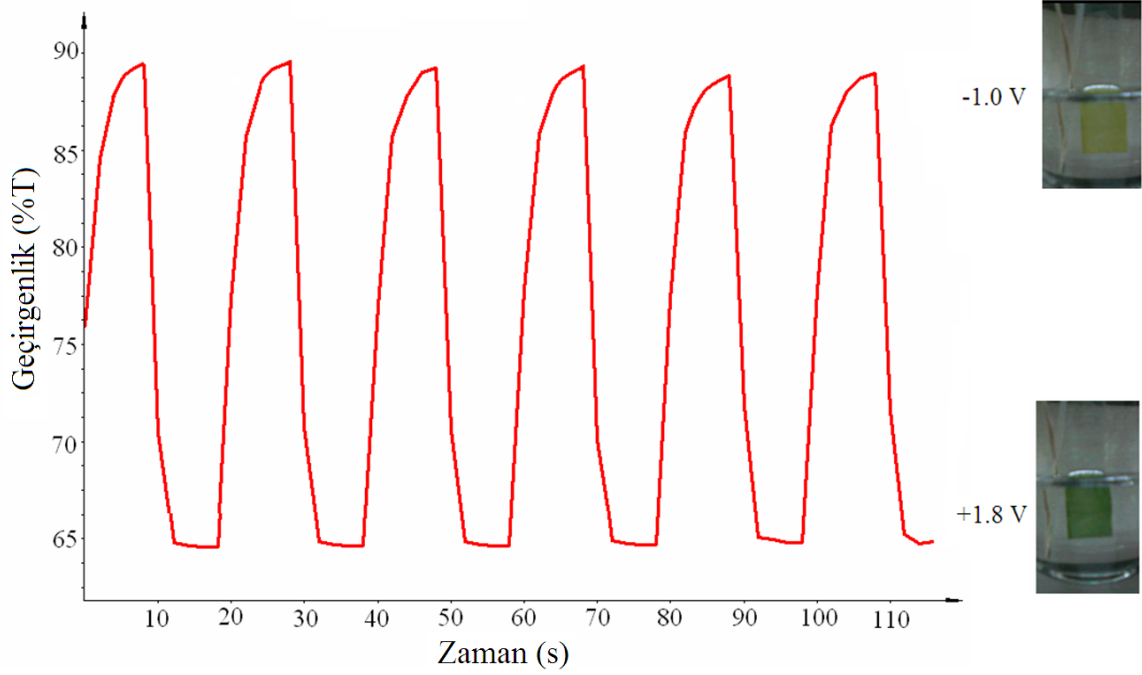
Şekil 4.8. poli-F3 filmin 0 ile +1,8V aralığındaki spektroeletkimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri

F3 polimer filmi uygulanan negatif potansiyel (-1,0 V - -1,6 V) ile naftalimit grubunun tersinir ve kararlı bir şekilde indirgenmesi sonucunda ilgili gruba ait 402 nm bandının şiddetinin azalarak mavi bölgeye kaydığı ve aynı zamanda 712 nm’ de yeni bir zayıf band oluştuğu gözlenmektedir. İlgili spektral değişimlere bağlı olarak polimer filmin renginin açık yeşilden maviye döndüğü gözlenmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Poli-F3 filmin -1 ile -1,6 V aralığındaki spektro-elektrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri

Poli-F3 filminin optik geçirgenlik ($\% \Delta T$) ölçümü, nötral ve yükseltgenmiş basamaklar arasındaki $\%T$ farkları ölçülerek bulunmuştur. -1,0 V ve 1,8 V aralığında 825 nm' deki geçirgenlik değişimi $\%25$ olarak gözlenmiş, bunun yanında yükseltgenme cevap zamanı 3,2 s ve indirgenme cevap zamanı 5 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.10). Polimer filme ard arda yapılan 2000 tarama sonucunda filmin $\%82,7'$ si aktivitesini korumuştur. Son olarak renklenme etkinliği $218 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.

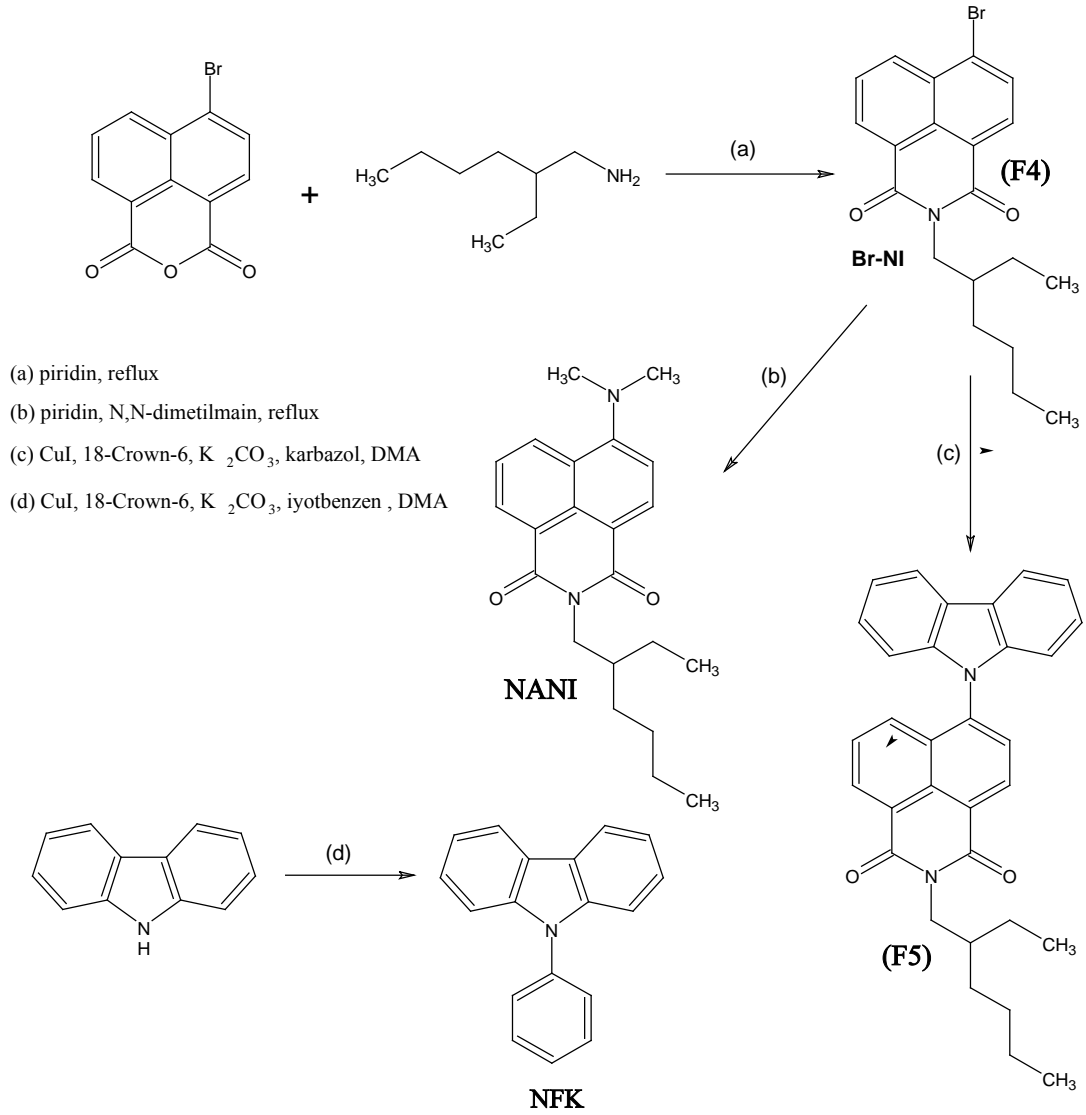


Şekil 4.10. Poli-F3 filme ait kinetik çalışma

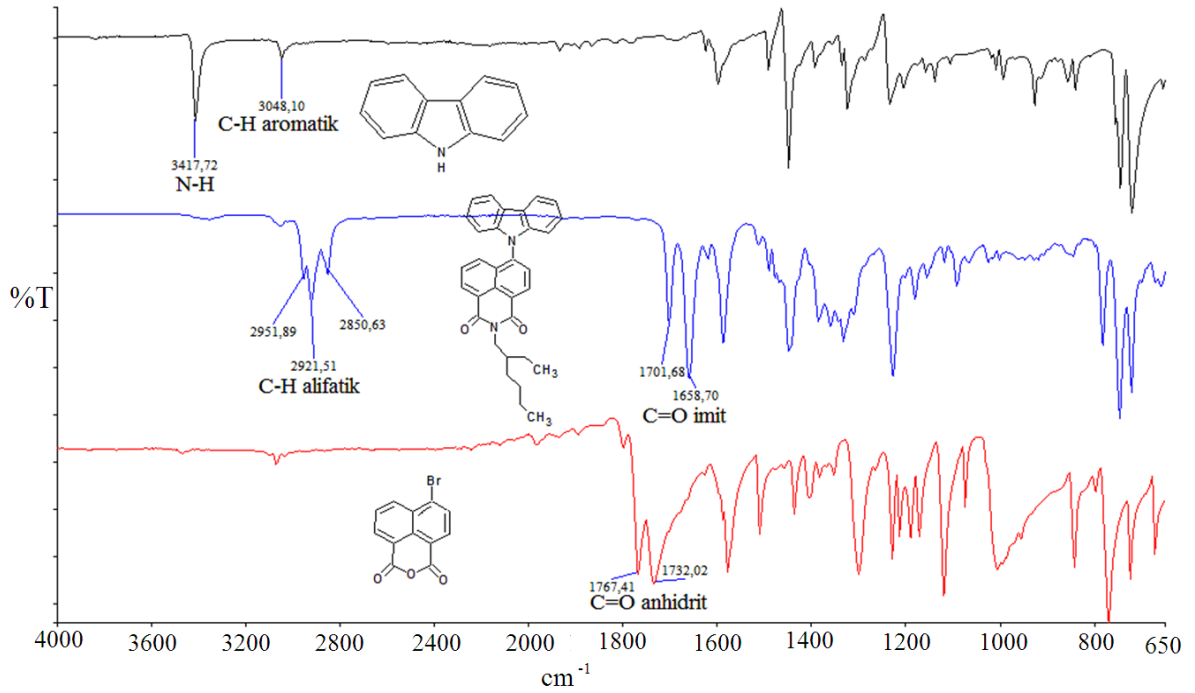
Elde edilen bilgiler ışığında, sentezlenen poli-F3 elektrokromik polimerin hem anodik hem de katodik bölgede renk değişirmesi, anodik bölgede yeşil gibi önemli bir rengin birçok tonunu göstermesi, indirgenme-yükseltgenme cevap zamanının ve kararlılığının literatürce kabul edilebilir değerlerde olması, poli-F3' ün elektrokromik uygulamalar için iyi bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

4.5. 6-(9H-karbazol-9-il)-2-(2-etilhegzil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion (F5) monomerinin ve çıkış bileşiklerinin yapısal karakterizasyonu

F5 monomerinin, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonda standart bileşik olarak kullanılan Br-NI, NANI ve NFK bileşiklerinin sentezi aşağıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir.

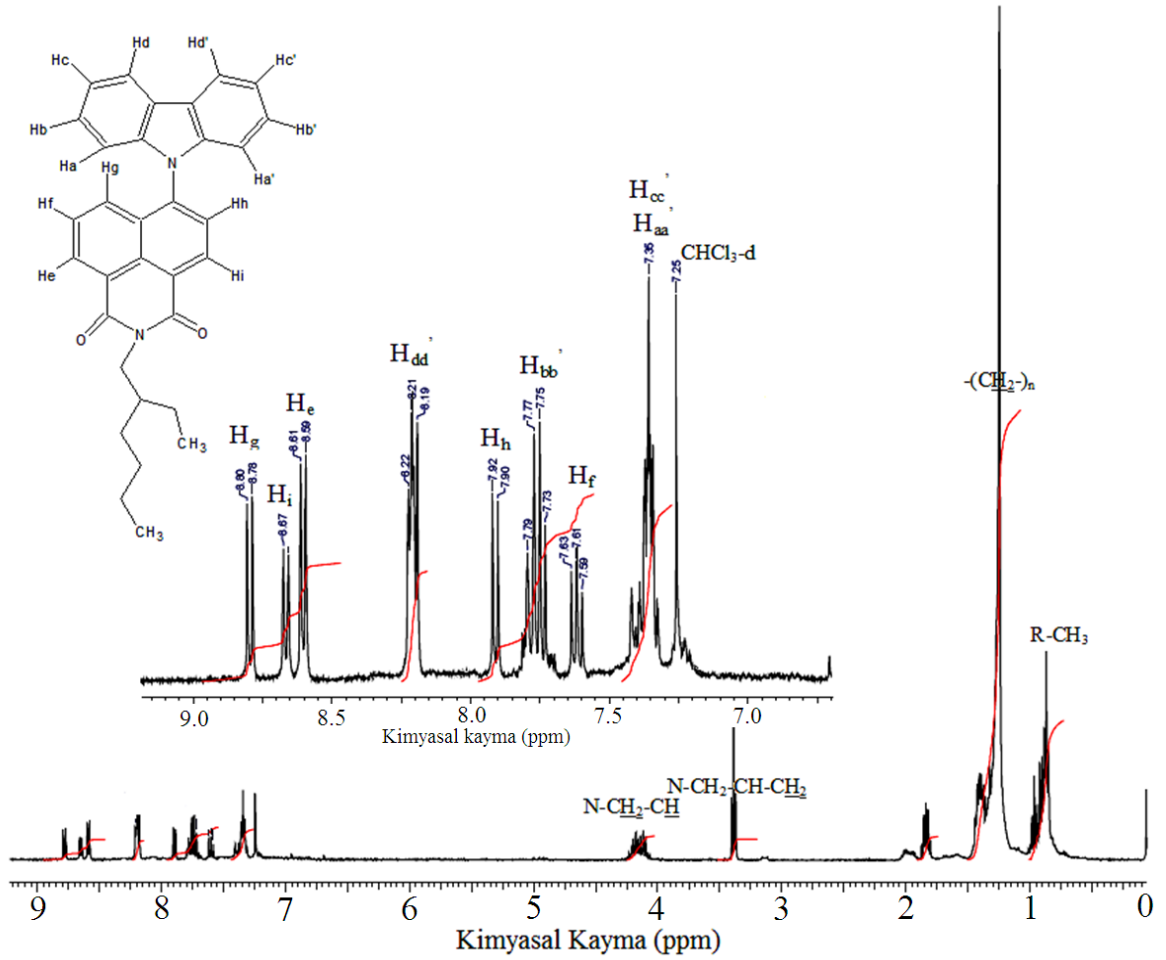
**(4.2)**

Sentezlenen F5 monomerinin ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.11) F5 monomerinin oluşmasıyla, karbazol bileşiğine ait –NH gerilme titreşiminin tamamen kaybolduğu ve 3000 cm⁻¹ in altında yeni alifatik -CH piklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca 4-bromo-1,8-naftalik anhidrit bileşiğine ait anhidrit C=O gruplarına ait titreşimler (1767 ve 1732 cm⁻¹), F5 monomerinin oluşumu ile imit C=O grubuna dönüşerek, daha düşük enerjili bölgeye doğru kaymış ve 1701 ve 1658 cm⁻¹, de gözlenmiştir.



Şekil 4.11. F5 monomeri ve çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

F5 bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.12), aromatik protonlara ait pikler 8,80-7,35 ppm arasında gözlenirken, imit grubunun elektron çekici etkisinden dolayı N- $\text{CH}_2\text{-CH}$ grubuna ait alifatik pik, diğer alifatik protonlara göre daha yüksek ppm değerinde gözlenmiştir. Bileşikteki diğer protonlara ait tüm pikler ve yarılımları Şekil 4.12’ de açıkça gözlenmektedir.

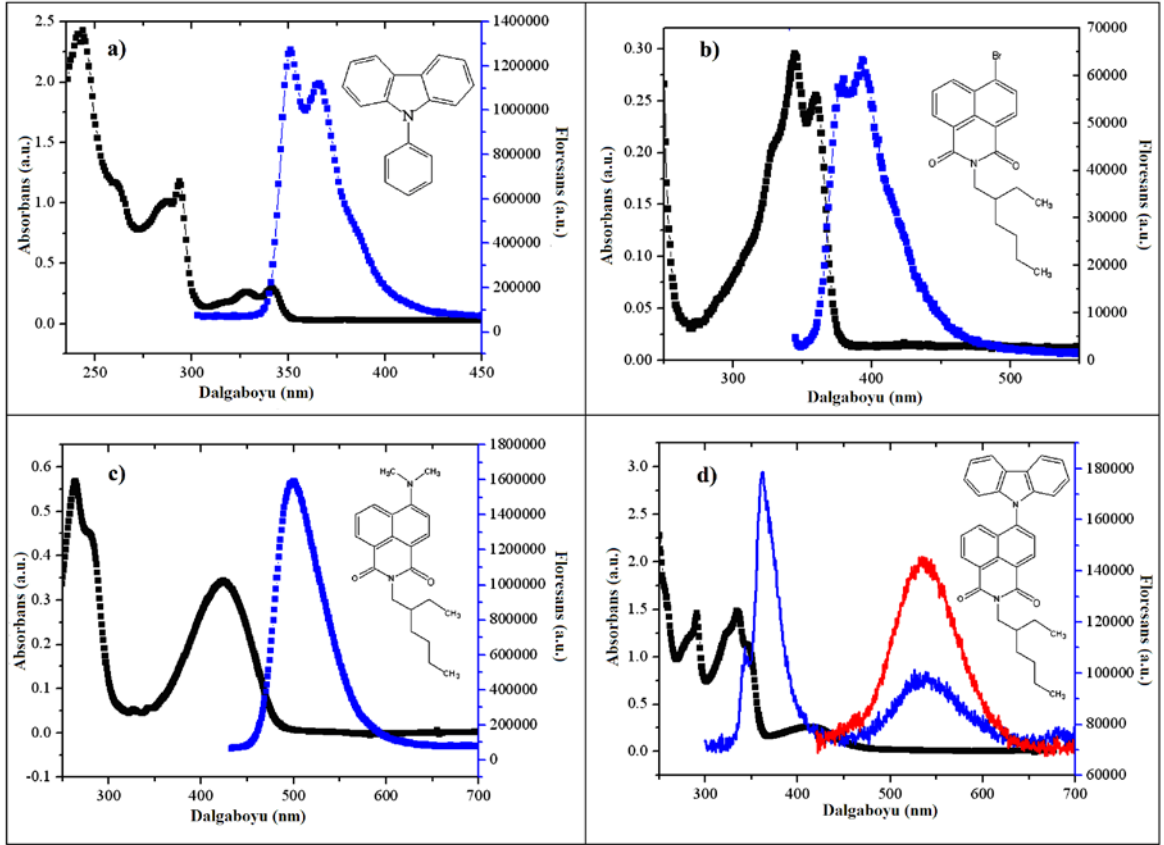


Şekil 4.12. F5 molekülünün ¹H-NMR spektrumu

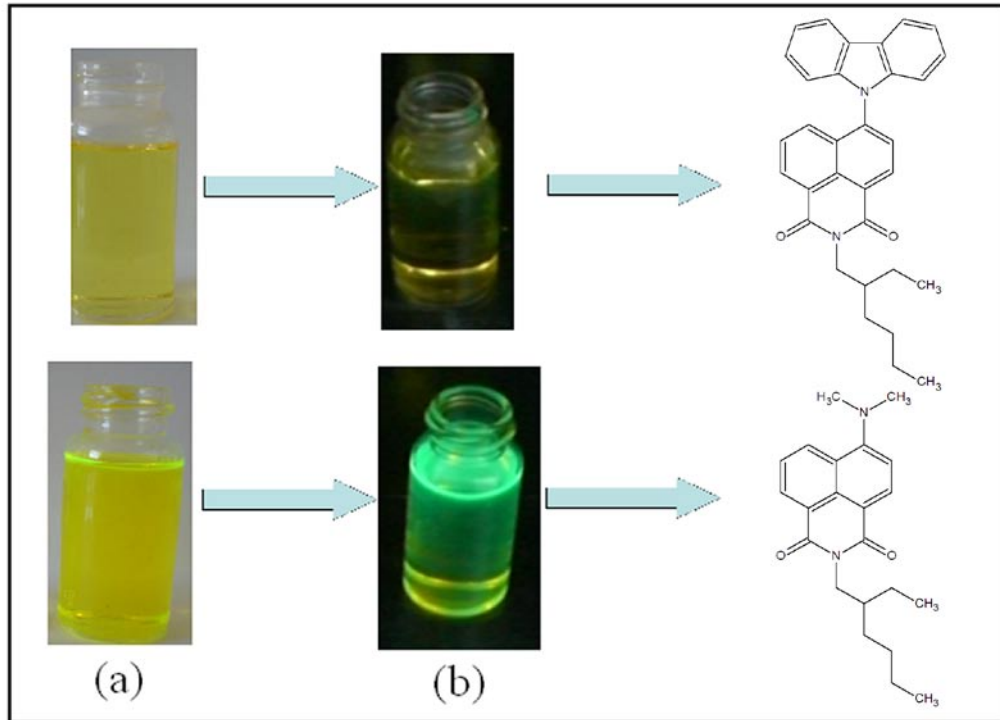
4.6. F5 molekülünün optik karakterizasyonu

F5 monomerinin optik karakterizasyonunda Uv-vis absorpsiyon ve floresans teknikleri kullanılmıştır (Şekil 4.13). Bu teknikler kullanılarak alınan veriler, donör (karbazol) ve akseptör (naftalimit) birimler arasında, elektron ve enerji transfer etkinliklerini açıklamaya yardımcı olmuştur. N-fenilkarbazol (NFK) standart donör bileşiğinin Uv-vis spektrumuna bakıldığında 293 nm' de şiddetli ve 345 nm' de zayıf absorpsiyon bantları gözlenmektedir. Bu molekülün 290 nm' de uyarılması ile 340-410 nm aralığında mavi bölgede şiddetli bir floresans bandı gözlenmiştir (Şekil 4.13a). N-2-etilhekzil-4-bromo-1,8-naftalimit (Br-NI) standart akseptör bileşiğinin Uv-vis absorpsiyon spektrumuna bakıldığında ise 345 ve 365 nm' de orta şiddette absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Bu bileşiğin 345 nm' de uyarılması ile NFK standart bileşiğine benzer bir şekilde, mavi bölgede (350-460 nm) düşük şiddetli bir floresans bandı gözlenmiştir (Şekil 4.13b). 1,8-naftalimit halkası üzerine elektron çekici brom atomu yerine elektron salıcı N,N-dimetil grubunun süstitüye edilmesi ile sentezlenen 6-(dimetilamino)-2-(2-

etilhegzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion (NANI) standart bileşiğinin absorpsiyon bandlarına bakıldığında (Şekil 4.13c), elektron salıcı grup etkisiyle 57 nm' lik bir kırmızıya kayma ile 422 nm' de akseptör-naftalimit grubuna ait şiddetli bir yük transfer bandı meydana gelmiştir. Bu bileşiğin 422 nm' den uyarılması sonucunda, 450-580 nm arasında yeşil bölgede çok şiddetli bir emisyon bandı gözlenmiştir. Karbazol-donör-naftalimit akseptör birimlerini içeren F5 monomerine ait Uv-vis spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.13d), 290 nm' deki karbazol birimine ait π - π^* bandı ve donör-akseptör etkileşiminden doğan 420 nm' deki naftalimit grubuna ait yük transfer bandı açıkça gözlenmektedir. Şekil 4.13c ve d spektrumları karşılaştırıldığında, N,N-dimetil grubundaki azot atomu üzerindeki elektronların, karbazol azot atomu üzerindeki elektronlara göre daha serbest olarak hareket edebilmesinden dolayı, F5 bileşiğine ait yük transfer bandı NANI standart bileşiğine göre daha düşük şiddetli olarak gözlenmiştir. Förster enerji transfer mekanizmasına göre donör bileşiğin floresans spektrumu ile akseptör bileşiğin absorpsiyon spektrumları üst üste çakıştırıldığında ve donör grup üzerinden uyarılma gerçekleştiğinde hem donörün hem de akseptörün floresans bantları gözlenebilir. Bu da donörden akseptöre bir enerji transferi olduğunu göstermektedir. Burada ikinci parametre ise donör ve akseptör gruplar arasındaki uzaklığın 10-100 Å arasında olması gerekliliğidir. Buna göre Şekil 4.13d' deki absorpsiyon ve emisyon spektrumuna bakıldığında, 290 nm' de karbazol donör grup üzerinden uyarılan F5 molekülü, hem karbazole ait 350-420 nm bandını hem de naftalimit akseptör grubuna ait 450-600 nm yük transfer bandını vermiştir. 420 nm' de naftalimit grubu üzerinden uyarıldığında ise bu gruba ait 450-600 nm bandı şiddetlenmiştir. Bu da bize Förster enerji transferine kıyasla, gözlenebilen ikinci mekanizma olan ve Bölüm 4.2'de açıklanan elektron transferi yolu ile floresans sönümlemesinin daha baskın olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 4.6). NANI standart molekül ve F5' in kloroform içerisindeki çözeltilerinin 366 nm ışık altındaki fotoğrafına bakıldığında F5 molekülünün floresansının NANI molekülüne göre oldukça düşük olduğu açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.14).



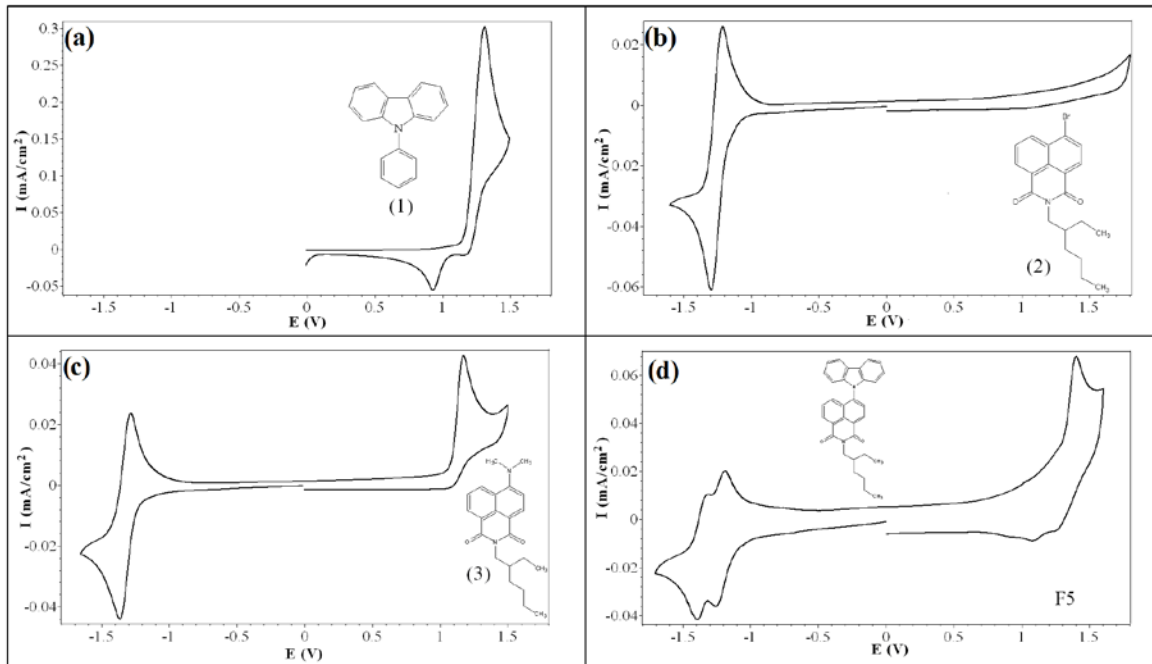
Şekil 4.13. F5 monomeri ve standart moleküllere ait UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrumları (eşit konsantrasyonda)



Şekil 4.14. F5 molekülünde gözlenen floresans sönümlenmesi a) gün ışığı altında b) 366 nm ışık altında

4.7. F5 molekülünün elektrokimyasal karakterizasyonu

F5 monomerinin döngüsel voltamogramına bakıldığında naftalimit akseptör grubuna ait 2 adet tersinir indirgenme piki $E_{p,a} = -1,25$ V ve $E_{p,c} = -1,19$ V' da (tersinir) ($E_{m,1/2}^{ind} = -1,22$ V) ve $E_{p,a} = -1,39$ V ve $E_{p,c} = -1,33$ V' da (tersinir) ($E_{m,1/2}^{ind} = -1,36$ V) açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.15 b-d). Standart bileşik olarak sentezlenen Br-NI ve NANI bileşikleri ile kıyaslandığında yan grup etkisinden dolayı bu indirgenme potansiyellerinde bazı değişimler gözlenmiştir. Anodik bölgeye bakıldığında, F5 bileşiğindeki karbazol grubuna ait yarı tersinir yükseltgenme piki $+1,39$ V' da gözlenmektedir (Şekil 4.15 d). Bu yükseltgenme potansiyeli, standart donör-karbazol bileşiği olarak sentezlenen NFK bileşiği ile kıyaslandığında $0,1$ V' luk negatif bir kayma gözlenmektedir. Yükseltgenme potansiyelindeki bu değişimin sebebi, elektro-akseptör özelliğindeki naftalimit grubunun elektro-donör grup olan karbazol üzerindeki elektronları kısmen çekmesi ve bu sebepten dolayı bileşiğin yükseltgenmesini zorlaştırmasıdır.



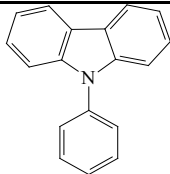
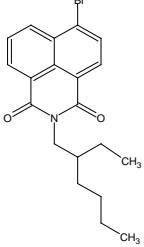
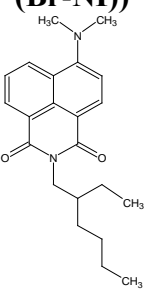
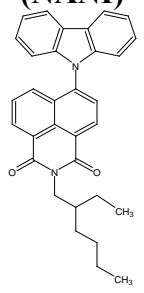
Şekil 4.15. F5 monomeri ve standart moleküllere ait döngüsel voltamogramlar (0,1 M TBAPF₆/CH₃CN; 100 mV/s, vs. Ag/AgCl)

Elde edilen bilgiler ışığında, F5 ve sentezlenen NFK, Br-NI, NANI standart bileşiklerinin elektrokimyasal HOMO-LUMO band boşluğu değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu değerlere göre, F5' in elektrokimyasal band boşluğu değeri ile optik band

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fatma BAYCAN KOYUNCU

boşluğu değerinin kısmen uyum göstermesi, donör ve akseptör birimlerin temel halde kısmen etkileştiklerinin açık bir göstergesidir.

Çizelge 4.2. F5 ve sentezlenen NFK, Br-NI, NANI standart bileşiklerinin 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 , Elektrokim. band boşluğu (eV)	E _g , Optik band boşluğu (eV)
	1,8-Napthalimit (C=O)	Karbazol (Halka)				
 (NFK)	-	1,29	-5,56	-2,02 ^a	-	3,54
 (Br-NI)	-1,22 and -1,29 <i>tersinir</i>	-	-6,43 ^b	-3,18	-	3,25
 (NANI)	-1,25 and -1,31 <i>tersinir</i>	1,18 ^c	-5,47	-3,28	2,19	2,66
 (F5)	-1,18 and -1,25 <i>tersinir</i> -1,32 and -1,38 <i>tersinir</i>	1,39	-5,64	-3,29	2,35	2,73

^a NFK'nın HOMO enerji düzeyinden optik band boşluğunun çıkartılmasıyla hesaplanmıştır

^b Br-NI'nin optik band boşluğundan LUMO enerji düzeyi çıkartılarak hesaplanmıştır

^c Bu pik tert-amin grubuna aittir

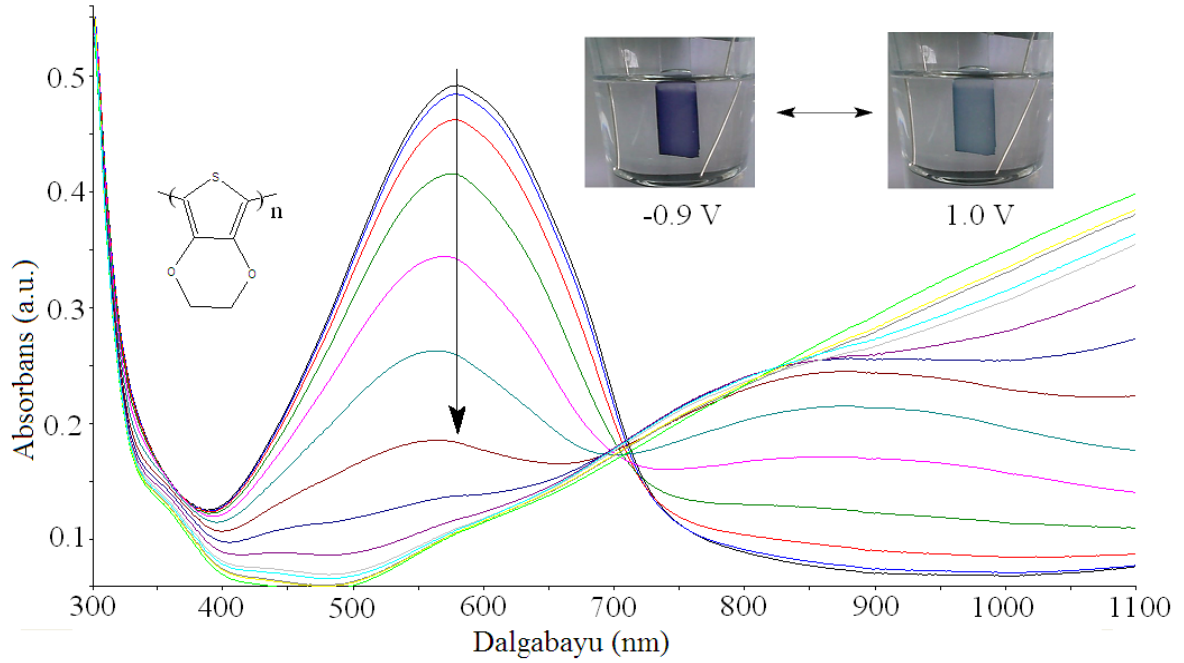
4.8. F5 polimerinin spektroeletrokimyasal karakterizasyonu

F5' in elektropolimerizasyonu F3 ile kıyaslandığında, F5 bileşiğinde polimerizasyon, 0,2 V' luk daha yüksek bir potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni, F5' de ki naftalimit akseptör grubunun donör karbazol grubuna direkt bağlı olması ve karbazol üzerindeki elektronları daha kuvvetli çekmesidir. 0 ile +1,6 V aralığında potansiyodinamik metot ile İTO cam yüzeyine film olarak polimerleştirildikten sonra, elde edilen filme uygulanan pozitif potansiyel sonucunda (0 ile +2.2 V aralığı), polimere ait absorpsiyon bandları çok fazla değişmemiş ve buna bağlı olarak herhangi bir elektrokromik etki gözlenmemiştir. Bu polimere elektrokromik özellik kazandırabilmek için literatürde de birçok örneği bulunan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile elektrokopolimerizasyon yapılmıştır (Cihaner ve ark., 2009a,b; Bezgin ve ark., 2009). İTO/Cam yüzeyinde elde edilen polimerik filmlerin fotoğrafları Şekil 4.16' da görülmektedir.



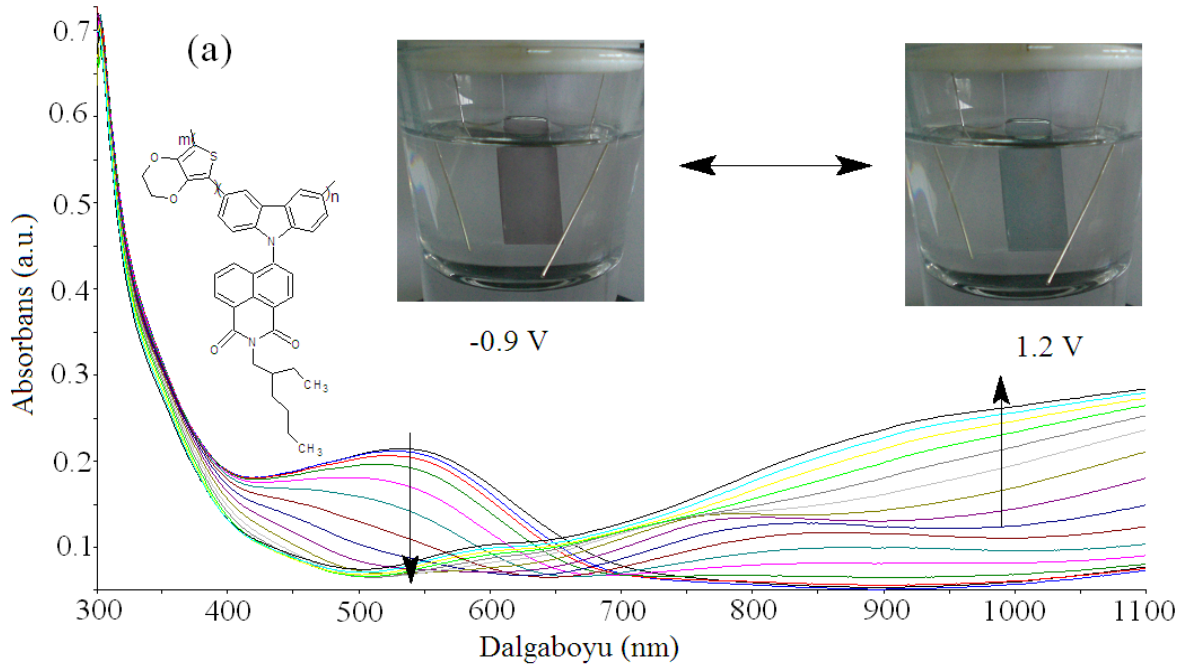
Şekil 4.16. İTO/Cam yüzeyinde elde edilen F5, F5-EDOT, EDOT polimerik filmler

Standart olarak hazırlanan PEDOT filme uygulanan potansiyel ile 580 nm'deki bandın azalışı ve 700 nm'nin üzerinde yakın-IR bölgede meydana gelen yeni bandlara bağlı olarak filmin renginin koyu maviden açık maviye değiştiği Reynolds ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur (Şekil 4.17) (Kumar ve ark., 1998).



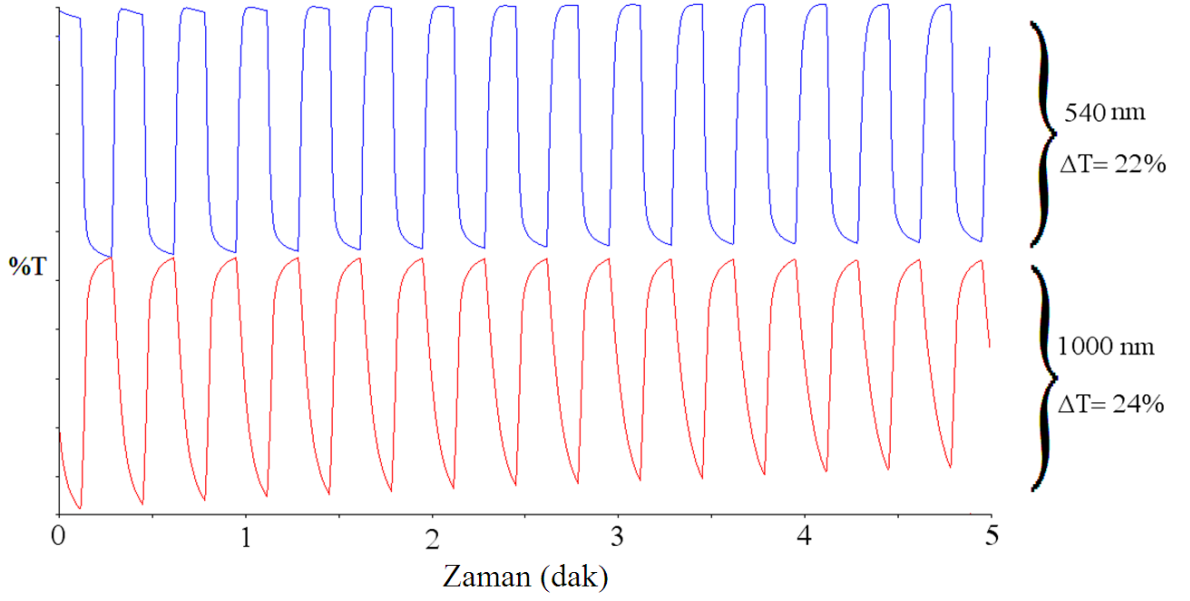
Şekil 4.17. PEDOT filmin -0,9 ile +1,0 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri

F5-EDOT kopolimerinin spektroeletrokimyasal davranışı incelendiğinde, F5 bileşiğinin de yapıya katılması ile -0,9 V' da gözlenen 560 nm bandının yaklaşık 20 nm hipsokromik olarak kaydığı ve aynı zamanda da yayvanlaştığı gözlenmiştir. Filmin rengi ise nötral basamakta lila renge dönüşmüştür. Uygulanan pozitif potansiyel ile 560 nm bandı azalarak, yakın-IR bölgede, 700 nm' nin üzerinde yeni yayvan bandlar oluşmuştur ve yükseltgenmiş basamakta filmin rengi turkuza dönüşmüştür. Bu sayede F5 bileşiğinin EDOT ile kopolimeri yapılarak elektrokromik özellik kazandırılmıştır (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. F5-EDOT kopolimer filmin -0,9 ile +1,2 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri

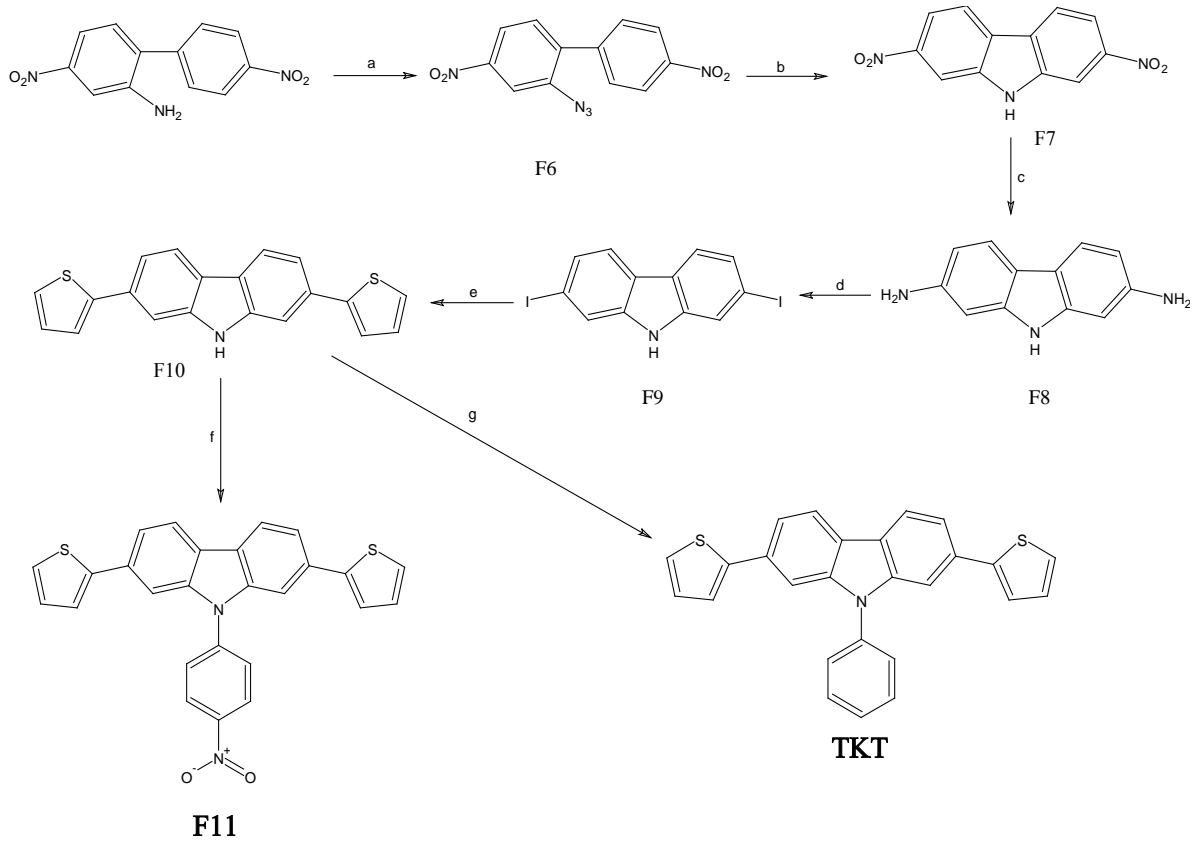
Son olarak elde edilen F5-EDOT kopolimerinin renk değişim zamanını hesaplamak için maksimum geçirgenlik değişiminin gözlemlendiği noktadaki iki potansiyel arasında % geçirgenlik farkının ($\% \Delta T$) belirlendiği kinetik çalışma yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda yükseltgenme renk değişim zamanı 3 s (liladan turkuvaza geçiş), indirgenme renk değişim zamanı ise (turkuvazdan lilaya geçiş) 6 s olarak bulunmuştur. Maksimum geçirgenlik değişimleri ise 540 nm’ de %55’ den % 77’ ye çıkarak % 22’lik bir değişim elde edilirken, 1000 nm’ de ise % 76’ dan %52’ ye inerek %24’lük bir değişim elde edilmiştir. Ard arda 10’ ar saniyelik aralıklarla 1000 defa potansiyel değiştirildiğinde ise filmin %88’ inin kararlılığını koruduğu saptanmıştır (Şekil 4.19). F5-EDOT kopolimerinin renklenme etkinliği ise $162 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19. F5-EDOT kopolimer filme ait kinetik çalışma

4.9. 9-(4-nitrofenil)-2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol (F11) molekülünün yapısal karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, yan grupta elektron çekici $-\text{NO}_2$ grubunu içeren *tiyofen-karbazol-tiyofen* türü F11 monomeri sentezlenmiştir. Ayrıca $-\text{NO}_2$ - akseptör grubunun etkisini incelemek için, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonda standart bileşik olarak kullanılan 9-fenil-2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol (TKT) bileşiğinin sentezi aşağıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir.



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

b) Kerosen, 250°C , 6 saat

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

d) i) NaNO_2 , AcOH , 0°C , 2 saat ii) KI , r.t., 18 saat

e) i) Asetik anhidrit, $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, 1 saat, reflüks ii) 2-tiyofenboronik asit, $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, THF-Su (3:1), Na_2CO_3 , 10 saat, reflüks iii) KOH , DMSO-Su (3:1) 24 saat reflüks

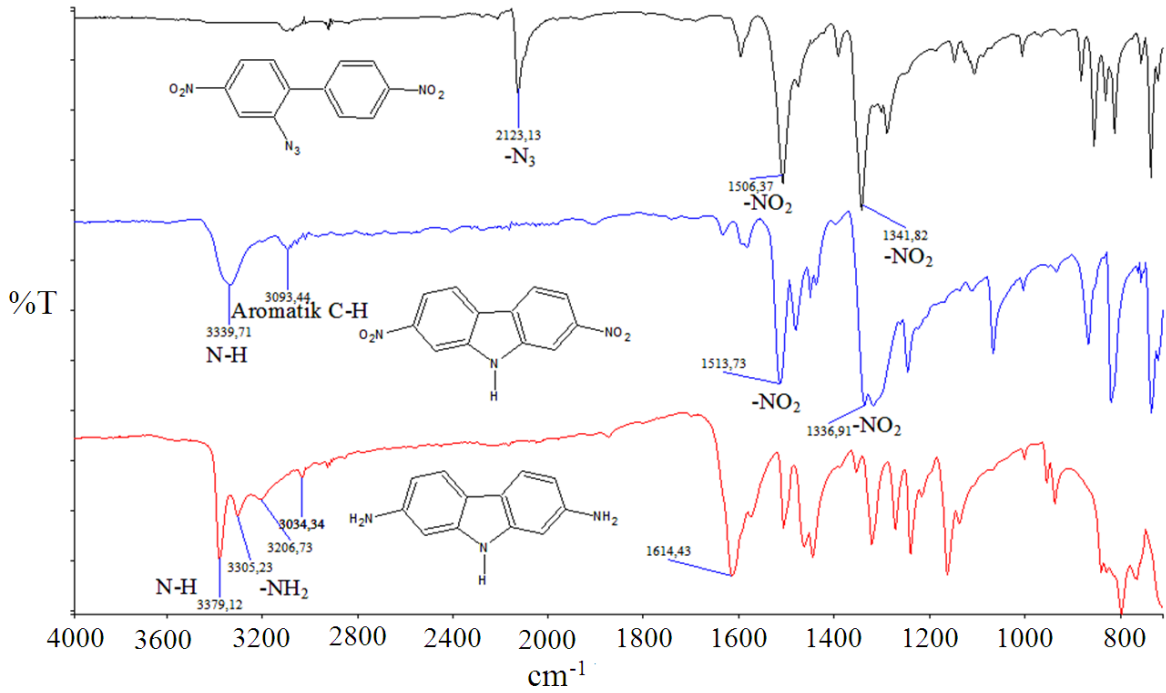
f) CuI , 18-Crown-6, K_2CO_3 , 4-iyodonitrobenzen , DMA, 24 saat reflüks

g) CuI , 18-Crown-6, K_2CO_3 , iyotbenzen, DMA, 24 saat reflüks

(4.3)

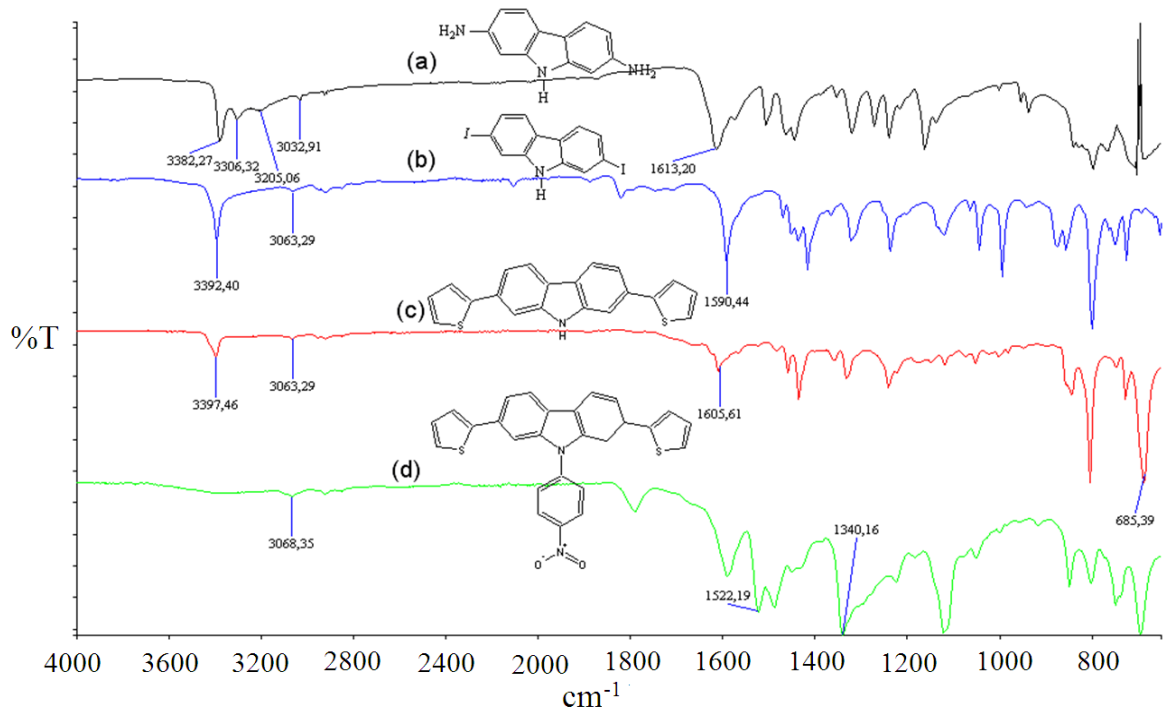
Sentezlenen F11 monomerinin ve çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, F6 molekülünün sentezinde $-\text{NH}_2$ grubunun $-\text{N}_3$ grubuna dönüşümü sonucunda $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ civarındaki $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikler kaybolmuş ve yeni oluşan $-\text{N}_3$ grubuna bağlı olarak 2123 cm^{-1} , de karakteristik yeni bir pik meydana gelmiştir. Bu molekülün yüksek sıcaklıkta 2,7-dinitrokarbazol (F7) molekülüne dönüşümü sonrasında 3339 cm^{-1} , de meydana gelen $-\text{NH}$ grubuna ait karakteristik pik 3330 cm^{-1} , de gözlenmektedir. Sonraki basamakta F8 bileşiğinin oluşumu sırasında, $-\text{NO}_2$ gruplarının $-\text{NH}_2$ gruplarına indirgenmesi sonucunda, 1513 ve 1336 cm^{-1} ,de gözlenen $-\text{NO}_2$ gruplarına

ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri kaybolmuş, yine oluşan $-NH_2$ grubuna ait karakteristik titreşimler $3379, 3305, 3206 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir (Şekil 4.20).



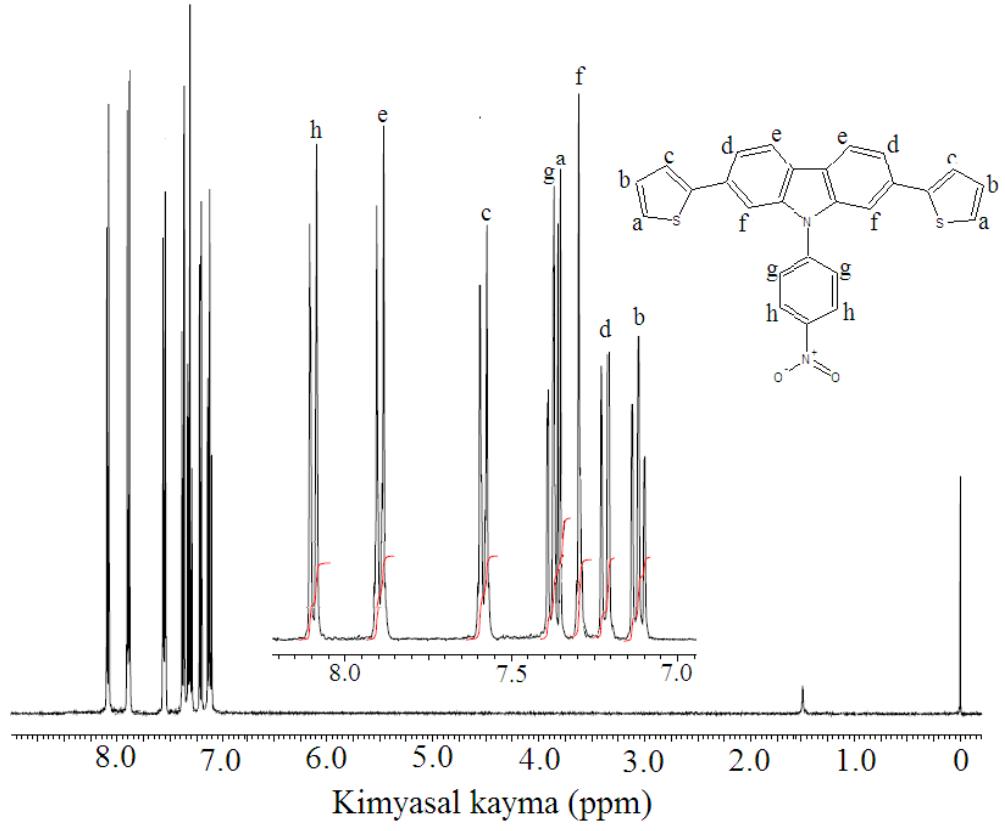
Şekil 4.20. F11 monomerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

Bir sonraki basamakta F8 bileşiğinin yapısındaki $-NH_2$ gruplarının iyot gruplarına dönüşmesiyle, $-NH_2$ grubuna ait karakteristik 3306 ve 3205 cm^{-1} pikleri tamamıyla kaybolmuş ve 3382 cm^{-1} deki karbazol $-NH$ grubuna ait titreşimin 3392 cm^{-1} e kaydıği gözlenmiştir (Şekil 4.21). F9 bileşiğinin *Suzuki* tepkimesi ile yapısına tiyofen grubu bağlanması sonucunda 685 cm^{-1} de tiyofen grubuna ait karakteristik pik açıkça gözlenmektedir. Son basamakta F10 ile 4-iyodonitrobenzen bileşiğinin *Ullman* reaksiyonu sonucunda yan grupta akseptör $-NO_2$ grubu içeren F11 donör-akseptör monomerik yapı sentezlenmiştir. F10 bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında yapıdaki $-NH$ grubunun N-fenil grubuna dönüşmesi sonucunda 3397 cm^{-1} deki $-NH$ grubuna ait karakteristik pik tamamıyla kaybolmuş ve ayrıca $-NO_2$ grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1522 ve 1340 cm^{-1} de gözlenmiştir.

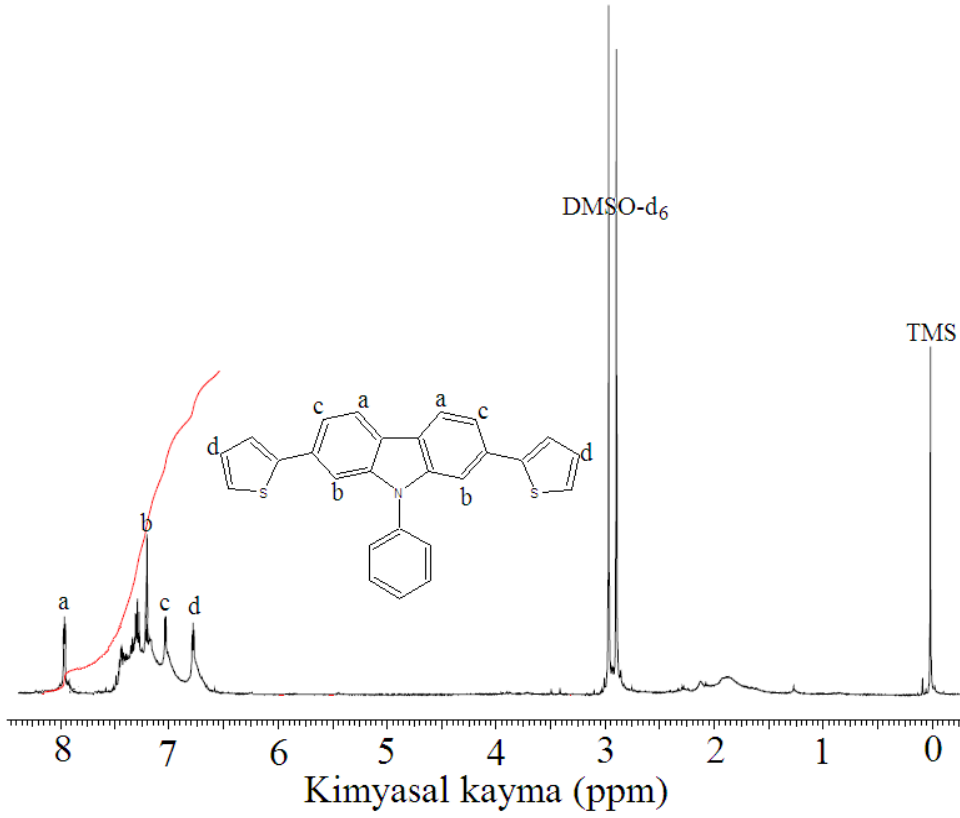


Şekil 4.21. F11 monomerine ve çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

F11 ve TKT standart bileşiğinin yapısal karakterizasyonunda ¹H-NMR spektrumu kullanılmıştır. F11 molekülünün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.22) elektron çekici -NO₂ grubunun etkisiyle, elektronların perdelemelerinin düşük olmasından dolayı, -NO₂ grubuna komşu H_h protonuna ait pik oldukça yüksek ppm değerlerinde (8,09 ppm) dublet olarak gözlenmiştir. Ayrıca tiyofen grubunun 4 pozisyonundaki pik en düşük ppm değerinde (7,12 ppm) triplet olarak gözlenmiştir. F11 ve TKT standart bileşiklerindeki tüm protonlara ait pikler Şekil 4.22 ve 4.23' de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.



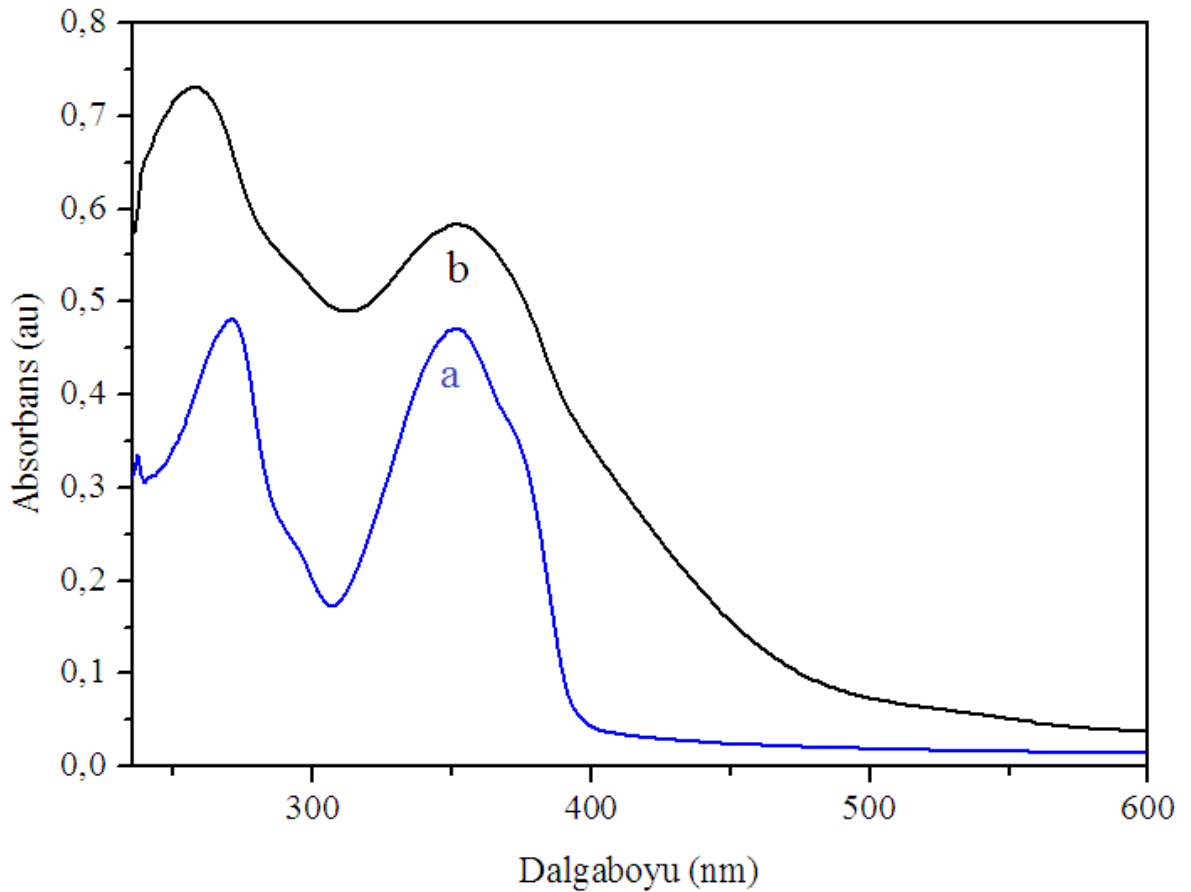
Şekil 4.22. F11 monomerine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.23. TKT standart bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu

4.10. F11 monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu

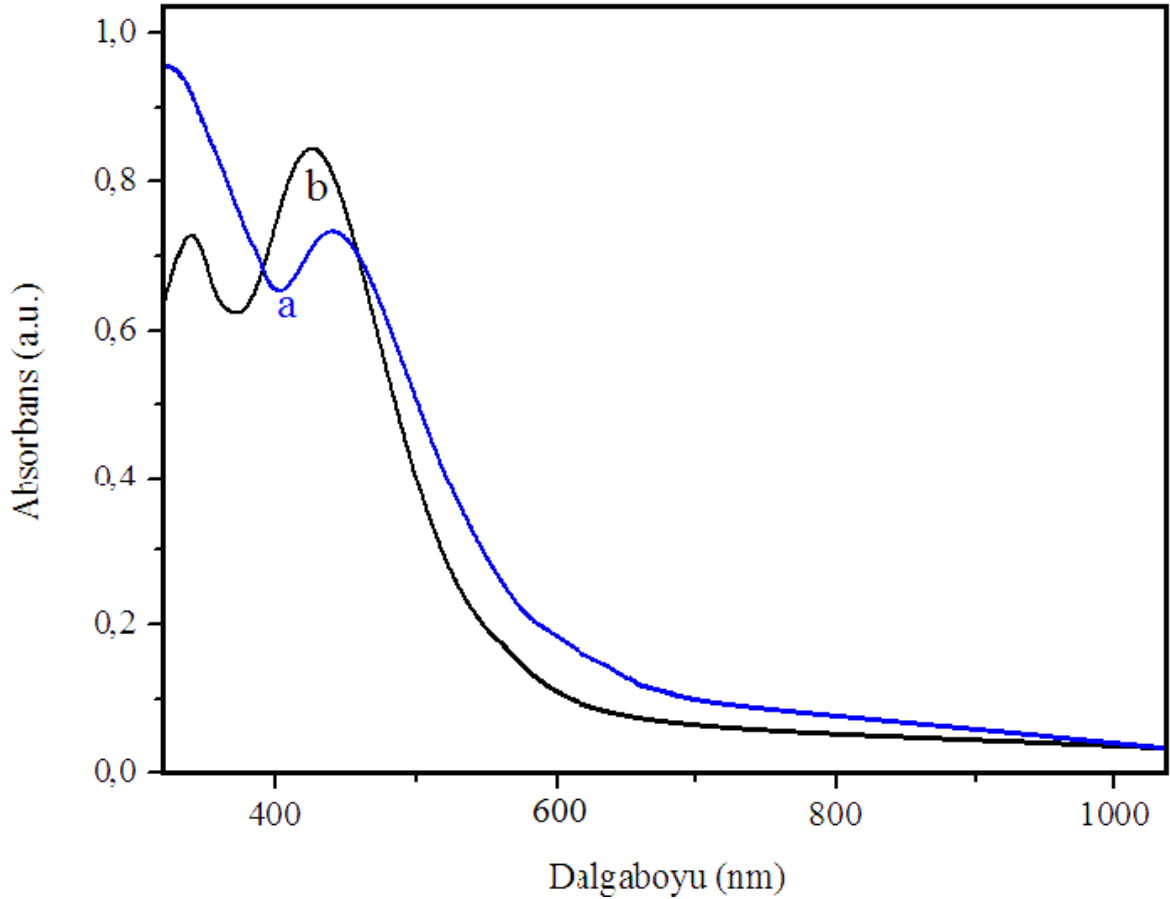
F11 ve TKT standart bileşiğinin optik özelliklerinin belirlenmesinde, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinden yararlanılmıştır (Şekil 4.24). F11 ve TKT molekülünün UV-Vis spektrumunda 350 nm’ de gözlenen band ana zincirdeki tiyofen-karbazol-tiyofen konjuge sistemine aittir. F11 ve TKT standart molekülünün absorpsiyon bantlarının λ_{max} değerleri aynı olsa da, F11’ in absorpsiyon bandının TKT’ ye göre oldukça geniş olduğu ve yaklaşık 75 nm’ lik bir kırmızıya kayma ile 472 nm’ de sonlandığı gözlenmektedir. Bu kırmızıya kayma $-NO_2$ grubunun elektron çekici etkisinden kaynaklanmaktadır ve donör-akseptör etkileşiminden dolayı band boşluğu değeri 3,13’ den 2,63 eV’ a düşmüştür.



Şekil 4.24. TKT standart bileşiği (a) ve F11’e (b) ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları

Her iki molekülün polimerizasyonu sonucunda meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden dolayı absorpsiyon bantlarında yaklaşık 80 nm’ lik bir batokromik kayma gözlenmiştir (Şekil 4.25). F11 molekülünün yapısındaki $-NO_2$ grubunun elektronları çekmesinden dolayı, molekülün polimerizasyon potansiyelini yükseltmiş ve buna bağlı olarak konjugasyon derecesini düşürmüştür. Bu etki sebebi ile, TKT standart molekülünün

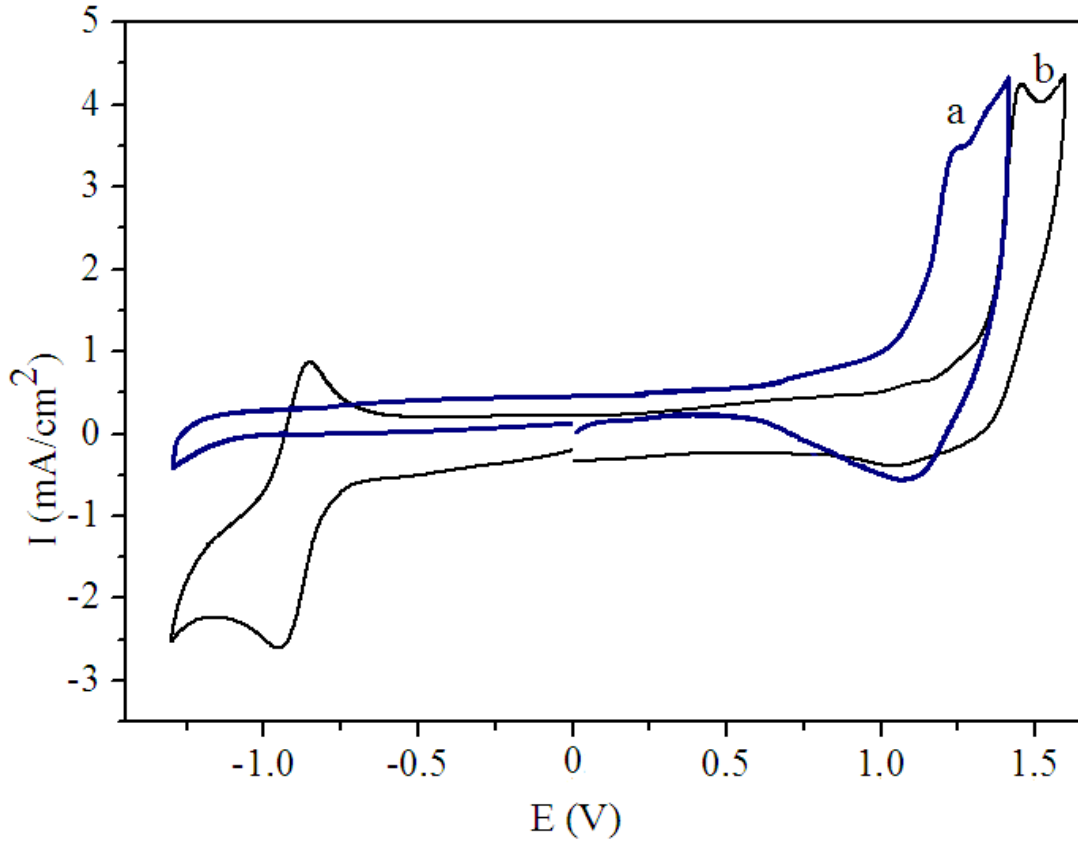
konjugasyon derecesinin yüksek olması, absorpsiyon bandının yaklaşık 20 nm batokromik kayma ile 435 nm’ de gözlenmesini sağlamıştır. Her iki polimerin optik band boşluğu değerleri λ_{ons} . değerlerinden hesaplanmış ve sırasıyla 2,63 ve 2,18 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.25. Poli-TKT (a) ve poli-F11'e (b) ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları

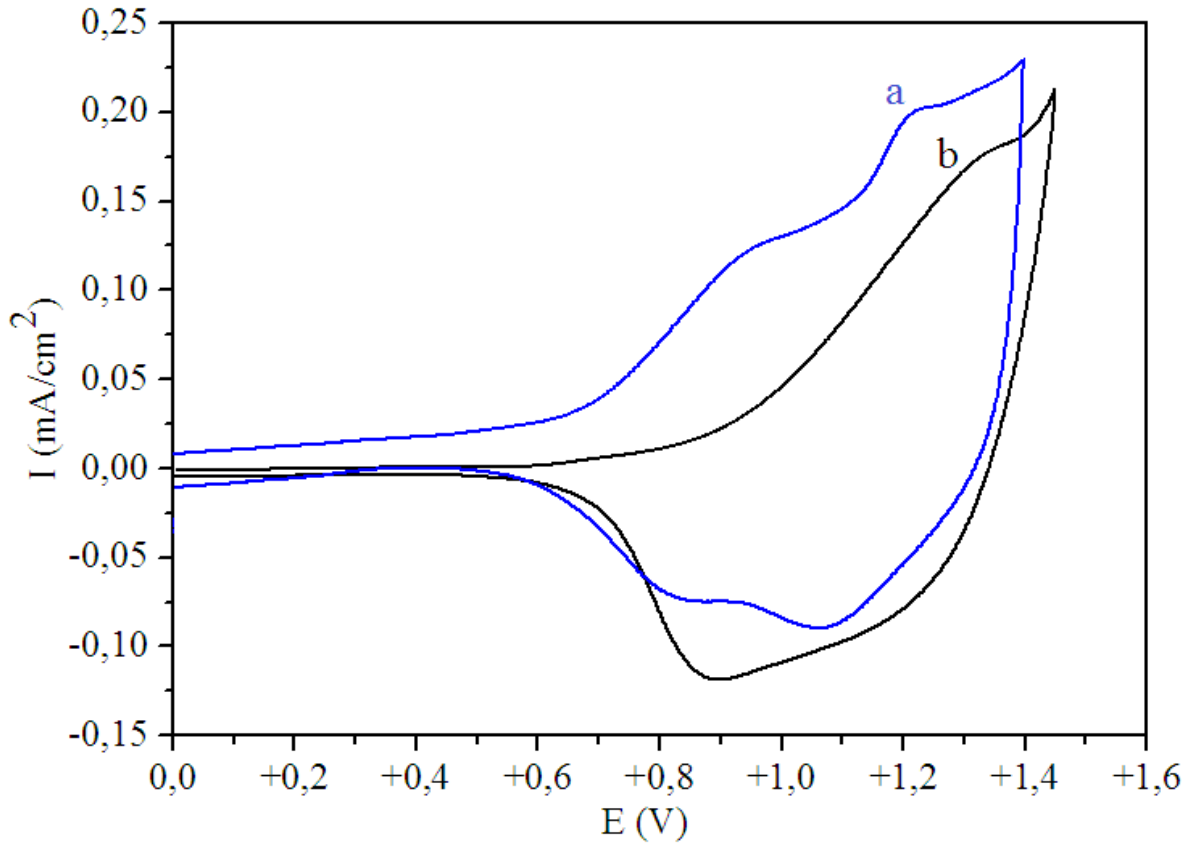
4.11. F11 monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

F11 ve TKT standart bileşiğinin döngüsel voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.26) anodik bölgede $-\text{NO}_2$ grubunun elektron çekici etkisi nedeniyle, F11 monomerinin yükseltgenme potansiyeli tersinmez olarak 1,46 V’ da gözlenmiştir (Şekil 4.26b). TKT standart bileşiğinin yükseltgenmesi, yapıda herhangi bir elektron çekici grup bulunmamasından dolayı F11’ e göre daha düşük potansiyelde ($E_{\text{p,c}} = +1,25$ ve $E_{\text{p,a}} = +1,11$ V yarı tersinir- $E_{\text{m},1/2}^{\text{yük}} = +1,19$ V) gerçekleşmiştir (Şekil 4.26a). TKT’ nin benzer özelliğinden dolayı, katodik bölgede herhangi bir indirgenme piki gözlenmezken, F11’ in yapısındaki akseptör $-\text{NO}_2$ grubunun tersinir indirgenme pikleri $E_{\text{p,a}} = -0,93$ V ve $E_{\text{p,c}} = -0,85$ V’ da ($E_{\text{m},1/2}^{\text{ind}} = -0,89$ V) gözlenmiştir.



Şekil 4.26. TKT standart bileşiği (a) ve F11'e (b) ait döngüsel voltamogramlar (0,1 M TBAPF₆/CH₃CN; 100 mV/s, vs. Ag/AgCl)

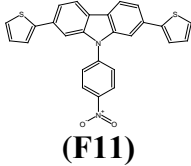
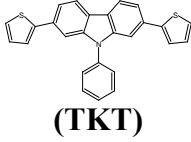
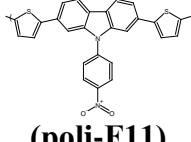
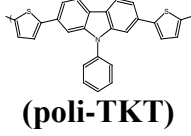
Her iki bileşiğin polimerizasyonu sonrasında elde edilen polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri, meydana gelen poli-konjuge bağ düzeninden dolayı monomerlerine göre daha düşük potansiyelde gözlenmiştir. TKT polimer standart molekülünün döngüsel voltamogramında, iki adet tersinir pik ($E_{p,c} = +0,94$ ve $E_{p,a} = +0,84$ V tersinir- $E_{m,1/2}^{yük1} = +0,89$ V ve $E_{p,c} = +1,22$ ve $E_{p,a} = +1,06$ V tersinir- $E_{m,1/2}^{yük2} = +1,14$ V) gözlenirken, F11 polimerinde ise daha yüksek potansiyelde bir adet tersinir pik ($E_{p,c} = +1,34$ ve $E_{p,a} = +0,89$ V tersinir- $E_{m,1/2}^{yük} = +1,12$ V) gözlenmiştir (Şekil 4.28). Bunun sebebi elektron çekici $-NO_2$ grubunun elektronları kendisine çekerek, yükseltgenmeyi zorlaştırmasıdır.



Şekil 4.27. Poli-TKT (a) ve poli-F11 (b) polimerlerine ait döngüsel voltamogramlar (0,1 M TBAPF₆/CH₃CN; 100 mV/s, vs. Ag/AgCl)

Elektrokimyasal ve optik ölçümler sonucunda elde edilen bilgilerden, optik ve elektrokimyasal HOMO-LUMO band boşluğu değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Hesaplanan değerler, polimerizasyon sonucunda oluşan polikonjuge bağ düzeninden dolayı optik ve elektrokimyasal HOMO-LUMO band boşluğu değerlerinin oldukça düştüğünü göstermektedir.

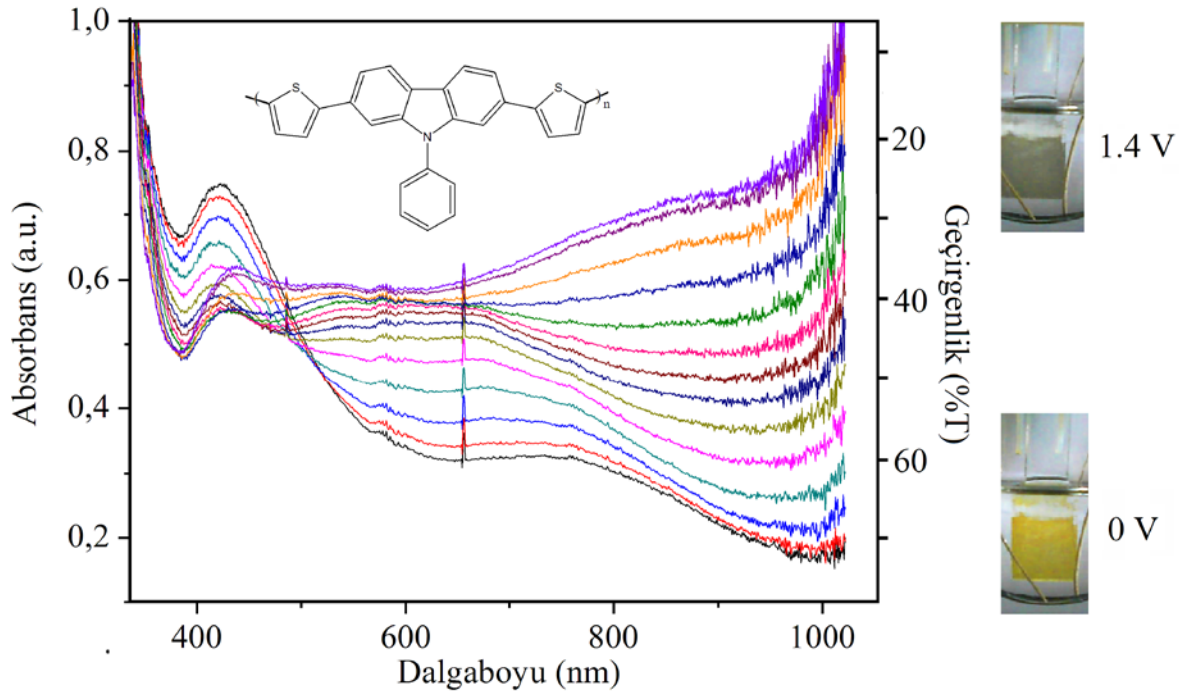
Çizelge 4.3. F11 ve TKT monomer ve polimerlerinin elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.

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)
	-NO ₂	TKT (Halka)				
 (F11)	-0,85 ve - 0,93 <i>tersinir</i>	1,46	-5,64	-3,63	2,01	2,63
 (TKT)	-	+1,25 ve +1,11 <i>Yarı-tersinir</i>	-5,43	-2,30 ^a	-	3,13
 (poli-F11)	-0,77 ve -0,91 <i>tersinir</i>	+0,89 ve +1,34 <i>tersinir</i>	-5,30	-3,68	1,62	2,18
 (poli-TKT)	-	0,84 ve 0,94 <i>tersinir</i> 1,06 ve 1,22 <i>tersinir</i>	-5,07	-3,01 ^a	-	2,06

^a TKT ve poli-TKT'nın HOMO enerji düzeyinden optik band boşluğunun çıkartılmasıyla hesaplanmıştır

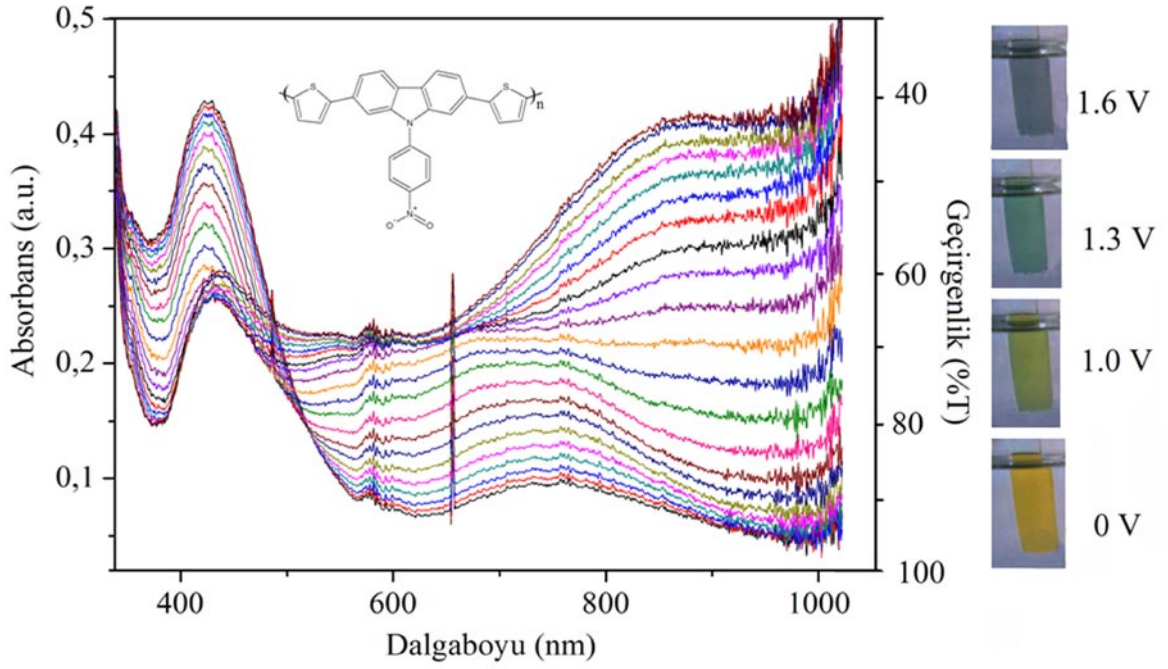
4.12. F11 polimerinin spektroeletrokimyasal karakterizasyonu

F11 monomeri ve TKT standart bileşiği potansiyodinamik metot ile İTO cam yüzeyine polimerleştirilip, film olarak kaplandıktan sonra, elde edilen filmlere uygulanan pozitif potansiyel sonucunda absorpsiyon bantlarındaki anlık değişimler tayin edilmiştir. TKT standart bileşiğinden hazırlanan filme 0 ile +1,4 V aralığında uygulanan potansiyel ile 400 nm' nin üzerinde yakın-IR bölgeyi de kapsayacak şekilde geniş bir absorpsiyon bandı meydana gelmiş ve potansiyelin artırılması sonucunda meydana gelen bandın şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Uygulanan potansiyel ile absorpsiyon bandlarında meydana gelen değişime bağlı olarak filmin rengi sarıdan siyaha dönüşmüştür (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. TKT polimer filmin 0 ile +1,4 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri

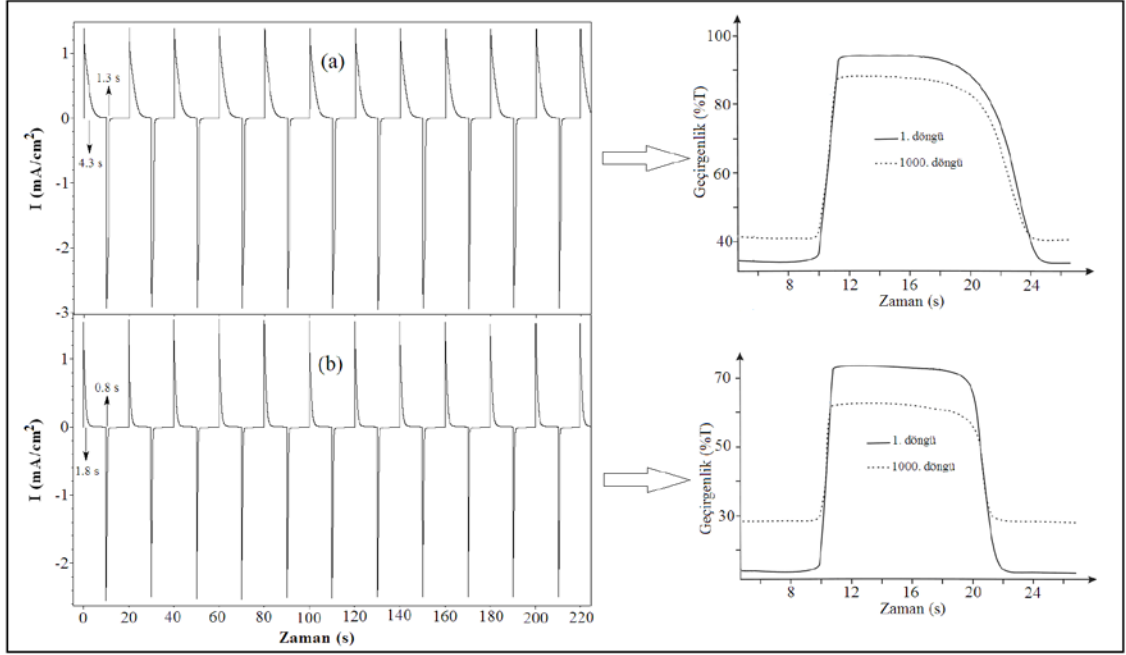
F11 polimer filmi uygulanan pozitif potansiyel ile nötral basamakta 418 nm' deki absorpsiyon bandının şiddetinin azaldığı, 0 ile +1,0 V arasında 762 nm merkezli yeni bir band oluştuğu gözlenmiştir. Bu değişim sonucunda filmin renginin turuncudan yeşile döndüğü saptanmıştır. +1,0 ile +1,6 V aralığında özellikle 600 nm' nin üzerinde tüm yakın IR' yi de kapsayacak şekilde yeni bir band meydana geldiği ve oluşan geniş bandın şiddetinin oldukça arttığı gözlenmiştir. Bu potansiyel aralığında ise absorpsiyon bantlarındaki değişime bağlı olarak filmin rengi önce turkuaza sonra da özellikle +1,6 V civarında siyaha dönüştüğü Şekil 4.29' da açıkça gözlenmektedir. Sonuç olarak yapıya –NO₂ grubunun bağlanması sonucunda molekülün uygulanan potansiyel ile multielektrokromik özellik kazandığı saptanmıştır.



Şekil 4.29. F11 polimer filmin 0 ile +1,6 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri

F11 ve TKT polimer filmlerinin optik geçirgenlik ölçümü, nötral ve yükseltgenmiş basamaklar arasındaki %T farkları (ΔT) ölçülerek hesaplanmış ve elektron çekici $-\text{NO}_2$ grubunun etkisi incelenmiştir. TKT standart polimer filmin 0 V ile +1,4 V aralığında ve 1000 nm’deki geçirgenlik değerinin %72’den %17’ye ($\Delta T = \%55$) değiştiği gözlenmiştir. F11 polimer filminin, nötral basamakta 1000 nm’deki geçirgenlik değeri ise % 94 gibi yüksek bir değerden %37’ye düşmüştür ($\Delta T = \%57$). Bunun yanında krono-amperometri tekniği ile F11 polimer filmi için yükseltgenme cevap zamanı 4,3 s ve indirgenme cevap zamanı 1,3 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.30). Yapılan hesaplamalar sonucunda TKT polimer filminin yükseltgenme ve indirgenme cevap zamanının daha düşük olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni olarak, $-\text{NO}_2$ grubunun güçlü elektron çekici etkisinden dolayı, elektrolit ile elektron alışverişini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki polimer filme ardarda yapılan 1000 tarama sonucunda, F11 polimer filmin % 92’sinin aktivitesini koruduğu saptanırken, TKT polimer filmi için bu değer %77 olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar $-\text{NO}_2$ grubunun yapıya eklenmesi sonucunda filmin kararlılığının arttığını göstermektedir. Son olarak F11 ve TKT polimer filmlerinin uygulanan potansiyele bağlı olarak renklenme etkinlikleri hesaplanmıştır. F11 için bu değer $264 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunurken, TKT standart polimer filmin renklenme

etkinliği $126 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler bize $-\text{NO}_2$ grubunun renklenme etkinliğini 2 kattan fazla arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.30. F11 (a) ve TKT (b) polimer filmlere ait kinetik çalışma

Sonuç olarak elde edilen veriler ışığında, yapıya $-\text{NO}_2$ grubunun bağlanması sonucunda polimer filmin renk değişim zamanı dışında, tüm özelliklerinin iyileştiği saptanmıştır. Ayrıca yakın-IR bölgedeki geçirgenlik değerinin %94'den %37'ye düşmesi ($\Delta T = \%57$) radar ışınlarını absorplayici malzeme olarak rahatlıkla kullanılabilceğinin açık bir göstergesidir.

BÖLÜM 5

SONUÇ ve ÖNERİLER

İletken polimerler esnek olmaları, estetik görünümüne sahip olmaları, metallere hafif olmaları ve aynı zamanda korozyon gibi dezavantajlarının olmamasının yanında etkili yük transferi yapabildikleri için, organik opto-elektronik teknolojide büyük öneme sahiptirler. Polimerin iletkenliği tüm polimer birimi boyunca yük transferine bağlıdır. Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi avantaj gibi görünse de, bu durum yük transferinin kontrolünü zorlaştıracağından, özellikle çalışma prensibi anot ve katot arasında kontrollü yük transferine dayanan opto-elektronik teknoloji ürünleri (organik güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar, elektrokromik malzemeler v.b.) için çoğu zaman dezavantajdır. Bundan dolayı günümüzde yapılan çalışmalarda, kimyasal modifikasyonlarla enerji bantları ayarlanabilen ve dolayısıyla yük transferi kontrol edilebilen iletken polimerlerin sentezi ve sentez yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, kendi içerisinde etkili yük transferi yapabilmelerinden ve bant boşluğunun kolayca ayarlanabilmesinden dolayı, donör-akseptör tipi iletken polimerler, opto-elektronik teknoloji için büyük önem taşımaktadır.

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

Bu bilgilerin ışığında, gerçekleştirilen bu tez çalışmasında:

- Üç farklı türde donör-akseptör tipi elektroaktif monomer sentezlenmiş ve yapıları FT-IR ve ¹H-NMR verileriyle aydınlatılmıştır.
- Birinci aşamada ana zincirde elektro-donör özellikte karbazol ve yan grupta fenil halkasıyla birbirinden ayrılmış, elektro-akseptör özellikte ve aynı zamanda temel halde mavi bölgeyi absorplayabilen türde 1,8-naftalimit

grubu içeren F3 monomeri sentezlenmiş ve elektrokimyasal yöntemle İTO/cam yüzeyine polimerleştirilmiştir.

- F3 ve poli-F3 yapılarının UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları karşılaştırılığında, karbazol-donör ve 1,8-naftalimit-akseptör gruplar arasında uyarılmış basamakta foto-etkili elektron transferinin gerçekleştiğini ve bunun sonucu olarak da fotoluminesans sönümlenmesinin meydana geldiğini göstermektedir.
- Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, F3 ve poli-F3' ün elektrokimyasal HOMO-LUMO band boşluğu değerleri sırasıyla 2,39 ve 1,83 eV olarak hesaplanmıştır. F3 ve poli-F3' ün LUMO seviyesinin çok fazla değişmemesi ve özellikle HOMO seviyesinin yükselmesine bağlı olarak meydana gelen HOMO-LUMO band boşluğunun küçülmesi, polimerizasyon sonucunda ana zincirde meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden ve karbazol-donör grup ile naftalimit akseptör grubun etkileşiminden kaynaklanmaktadır.
- İTO/Cam yüzeyine kaplanan poli-F3 filme uygulanan potansiyel yardımıyla spektroeletrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Anodik bölgede 0 ile 1,8 V aralığında yeşilin birçok tonu gözlenirken, katodik bölgede -1,0 ile -1,6 V aralığında açık yeşil olan filmin renginin maviye döndüğü saptanmıştır.
- Sentezlenen poli-F3 elektrokromik polimerin hem anodik hem de katodik bölgede renk değiştirmesi, anodik bölgede yeşil gibi önemli bir rengin birçok tonunu göstermesi, indirgenme-yükseltgenme cevap zamanının ve kararlılığının literatürde kabul edilebilir değerlerde olması, poli-F3'ün elektrokromik uygulamalar için iyi bir alternatif olabileceğini göstermiştir.
- İkinci aşamada, karbazol-donör grup, dallanmış alkil yan grup içeren akseptör-1,8-naftalimit grubuna direk olarak bağlanarak F5 monomeri sentezlenmiştir.
- Standart donör ve akseptör yapılarla beraber incelendiğinde, karbazol-donör ve akseptör-1,8-naftalimit grupları arasında hem Förster tipi enerji transferi hem de uyarılmış halde elektron transferine bağlı olarak foto-lüminesans sönümlenmesinin beraber gözlemlendiği saptanmıştır.
- Standart bileşiklerle beraber F5' in elektrokimyasal HOMO-LUMO band boşluğu değerleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar, karbazol-donör ve

naftalimit-akseptör gruplar arasında donör-akseptör etkileşiminin olduğunu desteklemiştir.

- F5 monomeri elektrokimyasal yöntemle İTO/Cam yüzeyine polimerleştirilmesine rağmen, yapılan spektro-elektrokimyasal ölçümler sonucunda herhangi bir elektrokromik etki gözlenmemiştir. Bu sebeple, literatürde de birçok örneği bulunan EDOT ile kopolimer sentezi denenmiş ve bu sayede F5 polimerine elektrokromik özellik kazandırılmıştır.
- Elde edilen poli-F5-ko-EDOT polimer filminin temel halde lila renkli olan filmi uygulanan pozitif potansiyel ile turkuaz renge dönüştüğü saptanmıştır. Ayrıca, indirgenme-yükseltgenme cevap zamanının ve kararlılığının literatürde kabul edilebilir değerlerde olduğu tespit edilmiştir.
- Son aşamada, 2,7 pozisyonundan süstitüe edilmiş Tiyofen-Karbazol-Tiyofen (TKT) türü F11 monomeri sentezlenmiş ve yan gruptaki $-NO_2$ grubunun elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir.
- Sentezlenen F11 ve standart bileşik olarak sentezlenen TKT monomer ve polimerlerinin UV-vis absorpsiyon ve döngüsel voltametri ölçümleri yardımıyla HOMO-LUMO band boşluğu değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar, elektron çekici $-NO_2$ grubunun etkisiyle F11 monomerinin, TKT standart bileşiğine göre yükseltgenme potansiyelinin daha yüksek olduğu, buna bağlı olarak HOMO seviyesinin daha düşük olduğu saptanmıştır.
- Spektro-elektrokimyasal ölçümler sonucunda, yapıya $-NO_2$ grubunun bağlanması sonucunda molekülün uygulanan potansiyel ile multi-elektrokromik özellik kazandığı saptanmıştır.
- TKT polimer yan zincirindeki elektroakseptör $-NO_2$ grubunun polimer filmin renk değişim zamanı dışında, tüm özelliklerinin iyileştirdiği saptanmıştır. Ayrıca yakın-IR bölgedeki geçirgenlik değerinin %94' den %37' ye düşmesi ($\Delta T = \%57$) radar ışınlarını absorplayıcı malzeme olarak rahatlıkla kullanılabileceğinin açık bir göstergesidir.

KAYNAKLAR

- Amb C.M., Dyer A.L. ve Reynolds J.R., 2011. Navigating the Color Palette of Solution-Processible Electrochromic Polymers. *Chemistry of Materials*, 23 (3): 397-415.
- Antoniadis I., Gava E. ve Narain K.S., 1992. Moduli Corrections to Gravitational Couplings From String Loops. *Physics Letters B*, 283 (3-4): 209-212.
- 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.
- Bardajee G.R., Li, A.Y., Haley, J.C. ve Winnik, M.A., 2008. The synthesis and spectroscopic properties of novel, functional fluorescent naphthalimide dyes. *Dyes and Pigments*, 79: 24-32.
- Baudoin J. L., Tanguy J., Slama M. ve Hoalet M., 1989. Impedance Measurements on Different Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, 28: 145-150.
- Beaujuge P.M., Ellinger, S. ve Reynolds, J.R., 2008. Spray Processable Green to Highly Transmissive Electrochromics via Chemically Polymerizable Donor-Acceptor Heterocyclic Pentamers. *Advanced Materials*, 20 (14): 2772-2776.
- Beaujuge P.M., Vasilyeva S.V., Ellinger S., MacCarley T.D. ve Reynolds J.R., 2009. Unsaturated Linkages in Dioxythiophene-Benzothiadiazole Donor-Acceptor Electrochromic Polymers: The Key Role of Conformational Freedom. *Macromolecules*, 42: 3694-3706.
- a) Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. A Side Chain Defunctionalization Approach a Yields Polymer Electrochrome Spray-Processible from Water. *Advanced Materials* 22 (47): 5383-5387. b) Beaujuge P.M., Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110 (1): 268–320. c) Beaujuge P.M.,

- Amb C.M. ve Reynolds J.R., 2010. Spectral Engineering in π -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor–Acceptor Interactions. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(11): 1396-1407.
- Beaupre S., Breton A-C., Dumas J. ve Leclerc M., 2009. Multicolored Electrochromic Cells Based on Poly(2-7Carbazole) Derivatives For Adaptive Camouflage, *Chemical Materials*, 21(8): 1504-1513.
- Bezgin B., Yagan A. ve Önal A.M., 2009. Electrochemical co-polymerization of a novel fluorene derivative with 3,4-ethylenedioxythiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 632 (1-2): 143-148.
- 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.
- 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.
- Bond SF., Friend RH. ve Howie A., 1993. Scanning-Tunneling-Microscopy of Conjugated Polymers. *Journal of Microscopy-Oxford*, 171, 199-204.
- 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.
- a) Cihaner A. ve Algi F., 2008. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization. *Advanced Functional Materials*, 18 (22): 3583-3589. b) Cihaner A. ve Algi F., 2008. A new conducting polymer bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) subunit: Synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*, 54 (2), 786-792.
- a) Cihaner A. ve Algi F., 2009. Electrochemical and optical properties of an azo dye based conducting copolymer. *Turkish. Journal of Chemistry*, 33: 759-767. b) Cihaner A. ve Algi F. 2009. Synthesis and properties of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY)-based conducting copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 69: 62-67.
- 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.
- Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Pielichowski J. ve Pielichowski K., 2003. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties And Applications. *Progress in Polymer Science*, 28: 1297-1353.
- Granqvist C.G., 1999. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 44: 3003-3015.
- Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P. ve Amalnerkar D.P., 1999. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials For Applications Towards Technology In Electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61 (3): 173-191.
- Hoegl H., 1965. Carbazole Containing Polymers; Synthesis, Properties and Applications. *The Journal of Physical Chemistry*, 69: 755-766.
- a) Holmes A.B., Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R. Marks R.N., MacKay K., Friend R.H. ve Burn P.L., 1990. Light-Emitting-Diodes Based On Conjugated

- Polymers. *Nature*, 347 (6293): 539-541. b) Kraft A., Grimsdale A.C. ve Holmes A.B.,1998. Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light. *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (4): 202-428.
- Inganas O., Bolognesi A., Schieroni A.G., Botta C., Marinelli M., Mendichi R., Rolandi R., Relini A. Ve Theandher M., 2003. High Photoluminescence Efficiency In Substituted Polythiophene Aggregates. *Synthetic Metals*, 139 (2): 303-310.
- Irvin J.A. ve Reynolds J.R., 1998. Low-Oxidation-Potential Conducting Polymers: Alternating Substituted Para-Phenylene And 3,4-Ethylenedioxythiophene Repeat Units. *Polymer*, 39 (11): 2339-2347.
- İçli M., Pamuk M., Algı F., Önal A.M. ve Cihaner A., 2010. Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance, *Chemistry of Materials*, 22, 4034-4044.
- Is O.D., Baycan Koyuncu F., Koyuncu S, ve Ozdemir E., 2010. A new imine coupled pyrrole-carbazole-pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism. *Polymer*, 51: 1663-1669.
- Jiang W., Tang J., Qi Q., Wu W., Sun Y. ve Fu D., 2009. An experimental and computational study of intramolecular charge transfer: Diarylamino derivatives of 7H-benzimidazo(2,1-a)benz(d,e)isoquinolin-7-ones. *Dyes and Pigments*, 80 (3): 279-286.
- Kanatzidis MG., 1990. Conductive Polymers. *Chemical and Engineering News*, 68: 36-37.
- a) Koyuncu S., Zafer C., Sefer E., Baycan Koyuncu F., Demic S., Kaya I., Ozdemir E. ve Icli S., 2009. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 159 (19-20): 2013-2021. b) Koyuncu S., Gultekin B., Zafer C., Bilgili H., Can M., Demic S., Kaya I. ve Icli S., 2009. Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism. *Electrochimica Acta*, 54 (24): 5694-5702. c) Koyuncu S., Kaya I., Baycan Koyuncu F. ve Ozdemir E., 2009. Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units. *Synthetic Metals*, 159 (11): 1034-1042. d) Koyuncu S., Zafer C., Baycan Koyuncu F., Aydin B., Can M., Sefer E., Ozdemir E. ve Icli S., 2009. A New Donor–Acceptor Double-Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group:

- Synthesis, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47: 6280-6291.
- Kumar D. ve Sharma RC., 1998. Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060.
- Kumar A., Welsh D.M., Morvant M.C., Piroux F., Abboud K.A. ve Reynolds J.R., 1998. Conducting Poly(3,4-Alkylendioxythiophene) Derivatives As Fast Electrochromics with High Contrast Ratios. *Chemistry of Materials*, 10 (3): 896-902.
- Lakowicz J.R., 1983. Principle of Fluorescence Spectroscopy. *Plenum Press*, New York.
- Leclerc M., Wakim S., Beaupre S., Blouin N., Aich B.R., Rodman S., Gaudiana R. ve Tao Y., 2009. Highly Efficient Organic Solar Cells Based On A Poly(2,7-Carbazole) Derivative. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (30): 5351-5358.
- 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 AG., 2001. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40: 2581-2590.
- Macit H., Sen S. ve Sacak M., 2004. Electrochemical Synthesis and Characterization of Polycarbazole. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 894-898.
- 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.
- 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 T.A. ve Wu X.M., 1995. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc - Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal Of The American Chemical Society*, 117 (1): 233-244.
- Rohatgi M., 1978. *Fundamentals of Photochemistry*, Wiley, New York, 362 p.
- Roncali, J., Youssoufi K., Garreau H., Garnier R. ve Lemaire F., 1990. New Electrogenated 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.

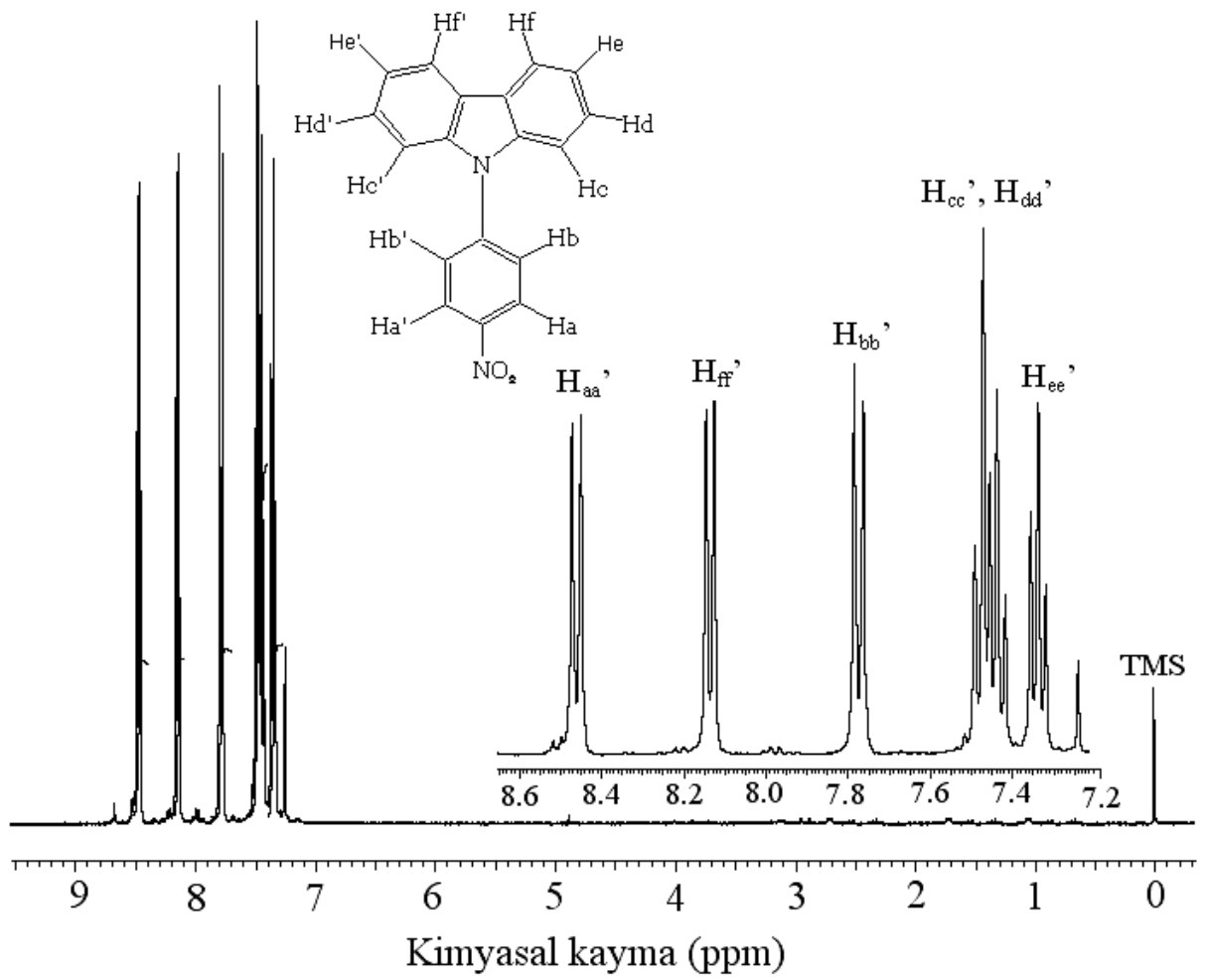
- Sapp S. A. G., Sotzing A., ve Reynolds J.R., 1998. High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. *Chemistry of Materials*, 10 (8): 2101-2108.
- Saraswathi R., Gerard M. ve Malhotra BD., 1999. Characteristics of Aqueous Polycarbazole Batteries. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1): 145-150.
- Sariciftci 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.
- a) Sönmez G., Sönmez H.B., Shen C.K.F., Jost R.W., Rubin Y. Ve Wudl F., 2005. A processable green polymeric electrochromic. *Macromolecules*, 38: 669-675.
- b) Schwendeman I., Hickman R., Sonmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D.M. ve Reynolds J.R., 2002. Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices. *Chemistry of Matterials*, 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.
- a) Toppare L., Durmus A., Gunbas G.E. ve Camurlu P., 2007. A Neutral State Green Polymer With a Superior Transmissive Light Blue Oxidized State. *Chemical Communications*, 31: 3246-3248. b) Toppare L., Gunbas G.E. ve Durmus A., 2008. Could Green Be Greener? Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States For Completion Of RGB Color Space. *Advanced Materials*, 20 (4): 691-695.
- 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-

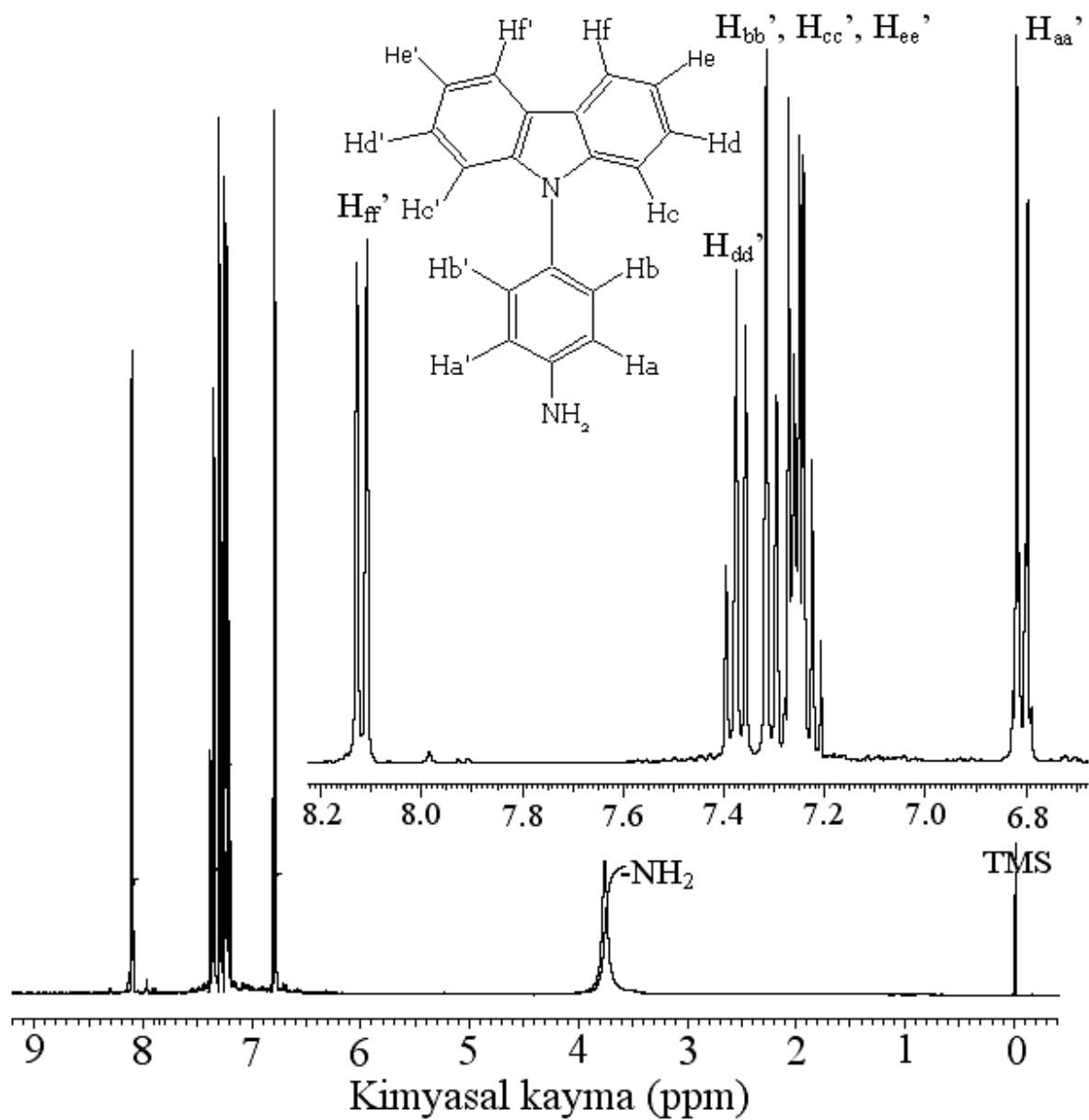
- yl)triphenylamine Units. *Journal of Polymer Science.: Part A: Polymer Chemistry*, 48: 4775-4789.
- Watkins A.R., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by the Interaction Between Electronically Excited molecules and Inorganic Ions. *Journal of Physical Chemistry*, 78: 1885-1890.
- Wudl F., Kobayashi M. ve Heeger AJ., 1984. Conducting Polymers of Thiophene and Its Benzolog. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, 188, (AUG): 140-poly.
- Xi Z., Liu F., Zhou Y. ve Chen W., 2008. CuI/L (L=pyridine-functionalized 1,3-diketones) catalyzed C–N coupling reactions of aryl halides with NH-containing heterocycles. *Tetrahedron*, 64 (19): 4254-4259.
- 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

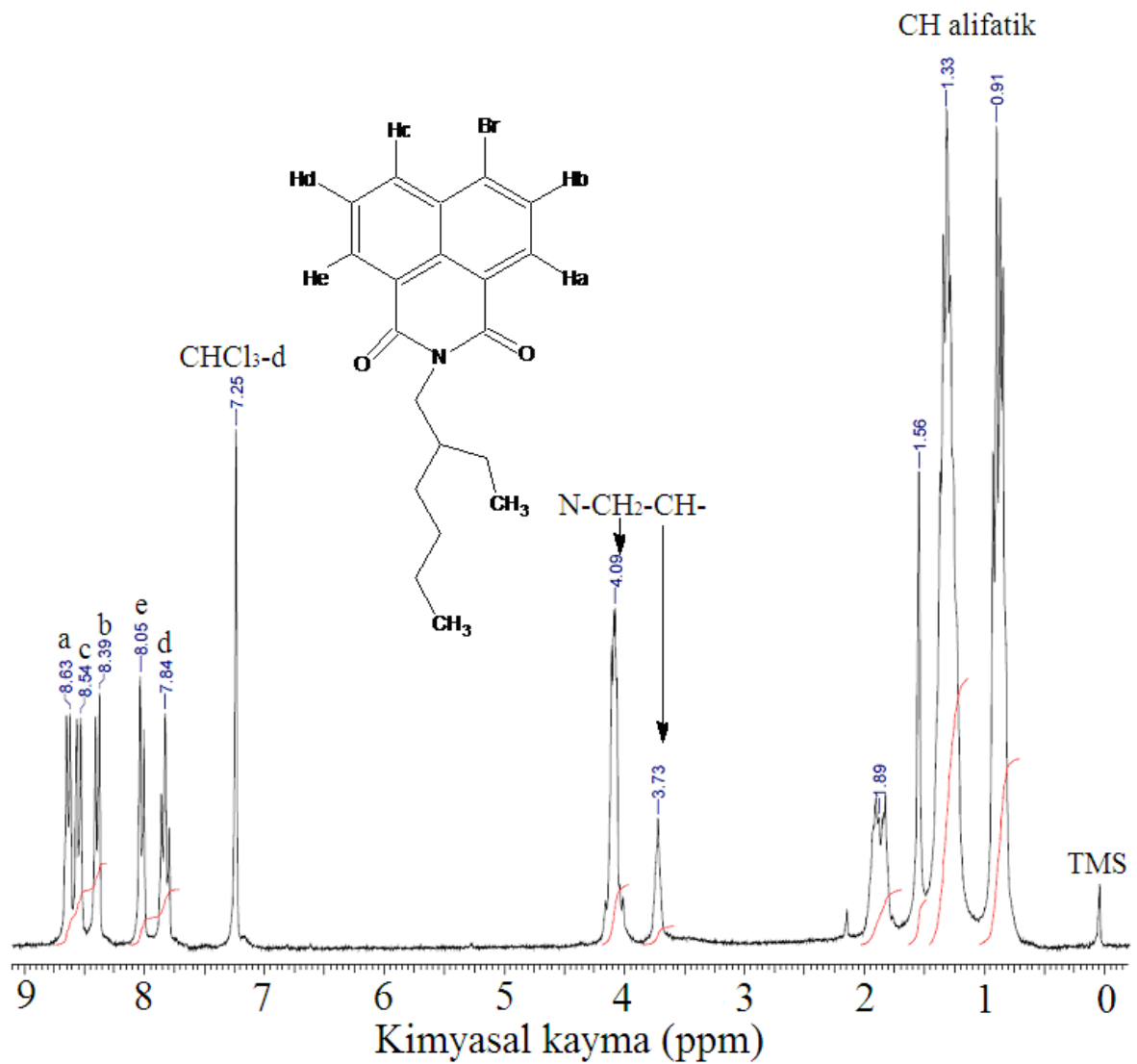
	Sayfa No
Ek 1. <i>N</i> -(4-nitrofenil)-karbazol'e (F1) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	II
Ek 2. <i>N</i> -(4-aminofenil)-karbazol'e (F2) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	III
Ek 3. 6-Bromo-2-(2-etilhekzil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]izokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion'a (F4) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	IV
Ek 4. 6-(dimetilamino)-2-(2-etilhegzil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]izokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion'a (NANI) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	V
Ek 5. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil'e (F6) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	VI
Ek 6. 2,7-dinitro-9 <i>H</i> -karbazol'e (F7) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	VII
Ek 7. 2,7, diamino-9 <i>H</i> -karbazol' e (F8) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	VIII
Ek 8. 2,7-di-2-tiyenil-9 <i>H</i> -karbazol'e (F10) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	IX



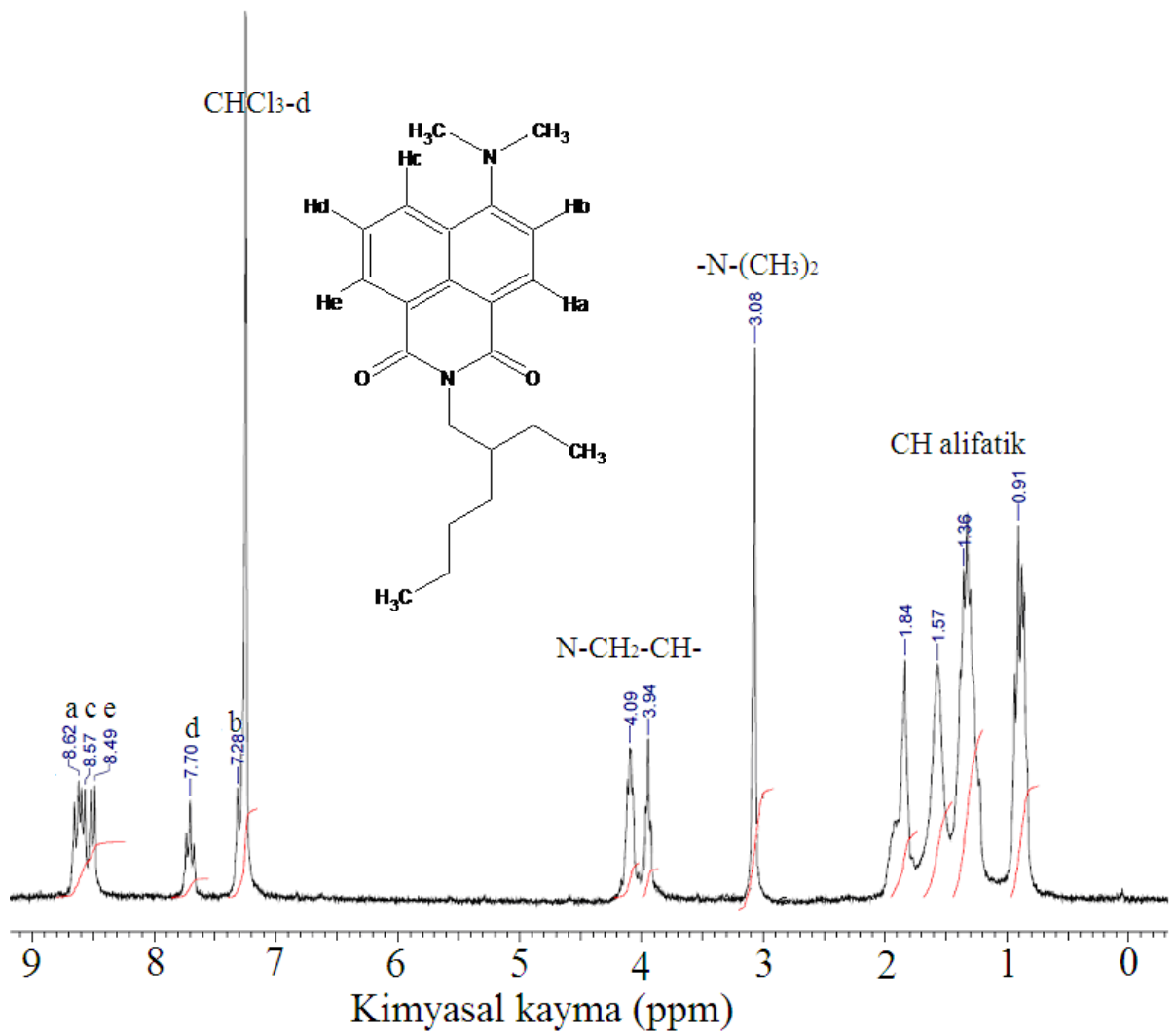
Ek 1. *N*-(4-nitrofenil)-karbazol'e (F1) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



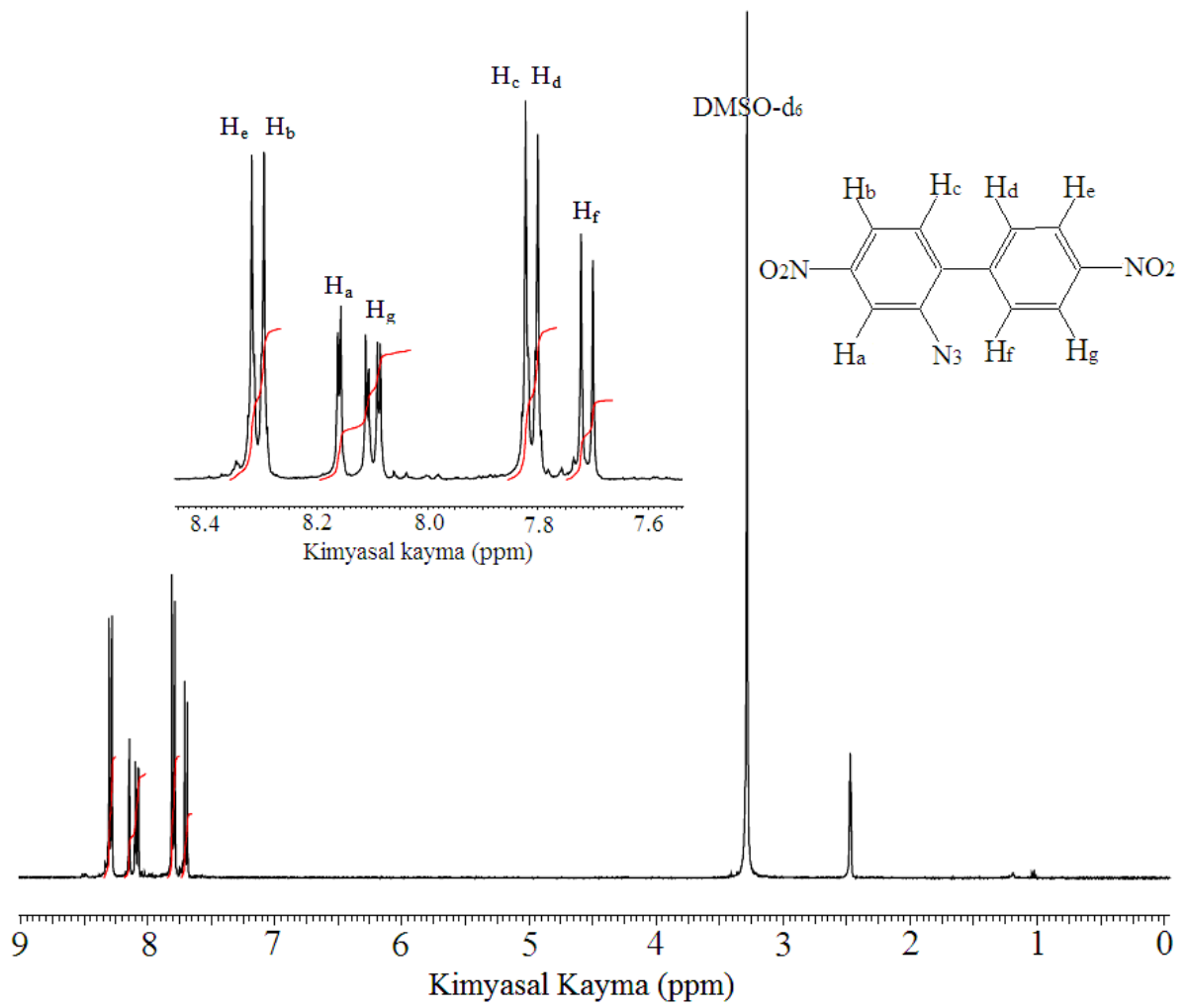
Ek 2. *N*-(4-aminofenil)-karbazol'e (F2) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



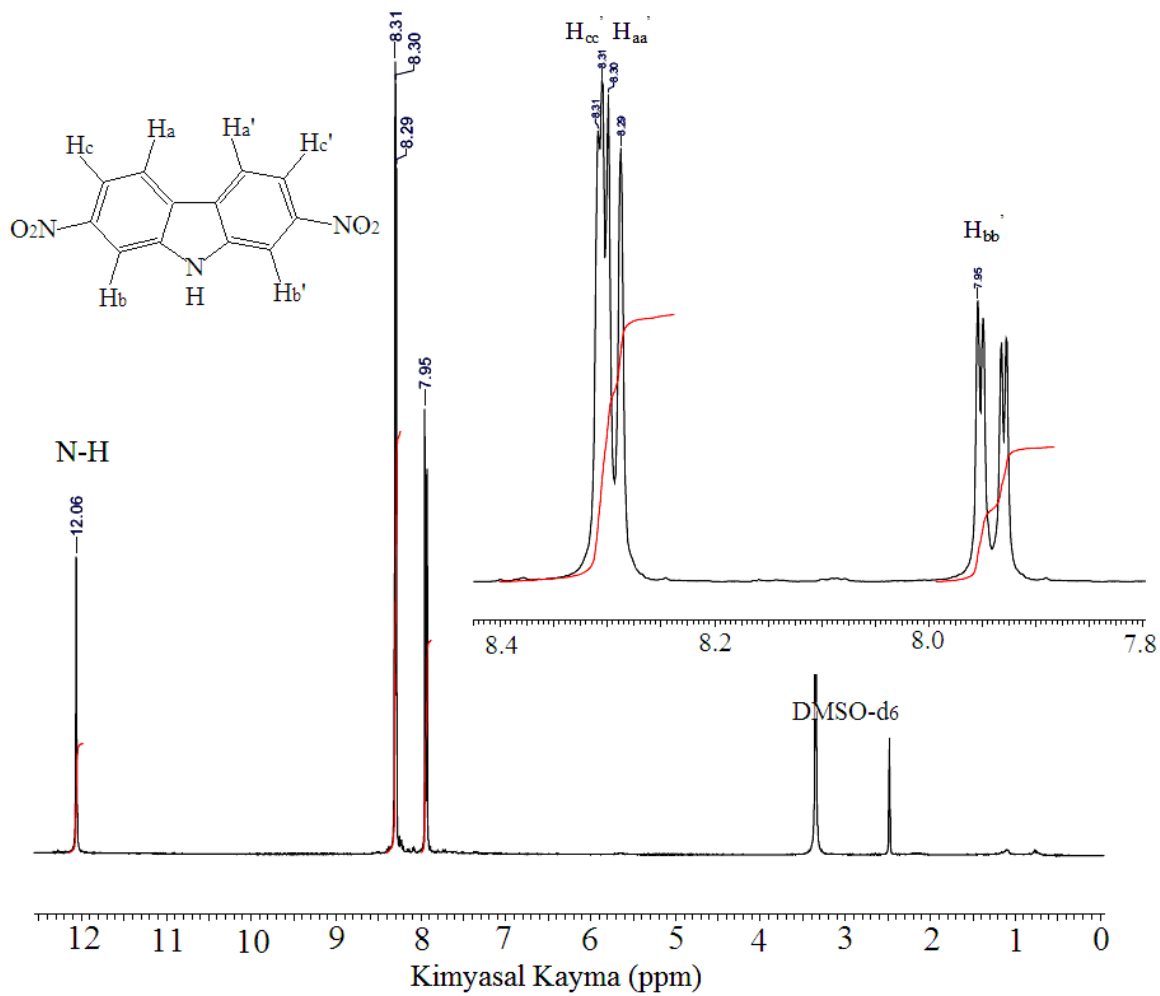
Ek 3. 6-Bromo-2-(2-etilhekzil)-1*H*-benzo[*de*]izokinolin-1,3(2*H*)-dion'a (F4) ait ¹H-NMR spektrumu



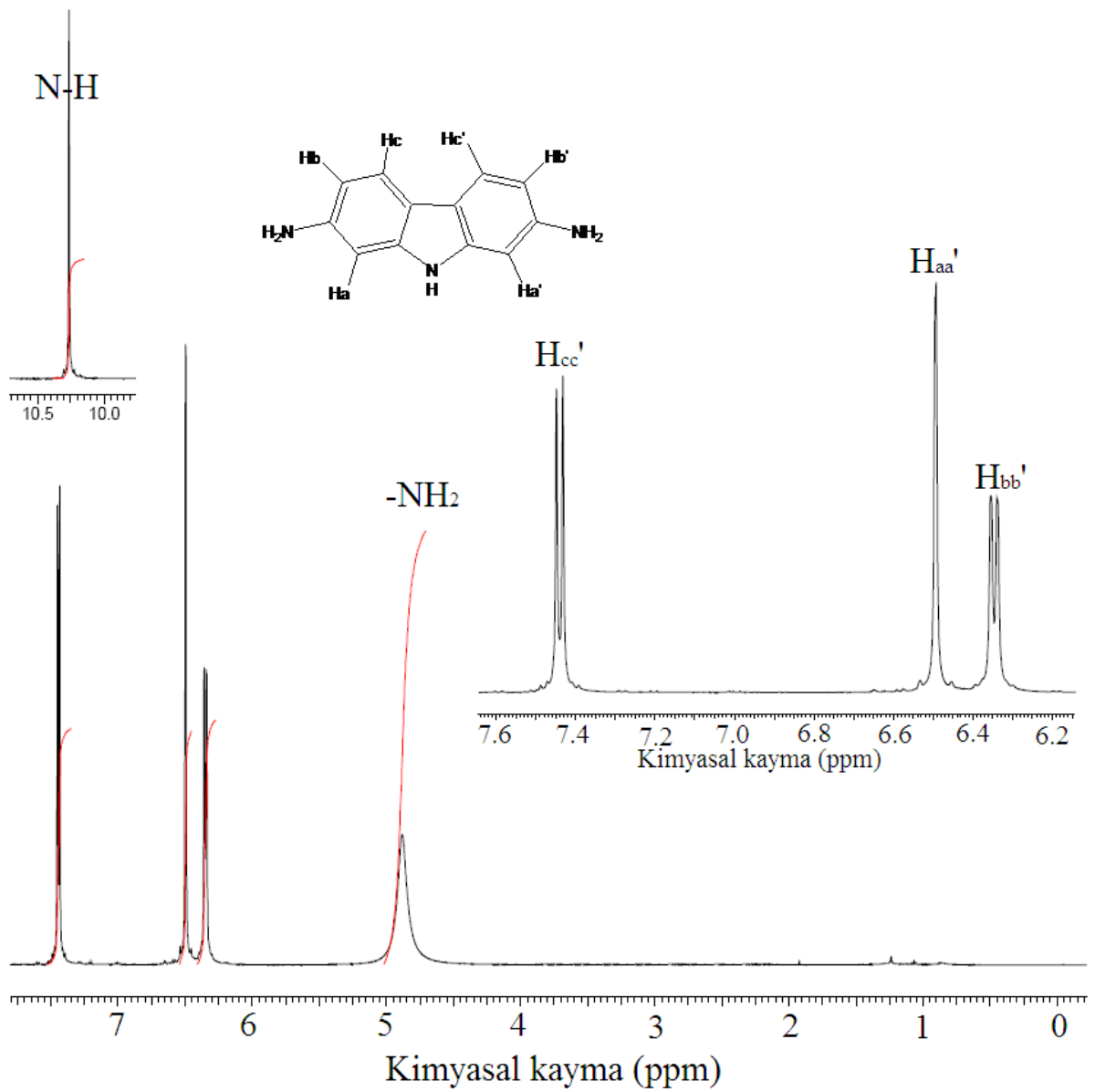
Ek 4. 6-(dimetilamino)-2-(2-etilhegzil)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion'a (NANI) ait ¹H-NMR spektrumu



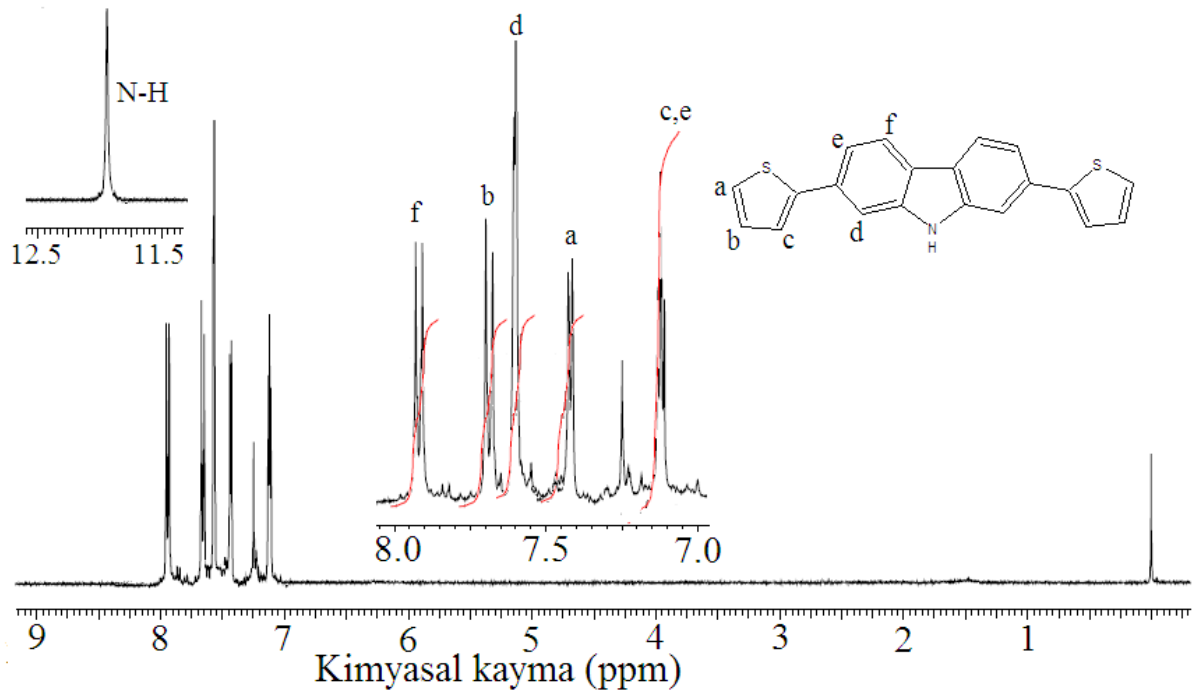
Ek 5. 2-azido-4,4'-dinitrobifenil'e (F6) ait ^1H -NMR spektrumu



Ek 6. 2,7-dinitro-9H-karbazol'e (F7) ait ¹H-NMR spektrumu



Ek 7. 2,7, diamino-9H-karbazol' e (F8) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek 8. 2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol'e (F10) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

ÇİZELGELER

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.....	11
Çizelge 4.1. F3 ve poli-F3'ün elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.....	75
Çizelge 4.2. F5 ve sentezlenen NFK, Br-NI, NANI standart bileşiklerinin elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.....	86
Çizelge 4.3. F11 ve TKT monomer ve polimerlerinin elektrokimyasal ve optik HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.....	99

ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları.....	2
Şekil 1.2. Konjüge polimerlerin yapısı a) Poliasetilen b) Politiyofen	4
Şekil 1.3. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı	4
Şekil 1.4. İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi	5
Şekil 1.5. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler	6
Şekil 1.6. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi	7
Şekil 1.7. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri	8
Şekil 1.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi	9
Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi	11
Şekil 1.10. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması	13
Şekil 1.11. Karbazol türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.....	14
Şekil 1.12. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorbsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı	16
Şekil 1.13. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi	17
Şekil 1.14. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjitik olarak karşılıkları	18
Şekil 1.15. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması	18
Şekil 1.16. Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler.....	20
Şekil 1.17. Jablonski diyagramında fotofiziksel olaylar	22
Şekil 1.18. Dexter tipi enerji transfer mekanizması	24
Şekil 1.19. Förster tipi enerji transfer mekanizması	24
Şekil 1.20. Förster enerji transfer mekanizması için absorpsiyon emisyon spektrumlarının örtüşmesi	25
Şekil 1.21. Floresans sönümlenmesi olayı.....	26
Şekil 3.1. F3 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	54
Şekil 3.2. F5 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	59

Şekil 3.3. F5-EDOT' un elektrokimyasal kopolimerizasyonu	60
Şekil 3.4. F11 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	66
Şekil 3.5. TKT monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	67
Şekil 4.1. F3 molekülünün çıkış bileşiklerinin FT-IR spektrumları	69
Şekil 4.2. F3 molekülünün FT-IR spektrumu	70
Şekil 4.3. F3 molekülünün ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.4. F3 (a) ve poli-F3'ün (b) CH ₂ Cl ₂ içerisinde alınmış UV-Vis absorsiyon spektrumları	72
Şekil 4.5. NFN (a), F3 (b) ve poli-F3 molekülüne CH ₂ Cl ₂ içerisinde alınmış floresans spektrumları (eşit konsantrasyonda)	73
Şekil 4.6. F3 ve poli-F3'de donör-akseptör birimler arasında gözlenen elektron transfer mekanizması	73
Şekil 4.7. F3 ve poli-F3'ün döngüsel voltamogramları	74
Şekil 4.8. poli-F3 filmin 0 ile +1,8V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri	77
Şekil 4.9. poli-F3 filmin -1 ile -1,6 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri	78
Şekil 4.10. poli-F3 filme ait kinetik çalışma	80
Şekil 4.11. F5 monomeri ve çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları	81
Şekil 4.12. F5 molekülünün ¹ H-NMR spektrumu	82
Şekil 4.13. F5 monomeri ve standart moleküllere ait UV-Vis absorsiyon ve floresans spektrumları (eşit konsantrasyonda)	84
Şekil 4.14. F5 molekülünde gözlenen floresans sönümlenmesi a) gün ışığı altında b) 366 nm ışık altında	84
Şekil 4.15. F5 monomeri ve standart moleküllere ait döngüsel voltamogramlar	85
Şekil 4.16. İTO/Cam yüzeyinde elde edilen F5, F5-EDOT, EDOT polimerik filmler .	87
Şekil 4.17. PEDOT filmin -0.9 ile +1.0 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri	88
Şekil 4.18. F5-EDOT kopolimer filmin -0.9 ile +1.2 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri	89
Şekil 4.19. F5-EDOT kopolimer filme ait kinetik çalışma	90
Şekil 4.20. F11 monomerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları	92
Şekil 4.21. F11 monomerine ve çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları	93
Şekil 4.22. F11 monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu	94

Şekil 4.23. TKT standart bileşiğe ait ¹ H-NMR spektrumu	94
Şekil 4.24. TKT standart bileşiği (a) ve F11'e (b) ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları	95
Şekil 4.25. poli-TKT (a) ve poli-F11'e (b) ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	96
Şekil 4.26. TKT standart bileşiği (a) ve F11'e (b) ait döngüsel voltamogramlar	97
Şekil 4.27. F11 ve TKT polimerlerine ait döngüsel voltamogramlar	98
Şekil 4.28. TKT polimer filmin 0 ile +1.4 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri	100
Şekil 4.29. F11 polimer filmin 0 ile +1.6 V aralığındaki spektroeletrokimyasal davranışı ve meydana gelen renk değişimleri.....	101
Şekil 4.30. F11 (a) ve TKT (b) polimer filmlere ait kinetik çalışma	102

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma BAYCAN KOYUNCU
Doğum Yeri : Yenice/ÇANAKKALE
Doğum Tarihi : 06.02.1981

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Ege Üniversitesi-Fen Fakültesi-Kimya Bölümü 1999-2004
Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Fen Bilimleri
Enstitüsü- Kimya Anabilim Dalı 2004-2006
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) Yayınlar SCI Diğer

- 1) **Fatma Baycan Koyuncu**, Sermet Koyuncu, Eyup Ozdemir, A new donor-acceptor carbazole derivative: Electrochemical polymerization and photo-induced charge transfer properties, Synthetic Metals, submitted to journal
- 2) **Fatma Baycan Koyuncu**, Sermet Koyuncu and Eyüp Özdemir, A novel donor-acceptor polymeric electrochromic containing carbazole and 1,8-naphthalimide as subunit, Electrochimica Acta, 55, 4935-4941 2010
- 3) Ozde Deniz İş, **Fatma Baycan Koyuncu**, Sermet Koyuncu, Eyüp Özdemir, A new imine coupled Pyrrole-Carbazole-Pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism, Polymer, 51, 1663-1669 2010
- 4) 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

5) Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, **Fatma Baycan Koyuncu**, Banu Aydin, Mustafa Can, Emre Sefer, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, 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, 2009

6) Sermet Koyuncu, İsmet Kaya, **Fatma Baycan Koyuncu** and Eyüp Özdemir, Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing Thiophene and Carbazole units, Synthetic Metals, 159(11), 1034-1042, 2009

7) Sermet Koyuncu, Emre Sefer, **Fatma Baycan Koyuncu**, Ceylan Zafer, Şeraffetin Demiç İsmet Kaya, Eyüp Özdemir, Sıdık İçli, A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties, Synthetic Metals, 159, 2013-2021, 2009

8) İsmet Kaya, **Fatma Baycan**, Fatih Doğan, Synthesis, characterization, conductivity, band gap and kinetic of poly4-[(2-mercaptophenyl) imino methyl] phenol, Journal Of Applied Polymer Science, 112, 1234-1243, 2009

9) İsmet Kaya and **Fatma Baycan**, Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer-metal complexes, Synthetic Metals, 157, 659-669, 2007

b) Bildiriler Uluslararası Ulusal

1) 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

2) 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,

3) Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, Eyüp Özdemir, Yan Grupta Naftalimit Kromofor İçeren Yeni Bir Donör Akseptör Tipi Karbazol Polimerinin Sentezi ve Elektro-optik Özelliklerinin İncelenmesi, 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Kocaeli ve Sergisi, P1/31, 2010

4) Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, Eyup Ozdemir, Electrochromic properties of a novel donor-acceptor carbazole- 1,8-naphthalimide polymer, NanoTR 2009 konferansı, Eskisehir, TÜRKİYE, 2009.

5) Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Emre Sefer, **Fatma Baycan Koyuncu**, Serafettin Demic, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, Electrochromic device application of a new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit, NanoTR 2009 konferansı, Eskisehir, TÜRKİYE, 2009.

6) Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, **Fatma Baycan Koyuncu**, Banu Aydin, Mustafa Can, Emre Sefer, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, Photovoltaic properties of novel soluble Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group, NanoTR 2009 konferansı, Eskisehir, TÜRKİYE, 2009.

7) İsmet Kaya, **Fatma Baycan Koyuncu**, Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer-metal complexes, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.

8) Fatma Baycan, Selahattin Yılmaz, Yusuf Dilgin, Belgi Uslu, Sibel A. Özkan, Zopiklon' un Voltametrik Metotlar İle Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Tayini, 6. Elektrokimya Günleri, Eskişehir, 2005.

9) Selahattin Yılmaz, Hasan Özcan, **Fatma Baycan**, Colorimetric Determination of Activated Chlorine Dioxide in the Waters of Troia and Its Effect on Environment, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005.

10) Selhattin Yılmaz, Muhammet Türkođlu, Fatma Arık olakođlu, zlem Tonguç Yayıntaş, Sermet Koyuncu, **Fatma Baycan**, Fikret akır, Atık Sulardaki Ağır Metal Kirliliđinin biyolojik ve Fizikokimyasal Açıdan evresel Etkisinin İncelenmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005.

11) **Fatma Baycan**, Nebiş ztürk, Neslihan Ulu, Melike Akkılıç, Onur Yayayürük, Tülin Deniz, Emür Henden, Bor Minerallerinden Arsenik Giderilmesi, , I. Ulusal Bor alıştayı, Ankara, 2005

12) M.Berrin Kayman, Adil Doğan, **Fatma Baycan**, Selhattin Yılmaz, Akköy Yöresi (Ezine, Çanakkale) Fırın Curuflarının, Bor Bileşikleri İle Pişmiş Toprak Üzerindeki Renklendirme Uygulamaları, , XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005

c) Katıldığı Projeler

1) “Donor- Akseptör Tipi Karbazol İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı, ÇOMU-BAP 2007/28, Araştırmacı, 2007-2009.

2) “Yapısında farklı uzunlukta alkil zincirleri içeren karbazol birimlerine sahip iletken polimerlerin sentezi ve elektrokromik malzemelerde kullanımları”, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı, ÇOMU-BAP 2010/60, Araştırmacı, 2010-devam ediyor.

İŐ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: anakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü-Araştırma Görevlisi 2004-bugün.

İLETİŐİM

E-posta: fatmabaycan@hotmail.com