

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ TİP 2,5-Dİ(2-TİYENİL)PİROL TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE
TEKNOLOJİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

TUĞBA SOĞANCI

DENİZLİ, EYLÜL - 2017

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ TİP 2,5-Dİ(2-TİYENİL)PİROL TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE
TEKNOLOJİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

TUĞBA SOĞANCI

DENİZLİ, EYLÜL - 2017

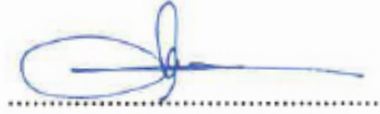
KABUL VE ONAY SAYFASI

Tuğba SOĞANCI tarafından hazırlanan “Yeni Tip 2,5-di(2-tiyenil)pirol Türevlerinin Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Teknolojik Uygulamaları” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 08.09.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

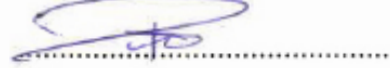
Danışman
Prof.Dr. Metin AK



Üye
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ



Üye
Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU



Üye
Doç. Dr. Dilek ODACI DEMİRKOL



Üye
Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
27.09.2017 tarih ve 38/19 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar
Koordinatörlüğü tarafından PAU BAP 2015FBE055 ve TÜBİTAK 115Z665
nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Tuğba SOĞANCI



ÖZET

**YENİ TİP 2,5-Dİ(2-TİYENİL)PIROL TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE TEKNOLOJİK UYGULAMALARI
DOKTORA TEZİ
TUĞBA SOĞANCI
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, EYLÜL - 2017

Heterohalkalı bileşikler sınıfında yer alan pirol sahip olduğu aromatiklik ve yapısına katıldığı moleküle sağladığı delokalizasyon ile organik sentez ve elektroaktif materyal uygulamalarında geniş yer bulan bir bileşiktir.

Bu amaçla tez kapsamında, aromatik hidrazitler kullanılarak Paal-Knorr yöntemi ile yeni nesil amid sübstitüye 2,5-di(2-tiyenil) pirol türevi elektroaktif monomerleri sentezlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile tiyofen grupları üzerinden polimerleştirme gerçekleştirilip, homopolimerleri ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen monomerlerin karakterizasyonları ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknikleriyle gerçekleştirilerek dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polimerik yapılar elde edilmiş ve polimerlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları incelenmiştir. Sabit akım ve sabit gerilim elektroliz yöntemleri kullanılarak elektrokimyasal polimerleşme çeşitli destek elektrolit - çözücü sistemlerinde çalışılmıştır. Bunun yanında uygulanan potansiyele bağlı optik özelliklerdeki değişim incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen polimerlerin spektroeletrokimyasal, kinetik, kolorimetrik ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen malzemelerin, elektrokromik cihaz uygulamaları teknolojik uygulamalar çatısı altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerler ile, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kullanılarak sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihazlar yapılmıştır. Hazırlanan elektrokromik cihazların, kısa tepki sürelerinin, yüksek optik kontrastlarının ve yüksek dayanıklılıklarının olduğunu kanıtlamışlardır.

ANAHTAR KELİMELE: İletken polimerler, Elektrokromik özellikler, Elektrokromik cihazlar

ABSTRACT

SYNTHESIS AND ELECTROPOLYMERIZATION OF NEW TYPE 2,5-DI(2-THIENYL)PYRROLE DERIVATIVES AND ITS TECHNOLOGICAL APPLICATION
PH.D THESIS
TUGBA SOGANCI
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. METIN AK)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2017

Pyrrole is a compound which is widely used in organic synthesis and electroactive material applications owing to aromaticity that is possessed within heterocyclic compounds and delocalization which is provided in the attended structure. Synthesis of pyrrole with Paal-Knorr method is an old method however this method is usually applied with aromatic and aliphatic amines.

For this purpose, scope of thesis, a new generation amide-substituted 2,5-di (2-thienyl) pyrrole derived electroactive monomers were synthesized by Paal-Knorr method using aromatic hydrazides. Polymerization has carried out on thiophene groups by using electrochemical polymerization and its homopolymers and its copolymers with using 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) were synthesized. The characterization of the obtained monomers was carried out by ^1H -NMR and ^{13}C -NMR techniques, and polymeric structures were obtained by using cyclic voltammetry technique and the reduction and oxidation behaviors of the polymers were investigated. Electrochemical polymerization have been carried out in various supporting electrolyte - solvent systems by potentiostatic and galvanostatic methods. In addition to this, the change in the optical properties depending on the applied potential was investigated. Within this scope, the spectroelectrochemical, kinetic, colorimetric and electrochromic properties of the polymers have been investigated.

The scope of technologic application, electrochromic devices (ECDs) were prepared in sandwich form for novel six conductive polymers and the ratio of decrease in the charge density depending on applied potential, has evidenced that the electrochromic device had good redox stability.

KEYWORDS: Conducting polymer, Electrochromic properties, Electrochromic devices

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xv
SEMBOL LİSTESİ	xvii
ÖNSÖZ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 Çalışmanın Amacı	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 İletken Polimerler	6
2.2 İletken Polimerlerde Band Teorisi ve İletkenlik Mekanizması	7
2.2.1 Bant Teorisi.....	7
2.2.2 İletken Polimerlerde Katkılama	8
2.3 İletken Polimerlerin Sentezi	11
2.3.1 Kimyasal polimerizasyon	12
2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon	13
2.3.2.1 Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması.....	15
2.3.2.2 Sabit potansiyel elektrolizi (Potansiyostatik).....	16
2.3.2.3 Sabit akım elektrolizi (Galvanostatik)	17
2.3.2.4 Dönüşümlü voltametri.....	18
2.4 İletken Kopolimerler	21
2.4.1 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT).....	22
2.5 İletken Polimerlerin Karakterizasyonu.....	22
2.6 Kromizm.....	23
2.6.1 Elektrokromizm	23
2.6.2 İletken Polimerlerde Elektrokromizm	23
2.6.3 Spektroelektrokimya	25
2.7 Elektrokromik Optik Kontrast ve Tepki Zamanı.....	25
2.8 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	26
2.8.1 Elektrokromik Cihazlar (ECD).....	26
3. Deneysel Çalışmalar.....	28
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	28
3.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometrisi (NMR).....	28
3.2.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon Hücresi	28
3.2.3 Potansiyostat ve dönüşümlü voltametri sistemi.....	29
3.2.4 UV-görünür bölge spektrofotometresi.....	29
3.3 Monomerlerin ve Polimerlerinin Sentez Prosedürleri	29
3.3.1 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid'e (PBA) Sentezi	29

3.3.2	PBA' nınelektropolimerizasyonu veelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	30
3.3.3	Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid-ko-3,4-etilen dioksi tiyofen) (P(PBA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	30
3.3.4	N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid'e (PNA) Sentezi	31
3.3.5	PNA' nınelektropolimerizasyonu veelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	31
3.3.6	Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isonikotinamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(PNA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	32
3.3.7	N ¹ ,N ⁴ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid (BTPA) Sentezi	33
3.3.8	BTPA' nınelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	34
3.3.9	Elektrokimyasal yöntemle poli(N ¹ ,N ⁴ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(BTPA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	34
3.3.10	N ¹ ,N ³ ,N ⁵ -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid (TCA) Sentezi	35
3.3.11	TCA' nınelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	36
3.3.12	Elektrokimyasal yöntemle poli(N ¹ ,N ³ ,N ⁵ -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(TCA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	37
3.3.13	5-amino-N ¹ ,N ³ -bis (2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (a-TPPA) Sentezi	38
3.3.14	a-TPPA' nınelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	39
3.3.15	Elektrokimyasal yöntemle poli(5-amino-N ¹ ,N ³ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(a-TPPA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	39
3.3.16	5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden)) bis(N ¹ ,N ³ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (DABTP) Sentezi	40
3.3.17	DABTP'inelektropolimerizasyonu veelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	41
3.3.18	Elektrokimyasal yöntemle poli(5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden))bis(N ¹ ,N ³ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isoftalamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(DABTP-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	42
3.3.19	N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi)benzamid'e (TPVB) Sentezi	43
3.3.20	TPVB'inelektropolimerizasyonu veelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	43

3.3.21 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi) benzamid-ko- 3,4-etilendioksi tiyofen) (P(TPVB-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi.....	44
3.3.22 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris (dodesiloksi) benzamid'e (TPDOB) Sentezi	45
3.3.23 TPDOB'inelektropolimerizasyonu veelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	46
3.3.24 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi) benzamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(TPDOB-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi.....	46
3.3.25 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamide (DOB) Sentezi	47
3.3.26 DOB'inelektropolimerizasyonu veelektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması	48
3.3.27 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamide-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(DOB-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi.....	48
3.4 Elde edilen polimerik filmlere ait spektroelektrokimyasal çalışmalar.....	49
3.4.1 In-situ Polimerizasyon	50
3.4.2 Optik Kontrast ve Tepki Süresi Çalışmaları	50
3.5 Elektrokromik Cihazların Oluşturulması	51
4. Bulgular ve Tartışma.....	51
4.1 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) benzamid'e (PBA) monomerinin karakterizasyonu	52
4.1.1 PBA'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	52
4.1.2 PBA ve PBA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler	53
4.1.3 P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler	54
4.1.4 P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler	56
4.1.5 P(PBA) Homopolimeri ve P(4) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	59
4.2 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isonikotinamid'e (PNA) monomerinin karakterizasyonu	63
4.2.1 PNA'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	63
4.2.1 PNA ve PNA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler	64
4.2.2 P(PNA) Homopolimeri ve P(PNA-ko-EDOT) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	65
4.3 N ¹ ,N ⁴ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid (BTPA) monomerinin karakterizasyonu	69
4.3.1 BTPA'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	69
4.3.2 BTPA ve BTPA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler.....	70
4.3.3 P(BTPA) Homopolimeri ve P(BTPA-ko-EDOT) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	72
4.3.4 Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(BTPA)/P(EDOT) ve P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT)) Spektroelektrokimyası.....	77

4.4	N^1, N^3, N^5 -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid (TCA) Ait Deneysel Çalışmalar	80
4.4.1	TCA'ya ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları	80
4.4.2	TCA ve TCA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler	81
4.4.3	P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler	83
4.4.4	P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler	84
4.4.5	P(TCA) Homopolimeri ve P(2) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	87
4.4.6	Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(TCA)/P(EDOT) ve P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT)) Spektroelektrokimyası	90
4.5	5-amino- N^1, N^3 -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid'e (a-TPPA) Monomerinin Karakterizasyonu	94
4.5.1	a-TPPA'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları	94
4.5.2	a-TPPA ve a-TPPA -ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler	95
4.5.3	P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler	97
4.5.4	P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler	98
4.5.5	P(a-TPPA) Homopolimeri ve P(3) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	102
4.5.6	Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(a-TPPA)/P(EDOT) Spektroelektrokimyası	107
4.6	5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden))bis(N^1, N^3 -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (DABTP) Ait Deneysel Çalışmalar.....	109
4.6.1	DABTP'ya ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları	109
4.6.2	DABTP ve DABTP-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler	110
4.6.3	P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler	111
4.6.4	P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler	113
4.6.5	P(DABTP) Homopolimeri ve P(2) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	116
4.7	N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi)benzamid'e (TPVB) Monomerinin Karakterizasyonu	121
4.7.1	TPVB'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları	121
4.7.2	TPVB ve TPVB-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler....	122
4.7.3	P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT) ve 'e ait Elektrokromik Özellikler	124
4.7.4	Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(TPVB)/P(EDOT)) Spektroelektrokimyası	130
4.8	N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi) benzamid'e (TPDOB) Monomerinin Karakterizasyonu	131
4.8.1	TPDOB'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları	131
4.8.2	P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokimyasal ve Elektrokromik Çalışmalar	134

4.8.3	P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokromik Çalışmalar	136
4.8.4	P(TPDOB)'un Floresans Özelliği	138
4.9	N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benamid'e (DOB) Monomerinin Karakterizasyonu	139
4.9.1	DOB'a ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	139
4.9.2	P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokimyasal ve Elektrokromik Çalışmalar	141
4.9.3	P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokromik Çalışmalar	143
4.9.4	DOB ve P(TPDOB)'un Floresans Özelliği	145
5.	SONUÇLAR.....	153
6.	KAYNAKLAR.....	155
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	161



ŞEMA LİSTESİ

Şema 2. 1: PEDOT'un moleküler şeması.....	22
Şema 3. 1: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid (PBA) sentez şeması.....	30
Şema 3. 2: P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT)'un sentez şeması	31
Şema 3. 3: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid (PNA) sentez şeması	32
Şema 3. 4: P(PNA) ve P(PNA-ko-EDOT)'un sentez şeması	33
Şema 3. 5: N ¹ ,N ⁴ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid (BTPA) sentez şeması	34
Şema 3. 6: P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT)'un sentez şeması.....	35
Şema 3. 7: N ¹ ,N ³ ,N ⁵ -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid (TCA) sentez şeması	36
Şema 3. 8: P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT)'un sentez şeması	38
Şema 3. 9: 5-amino-N ¹ ,N ³ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isofhtalamid (a-TPPA) sentez şeması	39
Şema 3. 10: P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT)'un sentez şeması	40
Şema 3. 11: 5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden))bis(N ¹ ,N ³ -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isofhtalamid (DABTP) sentez şeması	41
Şema 3. 12: P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT)'un sentez şeması.....	42
Şema 3. 13: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi) benzamid (TPVB) sentez şeması	43
Şema 3. 14: P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT)'un sentez şeması.....	44
Şema 3. 15: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi)benzamid (TPDOB) monomerine ait sentez şeması.....	45
Şema 3. 16: P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT)'un sentez şeması.....	47
Şema 3. 17: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamide (DOB) monomerine ait sentez şeması	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1: Literatürde yer alan bazı iletken polimer şekilleri.....	2
Şekil 1. 2: SNS gövdesi, yeni amid sübstitüye SNS ve amid sübstitüye SNS polimeri	3
Şekil 2. 1: Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimerleşmesi	6
Şekil 2. 2: İletken, yarı iletken ve yalıtkanlara ait bant boşluğu teorisi.....	8
Şekil 2. 3: İletken polimerlerde p-tipi (sol) ve n-tipi (sağda) moleküler katkılama şematik gösterimi.....	9
Şekil 2. 4: Politiyofen zincirinin a) p-tipi katkılama ve b) n-tipi katkılamayla oluşan zincir yapısı ve bant teorisinin şematik gösterimi (Le, Kim, & Yoon, 2017).....	11
Şekil 2. 5: Alkil sübstitüye tiyofenin Lewis asidi oksidatif polimerizasyonu ..	12
Şekil 2. 6: Poliheterosikliklerin elektrokimyasal sentez şeması.....	14
Şekil 2. 7: Tiyofene ait elektrokimyasal sentez şeması	15
Şekil 2. 8: İletken polimerlerde dedoping ve p-katkılama şeması.....	16
Şekil 2. 9: Voltametrde kullanılan voltaj ve zaman uyarım sinyalleri ve ilgili akım yanıtları: a)çevrimsel voltametri potansiyeli ve b)karşılık gelen akım yanıtları.....	19
Şekil 2. 10: Tersinir bir reaksiyon için tipik dönüşümlü voltametri grafiği	20
Şekil 2. 11: Tersinir olmayan bir reaksiyon için tipik dönüşümlü voltametri grafiği	20
Şekil 2. 12: Ana polimer zincirinde farklı sübstitüye gruplara sahip politiyofen ve polipirrolün nötr ve oksidasyon halindeki renk değişimi (J Roncali, 1992)	24
Şekil 2. 13: Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.....	27
Şekil 4. 1: PBA'ya ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil 4. 2: a) 0,05 M PBA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3), e) (1/4) değişen PBA/EDOT oranlarında kopolimere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /AN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	54
Şekil 4. 3: a) 0,05 M P(PBA)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3), e) (1/4) değişen PBA/EDOT oranlarında kopolimerlere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /AN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	55
Şekil 4. 4: PBA/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(1), b)P(2), c)P(3), d)P(4), e)P(5), f) P(EDOT)'a ait spektroeletrokimya grafikleri...	58
Şekil 4. 5: a) PBA'nin EDOT ile kopolimerizasyonu için f1 monomer besleme oranına karşı, F1 kopolimer bileşimi grafiği, b) PBA ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği.....	58
Şekil 4. 6: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO ₄ /ACN içerisinde a) P(PBA), b) P(PBA-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramları, c) P(PBA)'ya, b) P(PBA-ko-EDOT)'a ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı	

grafiği	60
Şekil 4. 7: a) P(PBA), b) P(4)'e ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(PBA), d) P(4)'e ait farklı dalga boylarında gözlenen Absorbans-Zaman grafiği.....	61
Şekil 4. 8: 0,1 M LiClO ₄ /ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, 430 ve 900 nm'de a) P(PBA)'ya ait, 565 ve 1000 nm'de b) P(4)'e Absorbans-Zaman grafikleri	62
Şekil 4. 9: PNA'ya ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu	64
Şekil 4. 10: a) 10 ⁻² M PNA'ya ait, b) P(PNA-ko-EDOT) kopolimerine ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /AN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	65
Şekil 4. 11: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO ₄ /ACN içerisinde a) P(PNA), b) P(PNA-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramları, c) P(PNA)'ya, b) P(PNA-ko-EDOT)'a ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği..	66
Şekil 4. 12: 0,1 M TBP ₆ /DCM içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'ya ait spektroelektrokimya grafikleri	67
Şekil 4. 13: 0,1 M TBP ₆ /DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, 430 ve 850 nm'de a) P(PNA)'ya ait, 443 ve 870 nm'de b) P(PNA-ko-EDOT)'a Absorbans-Zaman grafikleri.....	69
Şekil 4. 17: BTPA'e ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu	70
Şekil 4. 18: a) 0,05 M BTPA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen PBA/EDOT oranlarında kopolimere ait, 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M TBP ₆ /DCM çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	72
Şekil 4. 19: Değişen tarama hızlarında 0,1 M TBP ₆ /DCM içerisinde a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramları, c) P(BTPA)'ya, b) P(BTPA-ko-EDOT)'a ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği	73
Şekil 4. 20: 0,1 M TBP ₆ /DCM içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'ya ait spektroelektrokimya grafikleri	74
Şekil 4. 21: 0,1 M TBP ₆ /DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, 430 ve 850 nm'de a) P(BTPA)'ya ait, 443 ve 870 nm'de b) P(BTPA-ko-EDOT)'a Absorbans-Zaman grafikleri.....	76
Şekil 4. 22: a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'a ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(BTPA), d) P(BTPA-ko-EDOT)'e ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği	77
Şekil 4. 23: Uygulanan -1,5 ile 1,5 V arasında a) P(BTPA)/P(EDOT) ve b) P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT) elektrokromik cihazlarına ait spektroelektrokimyasal spektrum	79
Şekil 4. 24: P(BTPA)/P(EDOT) (621 nm) ve P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT) (613 nm) cihazlarına ait elektrokimyasal stabilitesi.....	80
Şekil 4. 25: TCA'ya ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu	81
Şekil 4. 26: a) 0,05 M TCA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen TCA/EDOT oranlarında kopolimere ait, 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	82

Şekil 4. 27: a) 0,05 M P(TCA)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3) değişen TCA/EDOT oranlarında kopolimerlere ait, f) (1/4)'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar.....	83
Şekil 4. 28: TCA/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(TCA), b) P(1), c) P(2), d) P(3), , e) P(4), f) P(5)'e ait spektroeletrokimya grafikleri	85
Şekil 4. 29: a) TCA'nın EDOT ile kopolimerizasyonu için f1 monomer besleme oranına karşı, F1 kopolimer bileşimi grafiği, b) TCA ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği	87
Şekil 4. 30: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO ₄ /ACN içerisinde a) P(TCA), b) P(2)'nin dönüşümlü voltamogramlar, c) P(TCA)'ya, d) P(2)'ye ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği.....	88
Şekil 4. 31: a) P(TCA), b) P(2)'e ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(TCA), d) P(2)'ye ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği.....	89
Şekil 4. 32: 0,1 M LiClO ₄ /ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, 415 ve 920 nm'de a) P(TCA)'ya ait, 565 ve 1000 nm'de b) P(2)'ye ait Absorbans-Zaman grafikleri	90
Şekil 4. 33: Uygulanan potansiyeller arasında a) P(TCA)/P(EDOT) ve b) P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) elektrokromik cihazlarına ait spektroeletrokimyasal spektrum	92
Şekil 4. 34: P(TCA)/P(EDOT) (628 nm) ve P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) (632 nm) cihazlarına ait elektrokimyasal stabilitesi.....	93
Şekil 4. 35: a) P(TCA)/P(EDOT) ve b) P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) cihazına ait dönüşümlü voltamogramlar	93
Şekil 4. 36: a-TPPA'ya ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu....	95
Şekil 4. 37: a) 0.05 M a-TPPA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen a-TPPA/EDOT oranlarında kopolimere ait, g) EDOT'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	96
Şekil 4. 38: a) 0,05 M P(a-TPPA)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen a-TPPA/EDOT oranlarında kopolimere ait, g) EDOT'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	98
Şekil 4. 39: a-TPPA/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(a-TPPA), b) P(1), c) P(2), d) P(3), e) P(4), f) P(5)'e ait spektroeletrokimya grafikleri	101
Şekil 4. 40: a) a-TPPA'nın EDOT ile kopolimerizasyonu için f1 monomer besleme oranına karşı, F1 kopolimer bileşimi grafiği, b) a-TPPA ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği	102
Şekil 4. 41: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO ₄ /ACN içerisinde a) P(a-TPPA), b) P(3)'ün dönüşümlü voltamogramlar, c) P(a-TPPA)'ya, b) P(3)'e ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği.....	103

Şekil 4. 42: LiClO ₄ /ACN içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(a-TPPA), b) P(3)'e ait spektroeletrokimya grafikleri	104
Şekil 4. 43: a) P(a-TPPA), b) P(3)'e ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(a-TPPA), d) P(3)'e ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği.....	105
Şekil 4. 44: 0,1 M LiClO ₄ /ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, 415 ve 920 nm'de a) P(a-TPPA)'ya ait, 490 ve 1000 nm'de b) P(3)'ye Absorbans-Zaman grafikleri	106
Şekil 4. 45: Uygulanan potansiyeller arasında a) P(a-TPPA)/P(EDOT) elektrokromik cihazına ait spektroeletrokimyasal spektrum	108
Şekil 4. 46: P(a-TPPA)/P(EDOT) cihazına ait farklı dalga boylarında (415 nm ve 635 nm) zaman-absorbans grafikleri.....	108
Şekil 4. 47: P(a-TPPA)/P(EDOT) cihazına ait dönüşümlü voltamogram	109
Şekil 4. 48: DABTP'ya ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu .	110
Şekil 4. 49: a) 10 ⁻² M DABTP'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3), e) (1/4), değişen DABTP/EDOT oranlarında kopolimere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN/ BFEE çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	111
Şekil 4. 50: a) 0,05 M P(DABTP)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3) e) (1/4), değişen DABTP/EDOT oranlarında kopolimere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN/ BFEE çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar	113
Şekil 4. 51: DABTP/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(DABTP), b) P(1), c) P(2), d) P(3), e) P(4), f) P(EDOT)'a ait spektroeletrokimya grafikleri	115
Şekil 4. 52: a) DABTP'nin EDOT ile kopolimerizasyonu için f1 monomer besleme oranına karşı, F1 kopolimer bileşimi grafiği, b) DABTP ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği	116
Şekil 4. 53: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO ₄ /ACN/BFEE içerisinde a) P(DABTP), b) P(2)'nin dönüşümlü voltamogramlar, c) P(DABTP)'ya, d) P(2)'e ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği	117
Şekil 4. 54: LiClO ₄ /ACN/BFEE içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(DABTP), b) P(2)'e ait spektroeletrokimya grafikleri	118
Şekil 4. 55: a) P(DABTP), b) P(2)'ye ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(DABTP), d) P(2)'ye ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği.....	119
Şekil 4. 56: 0,1 M LiClO ₄ /ACN/BFEE destek elektrolit çözücü sisteminde, 413 ve 915 nm'de a) P(DABTP)'ye ait, 460 ve 925 nm'de b) P(2)'ye Absorbans-Zaman grafikleri	120
Şekil 4. 57: TPVB'e ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu	122
Şekil 4. 58: DCM/ 0,1 M TBP ₆ içerisinde a) P(TPVB), b) P(TPVB-ko-EDOT), c) PEDOT'a ait dönüşümlü voltamogramlar	123

Şekil 4. 59: a) Değişen tarama hızlarında 0,1 M TBP6/DCM içerisinde a)P(TPVB) ve b) P(TPVB-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramı, Anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği c) P(TPVB) ve d) P(TPVB-ko-EDOT).....	124
Şekil 4. 60: a) Farklı potansiyellerde P(TPVB)'ye ait spektrum, b) P(TPVB) filminin 0,05M TBP ₆ /DCM varlığında, Potansiyel–Zaman, Absorbans–Zaman, Akım yoğunluğu–Zaman grafikleri	125
Şekil 4. 61: TPVB'nin EDOT ile kopolimerizasyonu için f1 monomer besleme oranına karşı, F1 kopolimer bileşimi grafiği.....	126
Şekil 4. 62: a)P(1), b)P(2), c)P(3), d)P(4), e)P(5), f) P(EDOT)'a ait spektroeletrokimya grafikleri	127
Şekil 4. 63: a) P(TPVB-ko-EDOT) kopolimerine ait spektroeletrokimya grafiği, b) 555 ve 1000 nm'de uygulanan potansiyele bağlı izlenen absorbans değişikliği grafikleri.....	128
Şekil 4. 64: a) P(TPVB) ve b) P(TPVB-ko-EDOT)'a ait UV görünür bölge spektrumu, b) Farklı dalga boylarında gözlenen Zaman-Absorbans grafiği (İç grafik, farklı dalga boylarında zamanın karekökü ile absorbans değişikliği grafiği (50-100 s arası)	129
Şekil 4. 65: a) Uygulanan -1,5 ile 1,5 V arasında elektrokromik cihaza ait spektroeletrokimyagrafiği, b) 460 ve 625 nm için absorbans-zaman grafiğine bağlı elektrokromik tepki süresi	131
Şekil 4. 66: TPDOP'a ait a) ¹ H-NMR spektrumu, b) ¹³ C-NMR spektrumu ve c) P(TPDOP)'a ait ¹ H-NMR spektrumu.....	133
Şekil 4. 67: a) P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramlar, ve c) P(TPDOB) ve d) P(TPDOB-ko-EDOT)' un 0,05 M LiClO ₄ /ACN içeren çözelti içerisindeki redoks davranışları	135
Şekil 4. 68: 0,05 M LiClO ₄ /ACN içerisinde a) P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar.....	136
Şekil 4. 69: a) P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait spektroeletrokimyasal özellikler, c) –0,3 and +1,4 V arasında P(TPDOB)'a ve d) –1,5 and +1,4 V arasında P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait kinetik özellikler	137
Şekil 4. 70: TPDOP monomerinin CHCl ₃ içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları	139
Şekil 4. 71: P(TPDOB) polimerinin CHCl ₃ içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları	139
Şekil 4. 72: a) DOB monomerine ait a) ¹ H-NMR, b) ¹³ C-NMR spektrumu ve c) P(DOB) polimerine iat ¹ H-NMR spektrumu.....	141
Şekil 4. 73: a) P(DOB) ve b) P(DOB-ko-EDOT)'un 250 mV s ⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO ₄ /ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar.....	142
Şekil 4. 74: 0,05 M LiClO ₄ /AN içerisinde a) P(DOB) and b) P(DOB-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar	143
Şekil 4. 75: 0,1 M LiClO ₄ /ACN içerisinde a) P(DOB) ve b) P(DOB-ko-EDOT)'a ait spektroeletrokimyasal özellikler	144
Şekil 4. 76: P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)'a ait 900 ve 1050 nm'de optik stabilite	145

Şekil 4. 77: DOB monomerinin CHCl_3 içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	146
Şekil 4. 78: P(DOB) polimerinin CHCl_3 içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	147



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4. 1: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında $\lambda_{\max}$, E_g , f_1 ve F_1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri.....	58
Tablo 4. 2: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler.....	59
Tablo 4. 3: CIE standartlarına göre P(PBA) ve b) P(PBA-ko-EDOT)’un renk ölçümleri	59
Tablo 4. 4: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler....	63
Tablo 4. 5: CIE standartlarına göre P(PNA) ve b) P(PNA-ko-EDOT)’un renk ölçümleri	68
Tablo 4. 6: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler....	69
Tablo 4. 7: CIE standartlarına göre P(BTPA) ve b) P(BTPA-ko-EDOT)’un renk ölçümleri	75
Tablo 4. 8: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler....	76
Tablo 4. 9: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında $\lambda_{\max}$, E_g , f_1 ve F_1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri.....	86
Tablo 4. 10: CIE standartlarına göre P(TCA) ve b) P(TCA-ko-EDOT)’un renk ölçümleri	86
Tablo 4. 11: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler.....	87
Tablo 4. 12: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler	90
Tablo 4. 13: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında $\lambda_{\max}$, E_g , f_1 ve F_1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri.....	101
Tablo 4. 14: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler.....	102
Tablo 4. 15: CIE standartlarına göre P(a-TPPA) ve b) P(3)’ün renk ölçümleri.....	104
Tablo 4. 16: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler	106
Tablo 4. 17: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında $\lambda_{\max}$, E_g , f_1 ve F_1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri.....	115
Tablo 4. 18: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler.....	116
Tablo 4. 19: CIE standartlarına göre P(DABTP) ve b) P(2)’nin renk ölçümleri.....	118
Tablo 4. 20: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler	121
Tablo 4. 21: Değişen monomer besleme oranına bağlı $\lambda_{\max}$ ve E_g değerleri.....	126
Tablo 4. 22: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler	128
Tablo 4. 23: P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT)’a ait elektrokimyasal ve optik özellikler.....	137
Tablo 4. 24: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler	138

Tablo 4. 25: CIE standartlarına göre P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'un renk ölçümleri	138
Tablo 4. 26: P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)'a ait elektrokimyasal ve optik özellikler.....	144
Tablo 4. 27: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler	145
Tablo 4. 28: Tez kapsamında elde edilen monomerlerin polimerlerinin elektrokromik ve elektrokimyasal özellikleri.....	148



SEMBOL LİSTESİ

n	:	Transfer olan elektron sayısı
F	:	Faraday sabiti, eşitlik başına 96 487 C
A	:	Elektrotun Yüzey alanı (cm ²)
C₀	:	Faraday sabiti, eşitlik başına 96 487 C
D	:	Difüzyon sabiti
Γ	:	Yüzeye bağlı elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu (mol / cm ²)
E_p^c	:	Katodik pik potansiyeli
E_p^a	:	Anodik pik potansiyeli
i_p^c	:	Katodik pik tepe akımı
i_p^a	:	Anodik pik tepe akımı
E_g	:	Bant Genişliği
π	:	Pi bağı
σ	:	Sigma bağı

KISALTMA LİSTESİ

ACN	:	Asetonitril
DCM	:	Dikloro metan
PAc	:	Poliasetilen
PANI	:	Poli anilin
PPy	:	Poli pirol
PPh	:	Poli fenilen
PTh	:	Poli tiyofen
PEDOT	:	Poli (etilen dioksi tiyofen)
SNS	:	2,5-ditiyenil pirol
CV	:	Dönüşümlü Voltametri
HOMO	:	En yüksek enerjili orbital
LUMO	:	En düşük enerjili orbital
CB	:	İletken bant
VB	:	Valens bandı
CIE	:	Renklenme verimliliği

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, tez çalışmamın başlangıcından sonuna kadar ilgi, desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bilimsel katkılarıyla yol gösteren, yoluma ışık tutan ve bu yolda başarılı bir şekilde ilerlememe sebep olan danışman hocam Prof. Dr. Metin AK'a, tez kapsamında sentezlenecek malzemelerin sentezinde bilgisini esirgemeyen, tecrübeleriyle ve desteğiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye, İleri Polimerik Araştırmalar Laboratuvarında çalışan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

115Z665 nolu Tübitak Projesine ve 2015FBE055 no'lu Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesine, Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tüm tez çalışmam boyunca katkılarını gördüğüm tüm hocalarıma, arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden birgün bile esirgemeyen, her zaman arkamda oluşunu hissettiğim koca çınarım babam Mehmet Ali SOĞANCI'ya, sabrı ve sevgisiyle her an yanımda olan canım annem Gülten SOĞANCI'ya ve canım ablam Demet KILIÇ'a teşekkürü borç bilirim.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

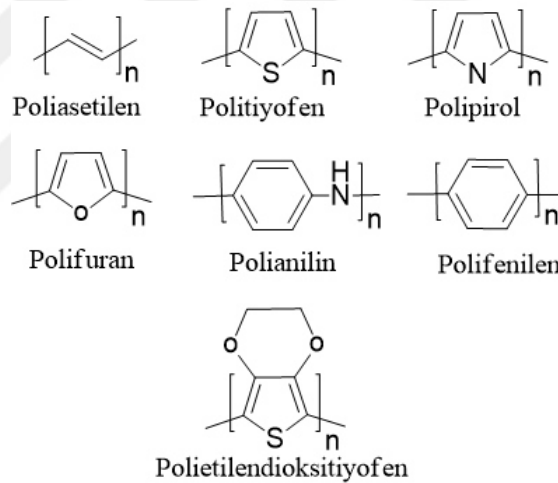
Otuz yıl önce metalik iletken poliasetilenin keşfi, iletken polimer olarak adlandırılan yeni bir materyal sınıfını ortaya çıkarmıştır (Chiang et al., 1977; Ito, Shirakawa, & Ikeda, 1974). İsimlendirilmesinden de anlaşılacağı gibi, iletken polimerlerin manyetik ve optik özellikleri metal ve yarı iletkenlere benzerken, mekanik ve fiziksel özellikleri polimerlere yakındır. İletken polimerlerin tarihi çok uzun olmasa da, poliasetilenin keşfinden itibaren geçen sürede araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çekmiştir. Kolay üretilabilir olması, hafifliği, ilgi çekici optik davranışları ve katkılama işlemiyle metale yakın iletkenlik gösteriyor olması, dünyanın dört bir yanındaki farklı araştırma laboratuvarlarında yoğun araştırmalara neden olmuştur (J Roncali, 1992).

Konjuge iletken polimer sentezi, 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle siyah toz bir ürün olan polianilin (PANI) sentezine kadar uzanmaktadır (Rodwell, 1862). 1952'de Natta ve arkadaşları poliasetilen (PAC) oluşturmak için asetilenin ilk defa polimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve literatüre kazandırmışlardır (Natta, 1958). PAC çözünmez ve erimez bir halde elde edildiğinden dolayı keşfedildiği dönemde yeteri kadar ilgi görmemiştir. Fakat 1977'de Hideki Shirakawa, Alan Heeger ve Alan MacDiarmid (Chiang et al., 1977), (Shirakawa, Louis, MacDiarmid, Chiang, & Heeger, 1977) tarafından PAC'in metalik özelliklerinin keşfedilmesi ile 2000'de Kimya Nobel Ödülünün kazanılmasıyla PAC'e olan ilgi tekrardan gün yüzüne çıkmıştır.

PAC yüksek iletkenliğe sahip olsa da, esnek olmayışı, oksijene ve havaya olan kararsızlığından dolayı kullanılabilirliği kısıtlanmıştır. Bu nedenlerden dolayı, çözünür ve kararlı PAC'lerin sentezine yönelik çok fazla çalışma yapılmıştır (H. Shirakawa, Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; Skotheim, T. A.; R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds New York 197 (1998) 208). Ne yazık ki, elde edilen

türevlerin elektriksel iltkenliği, PAc'den çok daha düşük bulunmuştur. Bu amaçla araştırmacılar, PAc'in keşfini kendilerine yol gösterici olarak, yeni malzemelerin sentezine yönelik yoğun araştırmalar içerisine girmişlerdir.

Böylelikle, PAc'in keşfi yeni polimerlerin araştırılması ve onların özelliklerinin geliştirilmesi için yeni yapıların araştırılmasına öncülük etmiştir. Böylelikle 1980'lerden itibaren, poliasetilenen havada daha kararlı, daha dayanıklı ve daha düşük yükseltgeme potansiyeline sahip poliheterosiklikler (**Şekil 1. 1**) geliştirilmeye başlamıştır. Polipirol (PPy) (Diaz, Kanazawa, & Gardini, 1979), politiyofen (PTh) (Mortimer, 1999), polianilin (PAn) (MacDiarmid & Epstein, 1989), polifuran (Tourillon & Garnier, 1982), poli(p-fenilen) (PPh) (Grem, Leditzky, Ullrich, & Leising, 1992) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)(Ventosa et al., 2008) türevleri hem bilimsel hem de ticari açıdan şu ana kadar en çok ilgi gösterilen iletken polimerler arasında yer almaktadır.



Şekil 1. 1: Literatürde yer alan bazı iletken polimer şekilleri

Yukarıda bahsedilen heterosiklik bileşikler her ne kadar PAc kadar yüksek iletkenlik göstermese de, bu yapılar kararlı ve çözünebilir yapılar tasarlamak için kullanılacak birimler olduklarından dolayı oldukça kullanışlılardır. PTh ve PPy gibi elektron açısından zengin heterosiklik bileşikler p katkılı formda oldukça kararlı olduklarından dolayı, bu bileşikler kullanılarak türetilen polimerler en çok incelenen iletken polimerler sınıfını oluşturmaktadır.

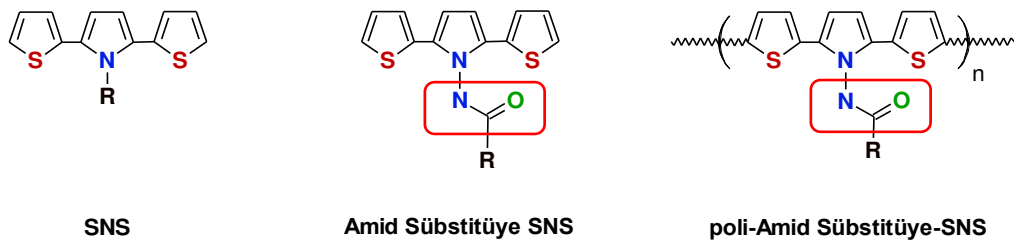
Yakın geçmişte, konjuge polimerler, elektronik uygulamalar için umut verici bir malzeme olarak dikkat çekmektedir. Özellikle, konjuge polimerler, organik bazlı transistörler, fotovoltaiik cihazlar, organik esaslı ışık yayan diyotlarda merkezi bir rol

oynamaktadır. Son zamanlarda birçok grup, iletken polimerlerden yapılmış elektrokromizm ve elektrokromik cihazlar üzerinde çalışmaktadır. Bunun yanında biyosensör yapımında elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerler, hem biyosensörlerin hızını, duyarlılığını ve seçiciliğini geliştirdikleri hem de enzimlerin immobilizasyonu için uygun matriks ortamı oldukları için sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Yukarıda da bahsedildiği gibi, iletken polimerlerin eşsiz özellikleri sebebi ile son yıllarda büyük bir çalışmanın odak noktası olmuştur. Hala bilim insanları tarafından geliştirilmeye devam eden ve yapılan araştırmalarla gün geçtikçe daha da önemli yer teşkil eden iletken polimerler teknolojik olarak birçok çalışmada başrolü üstlenmeye devam etmektedir.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışması kapsamında, Paal-Knorr pirol sentezi yöntemi ile hidrazit türevlerini çıkış bileşiği olarak kullanarak yeni nesil amid sübstitüe (Şekil 1. 2), mono, di, tri ve tetra yapılı konjuge 2,5-di(2-tiyenil)pirol (SNS) bileşiklerinin sentezlenmesi, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile tiyofen grupları üzerinden polimerleştirilerek konjuge, iletken polimer yapılar ortaya koyulması ve bu polimerlerin spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi planlanmış ve sentezi amaçlanan yapılar polimerleştirilerek elde edilen iletken polimerlerin spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 1. 2: SNS gövdesi, yeni amid sübstitüe SNS ve amid sübstitüe SNS polimeri

Bu amaç doğrultusunda şimdiye kadar yapılan çalışmalardan farklı olarak ilk kez amid sübstitüe SNS bileşikleri literatüre kazandırılmıştır. Literatürde çok sayıda SNS bileşikleri sentezlenmesine rağmen elektropolimerizasyonları sonucunda film oluşturma özelliklerinin sınırlı olması ve elde edilen polimerlerin optik ve elektriksel

özelliklerinin istenilen seviyede olmaması sebebiyle genellikle EDOT ile kopolimer yapılarak bu özellikler iyileştirilmeye çalışılmıştır. Tez kapsamında ilk kez sentezlenen amid süstitüye SNS monomerleri ise bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırarak çok daha iyi özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesi için tasarlanmıştır. Bu bağlamda amit süstitüsyonu SNS monomerlerindeki tiyofenlerin fiziksel etkileşimlerle pirol ile aynı düzlemde yer almalarını sağlayarak monomerdeki ve de elektropolimerizasyonla elde edilen polimerlerin π konjügasyonunu etkinliğini arttırmıştır. Ayrıca tez çalışması kapsamında amid süstitüye SNS bileşiklerindeki R yan grupları özel olarak seçilmiştir. Uzun alkil zinciri olarak seçilen R grupları sayesinde elde edilen polimerin çözünür olması sağlanmış, birden çok aktif pirolük gruplar seçildiğinde ise çapraz bağlı, ağ yapılı iletken polimerler sentezlenmiştir. Elde edilen dallanmış yapıdaki polimerlerin daha iyi fiziksel özellikleri beraberinde getirdiği görülmüştür. Elde edilen ağ yapılı polimerlerde oluşacak çapraz bağlardan dolayı zincir yapılı iletken polimerlere göre fiziksel ve elektrokimyasal özellikler bakımından farklılıklar olması amaçlanmış ve tez kapsamında yapılan çalışmalarda öngörülen bu durumun haklılığı ispatlanmıştır. Özellikle çapraz bağlanmadan ötürü sertlik ve yoğunlukta öngörülen artış, çözünürlükte öngörülen azalma ve gövdede mevcut amid grubunun katkısı ile elde edilecek yeni tip SNS polimerlerinin, düşük indirgenme-yükseltgenme potansiyeli, düşük bant boşluğu, yüksek stabilite, iyileştirilmiş elektrokromik özellikler, yüksek optik kontrast, düşük tepki süresi ile daha geniş uygulama alanına sahip polimerler olması öngörülmüş ve elde edilen sonuçlarla bu öngörülerin doğruluğu kanıtlanmıştır.

Tüm bu çalışmaların yanında, sentezlenen monomerlerin 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında kopolimerleri sentezlenmiş, elde edilen kopolimerlerin karakterizasyon işlemleri, dönüşümlü voltametri (CV) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerlerde farklılaşan zincir yapısından dolayı, bazı kopolimerlerde fiziksel ve elektrokimyasal özellikler bakımından iyileşme gözlenirken, bazı kopolimerlerde homopolimerin fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri EDOT'a göre çok daha iyi olması sebebiyle elde edilen kopolimerlerin optik ve elektriksel özelliklerinde homopolimere göre azalma gözlenmiştir. Yapılan çalışma ile, monomere farklı bir grubun elektrokimyasal yöntemle bağlanması ile hedeflenen monomerlere ek olarak toplamda literatüre, farklı elektrokimyasal,

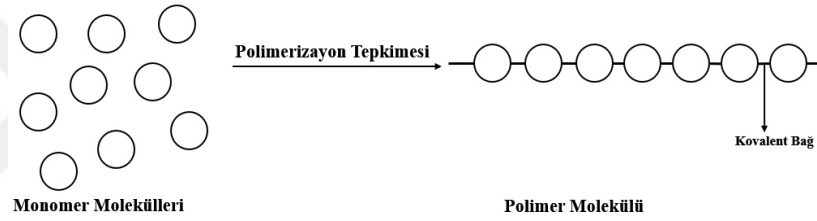
elektrokromik ve fiziksel özelliklere sahip yeni dokuz adet iletken polimer kazandırılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 İletken Polimerler

Bir polimerin iletkenlik gösterebilmesi için, polimer zincirinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan, konjuge çift bağlar bulundurması gereklidir. Konjuge sistem, birbirini takip eden tekli ve çoklu bağlardan oluşan bir sistemdir. Bu moleküllerde iletkenlik iki yolla elde edilir. Bir pi (π) orbitali ile sigma (σ) bağı arasında gerçekleşecek etkileşim ile olabilir ya da çiftleşmemiş elektrona sahip π orbitalleri etkileşimiyle elde edilebilir.



Şekil 2. 1: Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimerleşmesi

Konjuge polimerler (CP) akademik camiada ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Konjuge polimerlere olan ilgi, PAc'in elektrokimyasal katkılamaıyla elektriksel iletkenliğinin önemli ölçüde arttığının keşfedilmesiyle başlamıştır (Ito et al., 1974; Shirakawa et al., 1977). Bu keşifle birlikte üç bilim adamı, Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

Elektronik olarak iletken polimerlerin keşfi fizik ve kimya alanında yeni kapıların açılmasına sebep olmuştur (Suarez-herrera, 2009). Polimerlerin fiziksel ve kimyasal bu özelliklerinden dolayı, yeni iletken polimer tasarımları hedef haline getirilerek, tasarlanan monomerler (polimerin en küçük yapı taşı), enerji depolaması, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, sensörler, elektrokromik ekranlar gibi birçok alanda ilerleme sağlamıştır (Durmus, Gunbas, Camurlu, & Toppare, 2007), (Durmus et al., 2007)(Akpınar, Arslan Udum, & Toppare,

2015), (Başkurt, Ekiz, Demirkol, Timur, & Toppare, 2012), (Argun, Cirpan, & Reynolds, 2003), (Nowacki et al., 2009), (Soganci, Demirkol, Ak, & Timur, 2014) .

O zamandan bu yana konjuge yapıya sahip birçok monomer sentezlenerek, iletken polimerlerin birçok uygulamada kullanılması sağlanmıştır.

2.2 İletken Polimerlerde Band Teorisi ve İletkenlik Mekanizması

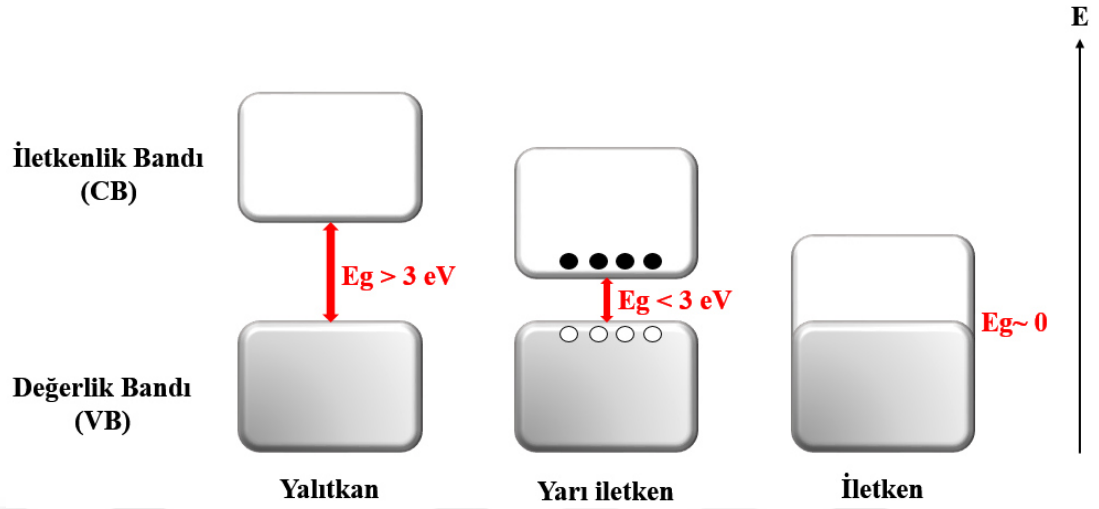
2.2.1 Bant Teorisi

Kimya biliminde maddeler iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfta toplanmaktadır. Bu maddelerin elektriksel iletkenliği, o maddenin bant boşluğu ile doğrudan ilişkilidir. Bant boşluğu, en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ile en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) arasındaki fark veya iletken bant (CB) ile değerlik bandı (VB) arasındaki enerji boşluğu olarak tanımlanmaktadır (Nunzi, 2002). İletkenlik, değerlik bağında bulunan ortaklaşmamış elektronların, termal veya fotokimyasal olarak boş enerji seviyelerine hareket etmesiyle ortaya çıkar.

İletkenlerde, VB ile CB'nın çakışması sebebiyle bant boşluğu sıfırdır. Bu sebeple elektronlar çok küçük bir enerji ile uyarılarak daha yüksek enerji düzeyine geçebilmektedir.

Yalıtkanlarda VB dolu, CB boş ve bant boşluğu oldukça büyüktür. Elektronlar değerlik bandından, serbest olarak hareket edebilecekleri iletkenlik bandına geçemezler ve elektron hareketi kısıtlanmıştır.

Yarıiletkenler, iletkenlerden daha büyük yalıtkanlardan ise daha küçük bant boşluğuna sahiptirler ve böylelikle iletkenler ile yalıtkanlar arasında bulunurlar. Yarı iletkenlerde bant boşluğu dar olup termal veya fotokimyasal olarak alınan enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterirler. Maddelerin bant boşluğu teorisi **Şekil 2. 2**'te şematize edilmiştir.



Şekil 2. 2: İletken, yarı iletken ve yalıtkanlara ait bant boşluğu teorisi

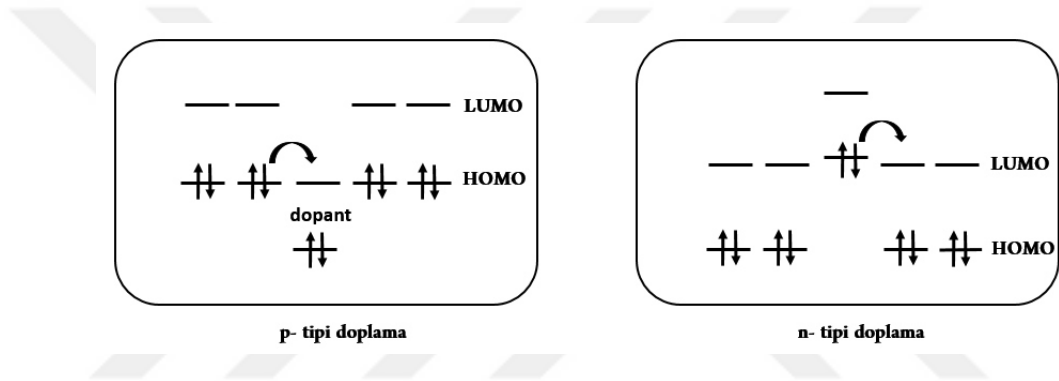
Yarı iletken sınıfında yer alan iletken polimerlerde iletkenlik ancak bant boşluğunun dar 3 eV'tan küçük olması ve polimer zincirinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması ile mümkündür. Bu koşulları, ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Konjuge çift bağa sahip yapılarda, tekrar eden birim sayısının fazlalılığı yapıdaki π konjugasyonunu artırır. Böylece ve CB arasındaki bant boşluğu azalır. Bu durumda konjuge polimerlerin VB elektronları, yeterli bir enerji ile CB hareket ederler. Bu sebeple, iletken polimerlerin iletkenliğinin açıklanması için “Bant Teorisi” yeterli değildir.

2.2.2 İletken Polimerlerde Katkılama

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi, polimer zincirinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan, uygun yerlerin bulunması ile mümkündür. Bu sebeple, konjuge bağ yapısı polimerlerde elektriksel iletkenlik için aranan ilk koşuldur. Fakat bunun yanı sıra yüksek elektriksel iletkenlik için polimer zinciri üzerinde serbest şekilde hareket edebilen yük taşıyıcılar da oluşturulması gerekir.

Bu koşulu sağlayabilmek için, dopant adı verilen hareketli yük taşıyıcılarının zincir içerisine eklenmesi gerekmektedir. Konjuge zincirler içerisine yük girişi, doping (katkılama) olarak adlandırılmaktadır.

Katkılama işlemi n-tipi ve p-tipi katkılama (Şekil 2. 3) işlemi olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Polimer zincirinden elektron alarak polimerin yükseltgenmesinin sağlandığı yöntem p-tipi katkılama olarak, polimer zincirine elektron vererek polimer zincirinin indirgenmesinin sağlandığı yöntem ise n-tipi katkılama olarak adlandırılmaktadır. P-tipi katkılama yönteminde dopant olarak PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , AsF_6^- dopantları kullanılırken, n-tipi katkılama yönteminde dopant olarak Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^+ , tetrabütilamonyum dopantları kullanılabilir.



Şekil 2. 3: İletken polimerlerde p-tipi (sol) ve n-tipi (sağda) moleküler katkılamanın şematik gösterimi

Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler (Bernasik et al., 2005):

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

Yukarıda bahsedilen ilk üç teknik diğerlerine kıyasla daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama işleminde, vakum altında polimer zinciri, dopantın buharına maruz bırakılmaktadır. Çözelti ortamında katkılama işlemi

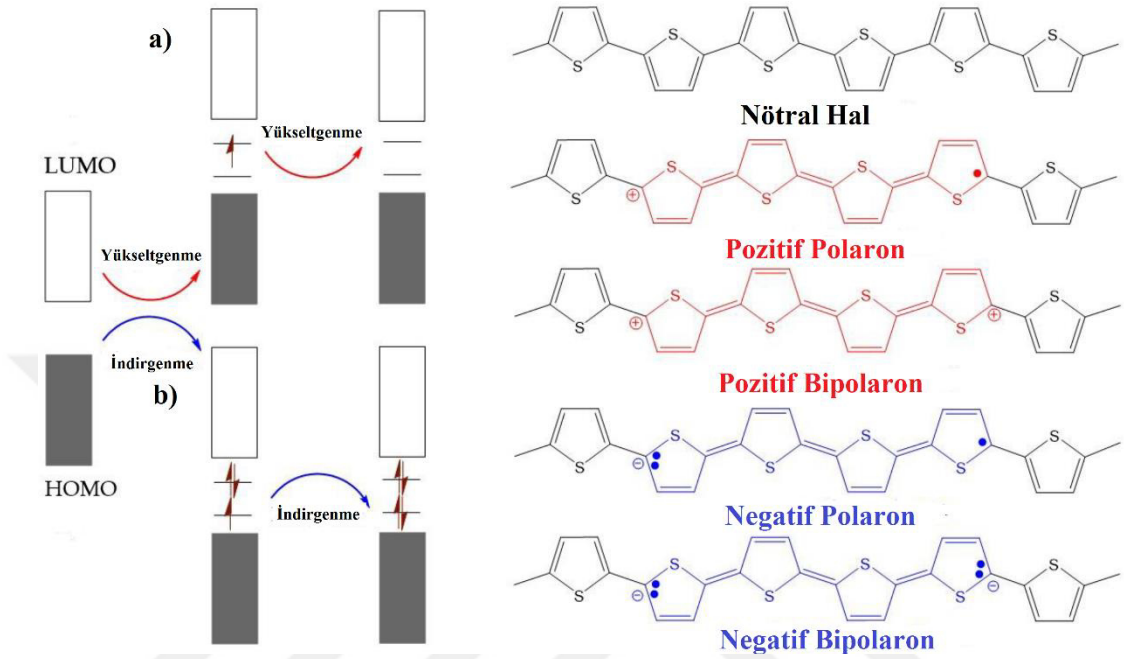
ise; kullanılacak olan dopantın çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Katkılama yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilmektedir. Yükseltgen madde ile polimerin değerlik bandından elektronlar alınır böylelikle değerlik bandı pozitif hale getirilir ya da bir indirgen madde ile boş iletkenlik bandına bir elektron transferi yapılır. Katkılama işlemi sırasında dopant molekülleri polimer atomları ile yer değiştirmez yalnızca dopant molekülleri elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar.

İletken polimerlerin elektronik iletkenliği, katkılama nedeniyle polimer zinciri boyunca soliton, polaron ve bipolaron gibi hareketli yük taşıyıcılarının zincir içerisinde yer almasında kaynaklanmaktadır (Freund, M.S. and Deore, B. 2007. Self-doped conducting polymers. John-Wiley&Sons Ltd, pp. 11-17, 75, 97, 219, Chichester). Soliton, polaron ve bipolaron gibi hareketli yük taşıyıcıları, polimer zincirinin geometrisinde deformasyona neden olmaktadır (Pickup, P.G. 1999).

Polimerlerin p-tipi katkılanması pozitif polaron olarak adlandırılan radikal katyonun oluşmasına sebep olmaktadır. Bu radikalik katyon, polimer zinciri üzerinde kısmen delokalizedir ve etrafında bulunan ortamın polarizasyonu sebebiyle kararlıdır (Freund ve Deore 2007). Polimer zinciri üzerinde bulunan iki polaronun birleşmesi veya ikinci elektronun uzaklaşması sonucu dikatyon oluşmaktadır (Pickup 1999). İlk ihtimalde, iki polaron pozitif soliton olarak adlandırılan dikatyon oluşturmak üzere birleşmektedir. İkinci ihtimalde ise, ikinci elektronun uzaklaşması farklı sonuçlara sebep olabilmektedir. Bunlardan ilki, polimer zincirinin farklı yerinden hareket eden ikinci elektron yeni bir polaron oluşturur ya da polaronun bulunduğu birimden gelir ve bipolaron olarak gösterilen dikatyon oluşmasına sebep olur. Bipolaron oluşumu, iki farklı polaronun oluşumundan daha düşük enerjilidir ve bu sebeple yüksek katkılama yapıldığı süreçlerde bipolaron yapısının oluşması daha muhtemeldir (**Şekil 2. 4**).

N-tipi katkılama ise, polimer zincirlerinin, kimyasal veya elektrokimyasal olarak indirgenerek polikarbonyum anyonlar oluşturulmasına sebep olmaktadır ve bu olayı takiben polimer matriks içine yük dengeleyici katyonlar yerleşmektedir. Bu katkılama türünde iletkenliğin sağlanması için gerekli olan hareketli yük taşıyıcıları negatif yüklü polaronlar ve solitonlardır. Nötral solitonda ise, polimer zincirinin izomerizasyonu sırasında meydana gelmektedir. Bu izomerizasyon sırasında, trans

yapıda bulunan polimer zinciri tek sayıda konjuge karbon içeriyorsa, zincir üzerinde bir π elektronu eşleşmeden kalmaktadır ve böylelikle oluşan yapı nötral soliton olarak adlandırılmaktadır (Chandrasekhar, P. 1999)



2.3 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerleri sentezlemek için çeşitli yöntemler mevcut olsa da, en önemli yöntem uzun π -elektron konjügasyonuna sahip polimer zincirlerinin elde edildiği yöntemidir. İletken polimerler, aşağıdaki belirtilen tekniklerden biri ile sentezlenebilir (Kumar & Sharma, 1998).

1. Kimyasal Polimerizasyon
2. Elektrokimyasal Polimerizasyon
3. Fotokimyasal Polimerizasyon
4. Metatez Polimerizasyon
5. Emülsiyon Polimerizasyon

6. Katılma Polimerizasyonu

7. Katı Faz Polimerizasyonu

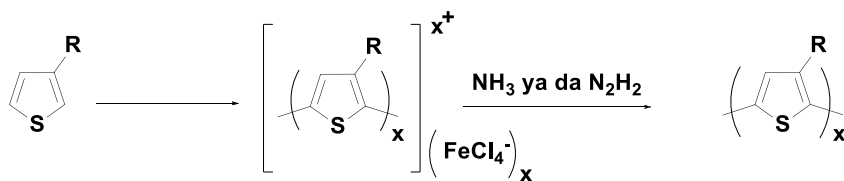
8. Plazma Polimerizasyonu

9. Piroliz

Fakat tüm bu tekniklerin içerisinde, iletken polimer sentezinde yaygın olarak kullanılan teknikler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon tekniğidir.

2.3.1 Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon teknikleri içinde, oksidatif yöntemler, iletken polimerlerin sentezi için en ucuz ve en basit yoldur. Oksidatif bağlama ve monomerik başlatıcıların kondensasyonu kimyasal polimerizasyon için kullanılan diğer yollardır. Oksidatif kimyasal polimerizasyon mekanizmasının elektrokimyasal polimerizasyon mekanizmasına oldukça benzer olduğu düşünülmektedir. Tiyofen ve türevleri gibi (**Şekil 2. 5**) heterosiklik monomerler tipik olarak susuz FeCl_3 varlığında polimerize edilir [R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu, K. Yoshino, Chem. Express (1986) 635], ancak bunun yanında diğer Lewis asitleri de kullanılabilir (N. Toshima, S. Hara, Prog. Polym. Sci. 20 (1995) 155). Nötral halin indirgenmesi, amonyum hidroksit veya hidrazin gibi kuvvetli bir baz ilavesi ile gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 2. 5: Alkil sübstitüye tiyofenin Lewis asidi oksidatif polimerizasyonu

Kimyasal oksidatif polimerizasyonun en önemli avantajlarından biri, sübstitüye gruba sahip olmayan çözünmeyen heterosikliklerin aksine, istenildiği şekilde sübstitüye grup içeren heterosiklik ve diğer aromatik monomerlerden çözünür polimerler oluşturulmasıdır. Aynı zamanda yüksek miktarlarda polimer üretmek kimyasal polimerizasyonun bir avantajıdır. Fakat kimyasal oksidatif

polimerizasyonlar yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Lewis asit katalizli polimerizasyonları, polimerizasyon derecesini sınırlandırarak polimerleştirme ortamından çökmesine neden olan, oksitlenmiş polimer üretirler. Güçlü oksitleyici ajanların kullanılması aşırı oksidasyona ve nihai olarak kimyasal polimerizasyonun bir başka dezavantajı olan polimerin parçalanmasına yol açar. Ayrıca, omurga boyunca birleştirme kusurlarının oluşumu da dâhil olmak üzere, heterosikliklerin kimyasal oksidasyon polimerizasyonu sırasında ortaya çıkan yan reaksiyonların bolluğu vardır.

Lewis asit katalizli polimerizasyonlar, polimerizasyon derecesini sınırlandırarak polimerleştirme ortamından çöken daha katı olduğu düşünülen oksitlenmiş polimer üretirler. Güçlü oksitleyici ajanların kullanılması aşırı oksidasyona ve nihai olarak kimyasal polimerizasyonun bir başka dezavantajı olan polimerin parçalanmasına yol açmaktadır. Ayrıca, kimyasal oksidasyon polimerizasyonu sırasında, polimer zinciri oluşurken farklı pozisyonlardan bağlanma sonucu ortaya çıkan farklı zincir uzunluklarında polimerlerin oluşmasında kimyasal oksidasyon polimerizasyonunun dezavantajlarından biridir.

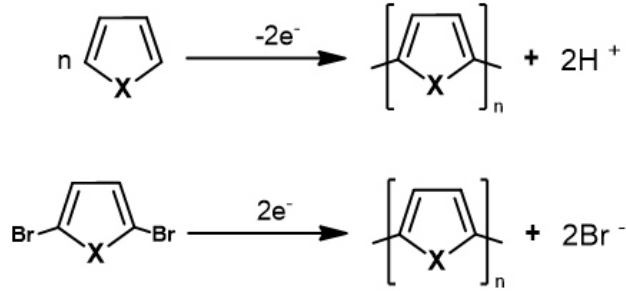
2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, elektriksel olarak iletken konjuge polimerlerin hazırlanması için standart bir yükseltgeme metodudur. Pürüzsüz polimerik filmler bu yöntem yardımıyla etkili bir şekilde sentezlenebilmektedir ve bu yöntem kullanılarak elde edilen polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri kolaylıkla incelenebilmektedir.

Elektroaktif polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu için en yararlı yöntemlerden biri elektrokimyasal polimerizasyondur. Bu yöntem, monomerin bir çözücü/elektrolit ortamında çözülmesi ve bunu takiben bir elektrot yüzeyinde polimer filminin elektrokimyasal olarak elde edilmesini içermektedir. Bu işlemde çözelti ortamına potansiyel uygulandığında, monomer oksitlenerek çalışma elektrodu yüzeyine yaklaşır. Oksitlenmiş monomerler polimerizasyon ortamında çözünmez olduklarından elektrot yüzeyinde biriken oligomerler oluşturmak üzere çiftleşmektedirler. Elektropolimerizasyon, standart üç elektrotlu bir sistem

kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Elektrot yüzeyinde iletken bir polimer filmi sentezlemek için genellikle bir döngüden daha fazla döngü sayısı kullanılması sebebiyle, bu tekniğe dönüşümlü voltametri elektropolimerizasyonu denilmektedir.

Poliheterosikliklerin elektrokimyasal sentezleri anodik veya katodik olarak gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2. 6).



Şekil 2. 6: Poliheterosikliklerin elektrokimyasal sentez şeması

Elektrokimyasal polimerizasyon, fazla miktarda iletken polimerler sentezlemek için pratik bir metod değildir ancak elde edilen polimerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin incelenebiliyor olması sebebiyle değerli bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal polimerizasyon ile karşılaştırıldığında, elektrokimyasal polimerizasyon aşağıda belirtilen avantajlara sahiptir;

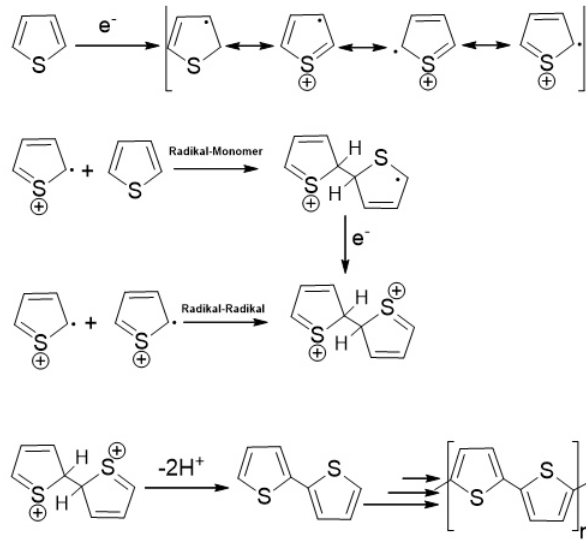
- 1- Pek çok anyon ve katyon dopant olarak seçilebilmektedir.
- 2- Elektroaktif polimerin miktarı veya elektroaktif polimer filminin kalınlığı kolayca kontrol edilebilir.
- 3- Polimerizasyon, doplama işlemi aynı anda gerçekleşir.
- 4- Polimer filmleri doğrudan polimerizasyon sırasında elektrotların yüzeyinde oluşturulduğundan, oluşan polimerlerin çözücüler içinde çözünmesi gerekli değildir. Çalışma elektrotları, kullanılacak iletken yüzeylerde film oluşturabilme olanağı sağlar.

Bu avantajları sebebiyle, elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimerlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Jean Roncali, Blanchard, & Frere, 2005).

2.3.2.1 Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Elektropolimerizasyon, reaktif radikal katyonları oluşturmak için dış potansiyel uygulayarak destekleyici elektrolit içeren çözelti içerisinde çözünmüş bir monomerin oksidasyonunu içerir. İlk oksidasyondan sonra, polimer oluşumu için iki yol mümkündür. Birinci yolda, bir monomer radikal katyonu nötr monomer ile çiftleşebilir ve ikinci oksidasyondan sonra iki proton kaybı gerçekleşir ve nötr dimer oluşturulur. İkinci yol, iki radikal katyonunun birleşmesinin ardından iki proton kaybı ile nötr dimer elde edilmesini içermektedir. Sonraki süreçte nötr dimer oksitlenir ve elektroaktif polimer filmi iletken çalışma elektrodu yüzeyinde birikene dek işlem tekrar edilir. Elektropolimerizasyon, genel bir ECE (Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal) şemasına (Şekil 2. 7) göre ardışık olarak elektrokimyasal ve kimyasal adımlarla ilerlemektedir.

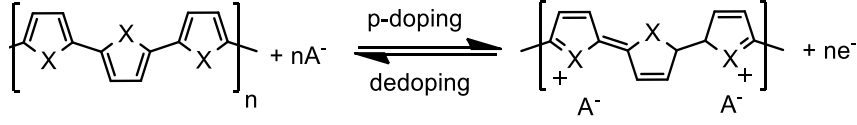
Elektropolimerizasyonların oksidatif doğasından ötürü, çalışma elektrodu yüzeyinde elde edilen polimer oksitlenmiş haldedir, böylece polimer zinciri boyunca pozitif yükleri nötrleyebilmek için bir destek elektrolit anyonunun varlığı gerekmektedir.



Şekil 2. 7: Tiyofene ait elektrokimyasal sentez şeması

Oksitlenmiş durumda, iletken polimerler p-katkılıdır ve delokalize halde bulunan π -band yapısına sahiplerdir ve bu durum zincir üzerindeki anyonlarla

dengelenmektedir. İndirgeme sonrasında elektronun karşıt anyon veya katyonlarla elektronik konjügasyon giderilir ve polimer yalıtkan haline dönüştürülür (Şekil 2. 8).



Şekil 2. 8: İletken polimerlerde dedoping ve p-katkılama şeması

Elektrosentez üç şekilde gerçekleştirilebilmektedir:

- 1- Potansiyostatik (sabit potansiyel) elektroliz
- 2- Galvanostatik (sabit akım) elektroliz
- 3- Dönüşümlü (potansiyel tarama) voltametri

2.3.2.2 Sabit potansiyel elektrolizi (Potansiyostatik)

Potansiyostatik yöntem, zamanın bir fonksiyonu olarak akımı ölçmek için kullanılmaktadır ve polimerizasyon kinetiğini özellikle polimerizasyonun ilk basamağını belirlemek için tercih edilen bir yöntemdir. Uygulanan potansiyel elektrokimyasal reaksiyona neden olacak kadar büyüktür ve uygulanan potansiyele bağlı olarak çalışma elektrodunda akım zamanla değişir. Akım zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiğinden dolayı bu yöntem kronoamperometri olarakta adlandırılmaktadır. Kronoamperometri difüzyon katsayılarını belirlemek ve kinetik ve mekanizmaları araştırmak için yararlı bir metoddur.

Kronoamperometride, akım zamana bağlı olarak takip edilmektedir. Bu yöntemde temel olan uygulanan potansiyele bağlı olarak, akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiğinin bilinmesi önemli bir olgudur. Fakat yöntem uygulandıktan sonra alınan verilerin integrali ile yükün zamana karşı değişimi de kolaylıkla takip edilebilmektedir. Dolayısıyla elde edilen veriler kronokulometri olarak ta değerlendirilebilmektedir.

Diğer bir deyişle kronoamperometri, uygulanan potansiyele bağlı olarak çalışma elektrodunda oluşan faradaik işlemlerden kaynaklanan akımın, zamanın bir

fonksiyonu olarak gösterildiği bir elektrokimyasal tekniktir. Akım zaman eğrisi, Cottrell denklemi olarak tanımlanmaktadır ve bu eşitlik,

$$I = nFACD^{1/2}\pi^{1/2}t^{-1/2}$$

olarak ifade edilmektedir. Bu eşitlikte,

n = transfer olan elektron sayısı

F = Faraday sabiti, eşitlik başına 96 487 C

A = elektrot alanı

C = analit konsantrasyonu

D = difüzyon sabiti

t = potansiyel uygulandıktan sonra geçen süre

2.3.2.3 Sabit akım elektrolizi (Galvanostatik)

Galvanostatik yöntem, potansiyelin zamanın bir fonksiyonu olarak belirlendiği yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemde, yapılan deney süresince sabit akım uygulanmaktadır ve potansiyel farkın zamanla doğrusallığı kontrol edilerek, çalışma yüzeyine kaplanan yapının homojenliği belirlenebilmektedir. Galvanostatik yöntem, potansiyelin zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmesinden dolayı kronopotansiyometre olarakta adlandırılmaktadır. Kronoamperometrik yöntem, uygulamada basit olmasına rağmen, bazı dezavantajlara sahiptir. Potansiyel değişken olmasından dolayı, monomer dışında ortamda var olan bulunan çözücü ve elektrolit gibi maddelerin yükseltgenmesi sonucu istenmeyen ürünler oluşmaktadır. Bu sebeple ortamda oluşan türlerin yapısı belirlenememektedir.

2.3.2.4 Dönüşümlü voltametri

Elektrokimyasal yöntemler arasında dönüşümlü voltametri (CV), redoks geçişlerdeki basitlik ve çok yönlülüğü nedeniyle redoks durumları incelemek için giderek popüler hale gelen bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametri, zamanla doğrusal olarak değişen potansiyele bağlı olarak akımın ölçüldüğü elektrokimyasal bir tekniktir. İletken bir polimerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeli CV ile kolayca bulunabilmektedir. İlk potansiyel tarama sırasında yeni bir redoks türünün oluşumu ve ardından gelen ikinci ve sonraki taramalarda oluşan türleri araştırma kabiliyeti, bu tekniğin önemli bir parçası olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, CV, tek bir yöntemle, elektrot yüzeyindeki polimer filmin büyümesini izlemek ve polimerin karakterizasyonunu gerçekleştirmek için kullanılabilmektedir. Ek olarak, polimer filmlerin kararlılığı hakkında bilgi, çoklu redoks döngüleri sırasında dönüşümlü voltametri grafiklerinden elde edilebilmektedir. Ayrıca, potansiyel tarama hızı değişken olduğundan, hem hızlı hem de yavaş reaksiyonlar rahatlıkla izlenebilmektedir.

Bir dönüşümlü voltametri deneyinde potansiyel, başlangıç potansiyelinden belirlenen son potansiyel değerine dek doğrusal olarak artarken ve akım cevabı ölçülür ve tekrar başlangıç potansiyeline dönlür. Serbest difüzlenebilen türler için, potansiyel arttıkça, elektrot yüzeyinin yakınındaki oksitlenebilir türler tepki verir ve bir akım tepkisi ölçülür. Taramanın yönü tersine çevrildiğinde, elektrot yüzeyinin yakınındaki oksitlenmiş türler indirgenir ve yine bir akım cevabı ölçülür. Pik akım değeri, Randles - Sevcik denklemine (Abruña, 1988) göre tarama hızıyla ilişkilidir;

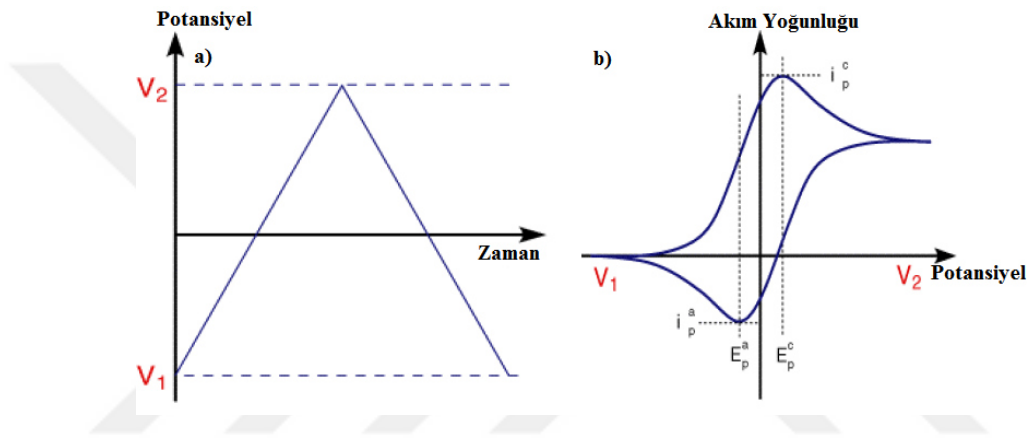
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 A D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Eşitlikte, “A” elektrotun yüzey alanı (cm²), “n” aktarılan elektron sayısı, C₀ elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm³), D difüzyon katsayısı ve ν, tarama hızıdır (V/s). Eşitlikten de görüleceği gibi, difüzyon kontrollü bir işlem için pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Polimerleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra, elektroaktif polimer elektrod yüzeyine kaplandığından, bu işlem difüzyon kontrollü değildir. Elektrot yüzeyine bağlanan türler için, pik akımları aşağıdaki denkleme göre tarama hızı ile doğrusal olarak belirlenir (Lane & Hubbard, 1973);

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT$$

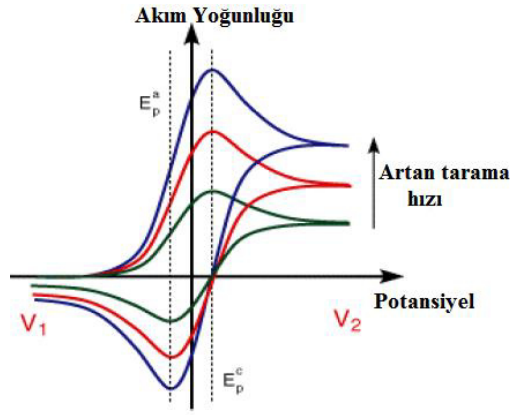
Bu eşitlikte, Γ , yüzeye bağlı elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu (mol / cm²) ve F Faradays sabiti (96,485 C / mol) 'dir.

CV deneylerinde akım cevabı, ileri ve geri tarama yapılabilen üçgen potansiyel dalga formunun (Şekil 2. 9) uygulamasından (karıştırılmayan çözelti) ortaya çıkar. Her deney, bir tam çevrim, kısmi bir çevrim veya birkaç çevrimden oluşabilir. Gerçekleştirilen her deneyde, taranan potansiyel aralığı, maddenin difüzyon kontrollü yükseltgenmesinin veya indirgenmesinin izlenebileceği potansiyele bağlıdır.



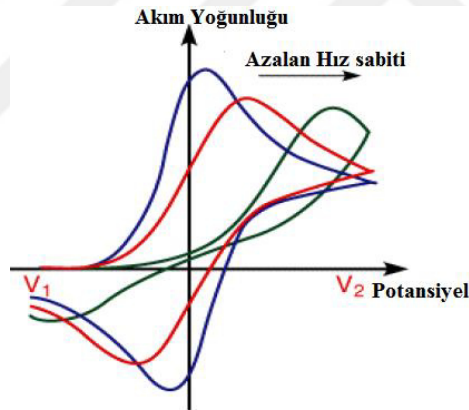
Şekil 2. 9: Voltametri de kullanılan voltaj ve zaman uyarım sinyalleri ve ilgili akım yanıtları: a) Dönüşümlü voltametri potansiyeli ve b) karşılık gelen akım yanıtları

Bir dönüşümlü voltamogramda katodik pik potansiyeli, E_p^c , anodik pik potansiyeli, E_p^a , katodik pik akımı, i_p^c ve anodik tepe akımı i_p^a 'dır (Şekil 2. 9). Elektron transfer reaksiyonunun geri dönüşümünün belirlenmesine ve bunun sonucunda sistemin, Nernstian davranışına benzer olmasına izin verirler. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için, anodik ve katodik pik akımları arasındaki oran 1'e eşit olmalı, ayrıca pik akımları tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olmalıdır. Dahası, 25 °C' de pik potansiyellerindeki fark ΔE_p 'nin 0,059/n olması beklenir ki, burada n yarı reaksiyonda bulunan elektronların sayısıdır. Daha yüksek ΔE_p , yavaş elektron transfer kinetiğine bağlı olarak tersinirlik olmadığının bir göstergesi olmaktadır (Şekil 2. 10).



Şekil 2. 10: Tersinir bir reaksiyon için tipik dönüşümlü voltametri grafiği

Elektron transferinin tersine çevrilemediği dönüşümlü voltametri grafikleri tersine çevrilebilen durumlardan oldukça farklı davranış göstermektedir. **Şekil 2. 11**, indirgeme ve yükseltgenme hız sabitlerinin farklı değerleri için yarı-tersinir bir reaksiyon için voltamogram göstermektedir.



Şekil 2. 11: Tersinir olmayan bir reaksiyon için tipik dönüşümlü voltametri grafiği

Birinci eğri, hem yükseltme hem de indirgeme hızı sabitlerinin hala hızlı olduğu durumu gösterirken, grafikte var olan diğer eğriler incelendiğinde, hız sabitleri düştükçe eğrilerin daha indirgeyici potansiyellere kaydığı açıkça görülmektedir. Bu durum, çalışma elektrodu yüzeyinde var olan türlerin çok hızlı bir şekilde dengeye gelmemiş olması ile açıklanabilmektedir. Tersinmez durumlarda tarama hızı çok düşük ise, elektronaktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur (**Şekil 2. 11**).

2.4 İletken Kopolimerler

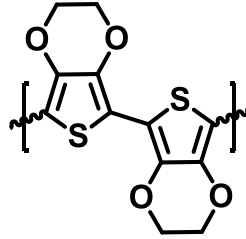
İletken polimerler, sentez kolaylığı, yüksek çevresel stabilite ve elektriksel iletkenliği nedeniyle umut vadeden materyallerdir; Bununla birlikte, pratik uygulamalarda kullanımını ve uygulamalarını kısıtlayan çeşitli dezavantajlar içermektedirler. Polimer zinciri boyunca π elektron sisteminin varlığı polimerde sertliğe ve çapraz bağlanmaya yol açar. Polimer zincirindeki çapraz bağlanma, çözünmeyen, sert, kırılğan halde polimerler meydana getirir ve bu nedenle de işlenebilir olma özellikleri oldukça düşüktür. Elde edilen bu filmler ayrıca elektroliz koşullarına bağlı olarak çeşitli iletkenlik değerlerine sahiptirler. Çeşitli teknolojik alanlardaki uygulamalar için uygun bir materyal elde etmek için bazı kısıtlamaların üstesinden gelinmesi gerekmektedir.

Mekanik özellikleri iyileştirmek için alkil gruplarının ana zincire girmesi, çözülebilir öncüllerin sentezi ve iletken polimer kompozitler ve kopolimerler hazırlanması gibi çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir (Atak, Açlı-Özkut, Önal, & Cihaner, 2011; Charlotte A. Cutler, Mohamed Bouguettaya, Tae-Sik Kang, & John R. Reynolds*, 2005; de Silva et al., 2012; Patil, Ikenoue, Wudl, & Heeger, 1987; Soganci, Soyleyici, & Ak, 2016; Yildiz, Camurlu, Tanyeli, Akhmedov, & Toppare, 2008).

İletken bir polimere uygulanabilirlik kazandırmak için kullanılan en uygun yöntem, çalışılacak monomeri diğer bir monomerle kopolimerize etmektir. Kopolimerizasyon, komonomerlerin özelliklerini birleştirip iyileştirmek için kolay bir yöntem olduğu için elektrokromik materyallerin çalışılmasında büyük bir odak noktası olmuştur. Genel olarak elde edilen kopolimerler, her iki monomerin homopolimerinin arasında fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Günümüzde, kopolimer sentezi, çoğunlukla, organik elektrokromik malzemeler önemli parametreler olan hızlı cevap süresi ve daha düşük oksidasyon potansiyeli gibi özelliklere sahip olduğu için politiyofenden üstün olan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile gerçekleştirilmektedir (Groenendaal, Zotti, Aubert, Waybright, & Reynolds, 2003). Bu şekilde elde edilen kopolimer, homopolimerlerden daha iyi elektrokimyasal ve optik özellikleri ile ortaya çıkmaktadır.

2.4.1 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)

1980'lerin ikinci yarısında, Almanya'daki Bayer AG araştırma laboratuvarlarındaki bilim insanları, Şema 2. 1'de gösterilen omurga yapısına sahip yeni bir poli-tiyofen türevi poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) geliştirmişlerdir.



Şema 2. 1: PEDOT'un moleküler şeması

PEDOT olarak kısaltılan bu polimer, başlangıçta, çözünür iletken polimer elde etmek üzere geliştirilmiştir. Standart oksidatif kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak hazırlanan PEDOT başlangıçta çözünmeyen bir polimer olarak bulunmuştur, ancak çok ilginç özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Çok yüksek iletkenliğe (yaklaşık 200 S/cm) sahip olmasının yanında, PEDOT'un ince kaplandığı zaman yükseltgendiği halde neredeyse şeffaf olduğu bulunmuştur (Sankaran & Reynolds, 1997).

2.5 İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

İletken polimeri karakterize etmek için çeşitli analitik teknikler kullanılabilir. Literatürde bunula ilgili birçok örnek vardır. CP'lerin primer karakterizasyonu, yükseltgenme veya indirgeme işlemlerinin olduğu potansiyelleri ve elektrot reaksiyonunun tersinir olup olmadığının analiz edildiği dönüşümlü voltametri ile yapılır (Kaneto, Kohno, Yoshino, & Inuishi, 1983). FTIR spektroskopisi, hızlı oluşu ve düşük maliyetinden dolayı işlevsel grupları hızla ayırt etmek ve tanımlamak için kullanılır. Polimer yapısına ait bilgiler, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile sağlanabilir. Polimer filminin morfolojisi taramalı elektron mikroskopisi ile

tanımlanabilmektedir (Burroughes et al., 1990). Ayrıca moleküler ağırlık tayini jel permeasyon kromatografisi ile, camı geçiş sıcaklığının ve bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi diferansiyel tarama kalorimetresi ve termogravimetri ile gerçekleştirilebilmektedir.

2.6 Kromizm

Polimerlerin iletken olma özelliğinden biri de kromik davranıştır. Kromizm, bir fiziksel veya kimyasal bir etkiyle maddenin renginde meydana gelen geri dönüşümlü bir değişimdir. Literatürde termokromizm, solvatokromizm, piezokromizm, ionokromizm gibi iletken polimerlerle ilgili birçok kromizm türü mevcuttur. Bu farklı kromik davranışlar sırasıyla, sıcaklık, çözücü etkisi, basınç, iyon gücü ve uygulanan potansiyel gibi değişiklikler tarafından uyarılan, π - π^* geçiş band aralığındaki konformasyonel modifikasyondan ve enerji değişiminden kaynaklanmaktadır (Hyodo, 1994; Liptay, 1969).

2.6.1 Elektrokromizm

Elektrokromizm, belirli bir potansiyelin uygulanmasıyla spektrumun görünür bölgesinde kalıcı optik absorbans değişikliğinin olduğu ve farklı redoks halleri altında farklı renk değişiklikleri gösterebilen malzemeler için kullanılan bir tanımdır. Teorik olarak J. R. Platt (Platt, 1961) tarafından 1961'de önerilen elektrokromik materyallerin ve cihazların ilk örnekleri Deb (Deb, 1969) tarafından Cyanamid Corp.'da amorf ve kristal metal oksitler üzerinde çalışmaya başladığında gösterilmiştir. Elektrokromik (EC) malzemeler arasında geçiş metali oksitleri, özellikle yüksek bant aralıklı yarı iletken tungsten oksit (WO_3), son 30 yılda oldukça ilgi görmüştür.

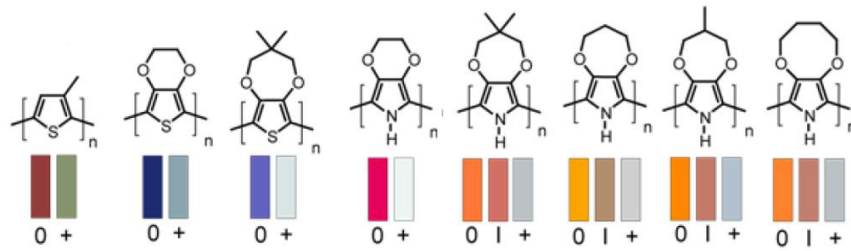
2.6.2 İletken Polimerlerde Elektrokromizm

Elektrokromik konjuge polimerler, monomer birimlerinin modifikasyonu ile hızlı tepki süresi, yüksek optik kontrast, işlenebilirlik ve renk ayarlanabilirliği nedeniyle son zamanlarda büyük bir dikkat uyandırmıştır. Nötr durumda, konjuge

polimerler yalıtkanlardır. Fakat, elektrokimyasal veya kimyasal katkılama / dedoping işlemi ile, polimer omurgası üzerinde, yeni elektronik durumlar, polaron ve bipolaron bantlar ortaya çıkar. Polaron ve bipolaron bantların oluşmasıyla birlikte yeni yük taşıyıcıları elde edilir ve böylece polimerin optik ve optoelektronik özellikleri ve iletkenliği geliştirilmiş olur. Bu nedenle, katkılama işlemi, konjuge polimerlerin elektrokromizmasının başlıca etkilerinden biridir (J. Roncali, 2007).

Konjuge polimerlerin rengi bant aralığına da bağlıdır ve bu durum katkılama işlemi ile ayarlanabilmektedir. 3 eV'dan yüksek bant aralığı olan polimerler nötr hallerinde renksiz iken, katkılama işleminden sonra bu polimerler görünür bölgede ışığı absorbe etmektedir. Bunun aksine, bant boşluğu 1,5 eV eşit veya daha düşük olan polimerler, görünür bölgede nötr halde ışığı emer, ancak katkılama işleminden sonra şeffaf hale gelmektedirler (Amb, Dyer, & Reynolds, 2011).

Monomer birimlerinin yapısal modifikasyonu yoluyla, hem bant aralığı hem de konjuge polimerlerin rengi modüle edilebilir. Örneğin, alkil substitüye politiyofen nötr halde kırmızıdır ve okside halde yeşil-gri renktedir (Şekil 2. 12). Bununla birlikte, PEDOT oluşturmak için tiyofene elektron açısından zengin bir birim ilave edildikten sonra, nötr halde mavi renkte polimer elde edilir. Konjuge polimer zincirinin HOMO enerji seviyesindeki artışa ve elektronca zengin birimin eklenmesiyle bant aralığında azalmaya bağlı olarak, polimerin absorpsiyonu, daha uzun dalga boylarında bulunan kırmızı bölgeye kaymıştır (J Roncali, 1992).



Şekil 2. 12: Ana polimer zincirinde farklı substitüye gruplara sahip politiyofen ve polipirolün nötr ve oksidasyon halindeki renk değişimi (J Roncali, 1992)

Başka bir deyişle, elektronca zengin grupların konjuge polimer zincirine ikame edilmesi, eşlenik zincirin HOMO enerji seviyesini arttırarak dar bant aralığına neden olur. Daha küçük band aralığı ile, optik absorpsiyon daha uzun dalga boylarına kayar, ki bu durum kırmızıya-kayma olarak bilinmektedir. Aksine, elektron çeken birimlerin

ilavesi, bant aralığının genişlemesine ve konjüge zincirin LUMO seviyesinde bir azalmaya neden olur. Sonuç olarak absorpsiyon daha kısa dalga boyuna kayar (mavi kayma).

2.6.3 Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya, katkılama sonrası oluşan iletken polimerlerin elektronik ve optik değişimlerini inceleyen bir tekniktir. Katkılama işlemi ile oluşturulan elektronik bant aralığı ve bant içi durumları hakkında bilgi sağlamaktadır.

Nötr halde, iletken polimerler, değerlik bandı (HOMO) ile iletkenlik bandı (LUMO) arasında bir bant aralığından dolayı yalıtkan haldedirler. Oksidasyon veya katkılama sonrasında, polimerin band yapısı modifiye edilir, diğer bir deyişle, düşük yüklü yükler (polaronlar ve bipolaronlar) oluştuğu için daha düşük enerjili bant içi geçişler oluşur ve sonuç olarak iletkenlik artar. Spektroelektrokimya, π - π^* , polaronik ve bipolaronik geçişlerin belirlenmesinde ve bant aralığı enerjisinin hesaplanmasında önemli bir öneme sahiptir.

2.7 Elektrokromik Optik Kontrast ve Tepki Zamanı

Elektrokromik optik kontrast, bir elektrokromik malzemenin değerlendirilmesi için önemli parametrelerden biridir. Elektrokromik tepki zamanı, optik kontrast hakkında bir fikir edinmek için indirgenmiş ve oksitlenmiş durumlar arasında tekrarlanan potansiyel aracılığıyla, zamanla absorbans değişikliklerini gözlemlemek için çalışılmaktadır. Genellikle, elektrokromik materyalin en yüksek optik kontrasta sahip olduğu dalga boyunda yüzde optik kontrast değişimi ($\% \Delta T$) şeklinde ifade edilmektedir.

Tepki süresi, polimerin nötr ve renkli hali arasında geçiş yapmak için gereken süredir. Elektrokromik materyallerin geçiş hızı, filmin morfolojisi, elektrolitin iyonik iletkenliği ve iyonların elektroaktif bölgelere erişilebilirliği gibi faktörlerden etkilenmektedir.

2.8 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler, tipik olarak diğer malzemelerde bulunmayan yeni özellikler sergilediğinden çok sayıda uygulamaya sahiptirler. Bunlar üç ana sınıfa ayrılmaktadır; Konjuge polimerlerin ilk kullanımı, yarı iletken ve lüminesans özelliklerinden yararlanılan nötr formudur. Alan etkili transistörler (Hendrik, 2012) ve elektrolüminesans cihazlardaki aktif madde olarak (Kraft & Grimsdale, 1998) kullanılması örnek olarak verilebilir. İkinci uygulama kategorisi, polimerin katkılı veya iletken formunda kullanılmasını içermektedir. Bu kategori için, elektrostatik yük dağılımı ve kondansatörler için elektrot malzemeleri (Heywang & Jonas, 1992) olarak kullanımı örnek olarak gösterilebilir. Üçüncü kategori ise, polimerin iletken ve indirgenmiş formları arasında tersine çevrilebilirlik kabiliyetini kullanmaktadır. Bu iki durum arasında geçiş yaparken, polimer renk, iletkenlik ve hacim gibi çeşitli fiziksel değişikliklere uğramaktadır. Bu özellikleri kullanan uygulamalar pil elektrotları (Novák, Müller, Santhanam, & Haas, 1997), sensörler (Ayranci, Soganci, Guzel, & Demirkol, 2015; Olgac, Soganci, Baygu, Gök, & Ak, 2017; Soganci et al., 2014; Soganci, Soyleyici, Soyleyici, & Ak, 2017b), ilaç salınımı (McQuade, Pullen, & Swager, 2000) ve elektrokromik cihazları (Argun et al., 2003), (Gumusay, Soganci, Soyleyici, Ak, & Cetisli, 2017; Soganci, Ak, Ocal, & Karakus, 2015; Soganci, Soyleyici, Soyleyici, & Ak, 2017a) içermektedir.

İletken polimerler kullanılarak hazırlanan elektrokromik cihazlar son zamanlarda birçok bilim adamı tarafından araştırma odağı haline gelmiştir. Bunun nedeni, elektroaktif iletken polimerlerin inorganik elektrokromik malzemelerden potansiyel olarak daha işlenebilir ve yüksek derecede renk çeşitliliği avantajı sunmasından kaynaklanmaktadır.

2.8.1 Elektrokromik Cihazlar (ECD)

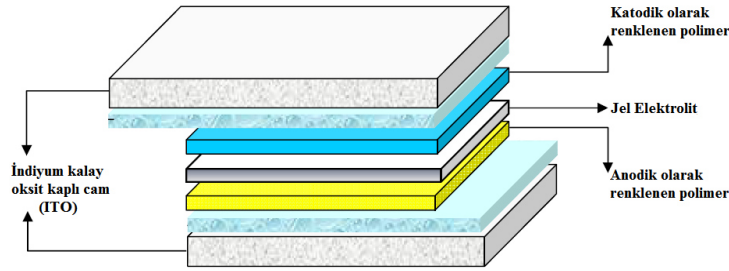
Elektrokromik cihazlar, tipik olarak ince bir elektrokromik polimer tabakasıyla kaplanmış bir elektrod, şeffaf polimer elektrolitler ve karşı elektrot olarak da tamamlayıcı bir elektrokromik malzeme birleştirilerek oluşturulmaktadır (**Şekil 2. 13**). Tasarlanan elektrokromik cihazda karşı elektrodun arka kısmı yansıtıcı bir malzeme

ile kaplıysa, elektrokromik bir ayna görevi görmektedir (Gurunathan, Murugan, Marimuthu, Mulik, & Amalnerkar, 1999).

Elektrokromik cihazlar ve piller arasında bire bir benzetme bulunmaktadır. Elektrokromik cihazlar, elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü katot materyali (oksitlendiğinde renkleneni), anot materyali (indirgendiğinde renkleneni) ve iyon iletici elektrolit ile elektromanyetik spektrumda şeffaf olan elektrottan oluşmaktadır.

Elektrotlardan bir tanesi dışarıdan uygulanan potansiyel yardımıyla oksitlenirken diğeri indirgenir ve bir filmin nötr rengiyle diğeri filmin oksitlenmiş rengi kombinasyonu arasında bir cihaz geçişine neden olur ki bu durum tersi durumda da geçerlidir (Thompson, Schottland, Sonmez, & Reynolds, 2001).

Elektrokromik cihaz kurulurken kullanılan iletken elektrolit sadece katot ve anot arasında fiziksel ayırım sağlamakla kalmamalı, redoks reaksiyonlarını dengelemek için bir katyon ve anyon kaynağı olmalı, aynı zamanda spektrumun verilen bölgesinde şeffaf olmalıdır. İletken elektrolit (jel elektrolit) genellikle propilen karbonat gibi bir çözücü içerisinde çözülmüş inorganik bir tuzdur ve jel elektrolit hazırlanırken kullanılan poli (metilmetakrilat) sertleştirici görevi görmektedir.



Şekil 2. 13: Elektrokromik cihazın şematik gösterimi

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hedef monomerleri sentezleyebilmek için, hedef monomerlere ait hidrazitlerin ticari olarak satılan esterlerinden yola çıkılarak hidrazitler sentezlenmiş, diketon sentezi de gerçekleştirilerek hedef monomer sentezine geçilmiştir. Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tiyofen (Th), 3,4-etilendioksi tiyofen (EDOT), alüminyum klorür (AlCl_3), metil benzoat, di metil tereftlat, trimetil benzen-1,3,5-trikarboksilat, dimetil 5-amino isoftalat, metil 4-(viniloksi) benzoat, metil 3,4,5-tris(dodesikloksi) benzoat, lityum perklorat (LiClO_4), asetonitril (ACN), Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometrisi (NMR)

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan Bruker 400 MHz' lik cihaz kullanılarak alınmıştır. Çözücü olarak dötoro dimetil sülfoksit (DMSO-d_6) ve dötoro kloroform (CDCl_3), standart olarak tetrametilsilan kullanılmıştır.

3.2.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon Hücresi

Polimerin redoks davranışlarının ve elektrokromik özelliklerin incelenmesi için çalışma ve karşıt elektrot olarak sırasıyla, platin ve indiyum tin oksit (ITO, Delta Tech. 8–12 Ω , 0,7 cm x 5 cm) kaplı cam elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise gümüş tel ($R=1\text{mm}$) kullanılmıştır.

3.2.3 Potansiyostat ve dönüşümlü voltametri sistemi

Polimer filmlerin çoklu döngü veya sabit potansiyel elektroliz yöntemleriyle hazırlanması için Ivium Compactstat Potansiyostat kullanılmıştır.

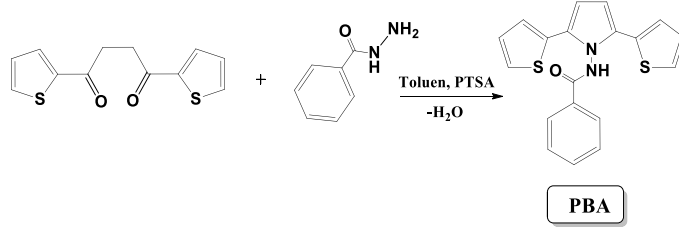
3.2.4 UV-görünür bölge spektrofotometresi

Polimer filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için spektroeletrokimya çalışmaları Agilent 8553 UV-Vis spektrofotometrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 Monomerlerin ve Polimerlerinin Sentez Prosedürleri

3.3.1 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid'e (PBA) Sentezi

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve benzohidrazid literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b). PBA monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 2,5 g (10 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 1,36g (10 mmol) benzohidrazid'ten yola çıkılarak 0,2 g (1,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 1 mL DMSO and 50 mL tolueen içerisinde başlatılmıştır. 24 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu yeşil çözelti alınmıştır. Öncelikle koyu renkli yağışlılıktan kurtulmak için filtre işlemi uygulanmış, sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile yıkanmış ve kurutulmuştur. %91 verimle, 3,2 g yeşil renk madde elde edilmiş ve erime noktası 112 °C olarak belirlenmiştir. PBA monomerine ait sentez şeması **Şema 3. 1**'de verilmiştir. Elde edilen monomerin, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 1: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid (PBA) sentez şeması

3.3.2 PBA'nın elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

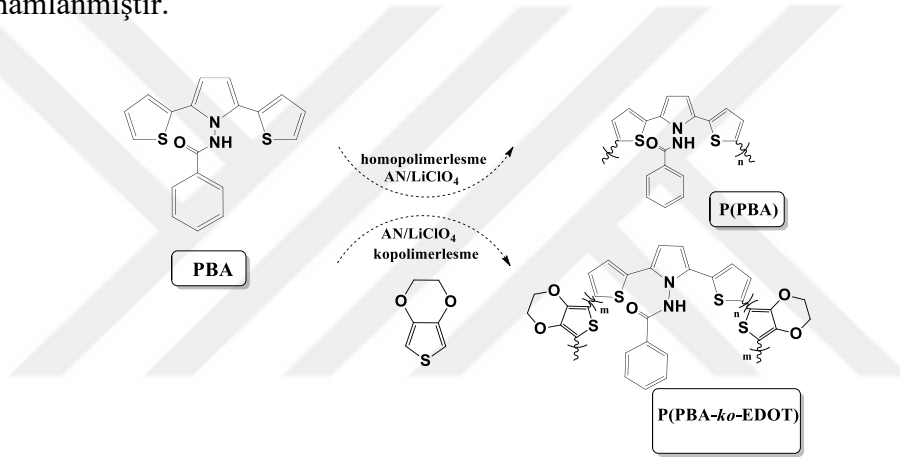
PBA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal çalışmalar 1mM PBA ve destek elektrolit olarak 0,05 M lityum perklorat (LiClO_4) varlığında, çözücü olarak asetonitril (ACN) kullanılarak 250 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi -0,5 ile +1,5 V' da gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 2**). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.

3.3.3 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(PBA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

Kopolimerleştirme çalışmasında ise, oda koşullarında ve 10^{-2} M PBA, 10^{-2} M EDOT ve 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, elektrokimyasal çalışmaları tamamlanmıştır (**Şema 3. 2**).

Bunun yanında kopolimer bileşimini oluşturan monomerlerin oranını belirlemek en önemli parametrelerden biridir ve bilinmektedir ki kopolimerin optik özellikleri onun bileşimi ile doğrudan ilişkilidir. Bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait π - π^* geçişlerinin değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak, kopolimer bileşimi π - π^* geçişleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri karşılaştırarak en uygun monomer oranına ait elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

Bu amaçla, yukarıda da bahsediln koşullarda monomerleri içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp, monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde spektroeletrokimya çalışmaları tamamlanmıştır.



Şema 3. 2: P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT)'un sentez şeması

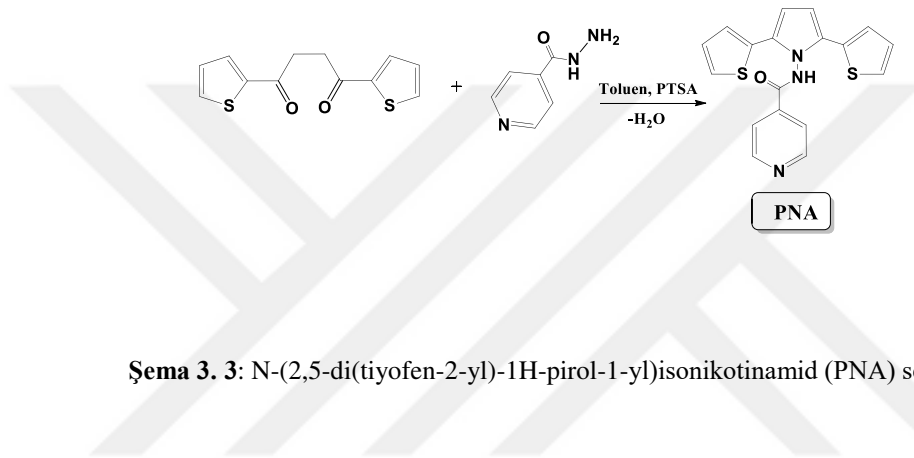
3.3.4 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid'e(PNA)

Sentezi

3.3.5 PNA' nın elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve isonikotin hidrazid literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b). PNA

monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 2,5 g (10 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 1,37 g (10 mmol) isonikotin hidrazid'ten yola çıkılarak 0,2 g (1,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 1 mL DMSO and 50 mL tolueen içerisinde başlatılmıştır. 24 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu sarı çözelti alınmıştır. Soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile yıkanmış ve kurutulmuştur. %83 verimle, 2,9 g sarı renk madde elde edilmiş ve erime noktası 128 °C olarak belirlenmiştir. PNA monomerine ait sentez şeması **Şema 3. 3**'de verilmiştir. Elde edilen monomerin, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 3: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid (PNA) sentez şeması

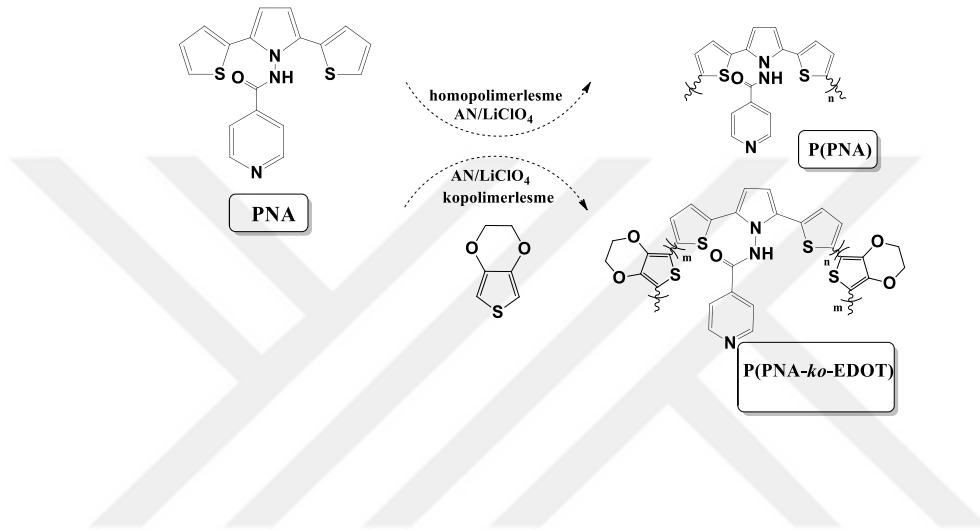
3.3.6 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(PNA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal çalışmalar 1mM PNA ve destek elektrolit olarak 0,1 M Lityum perklorat (LiClO₄) varlığında, çözücü olarak asetonitril (ACN) kullanılarak 250 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi -0,2 ile +1,3 V' da gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 3**). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.

Kopolimerleştirme çalışmasında ise, oda koşullarında ve 10⁻² M PNA, 10⁻² M EDOT ve 0,1 M LiClO₄/ACN içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca

çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapılıp, elektrokimyasal çalışmaları tamamlanmıştır (Şema 3. 4).

Bunun yanında, stok çözeltileri 10^{-2} M PBA; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden değişen oranlarda alınıp, 0,1 M LiClO₄/ACN içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapılıp, monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde spektroeletrokimya çalışmaları tamamlanmıştır.

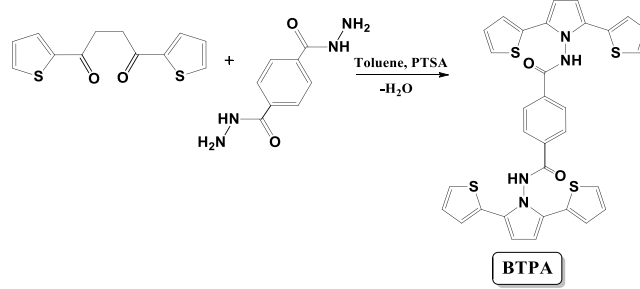


Şema 3. 4: P(PNA) ve P(PNA-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.7 N¹,N⁴-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid (BTPA) Sentezi

N¹,N⁴-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve tereftalohidrazid literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b). BTPA monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 2,5 g (10 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 0,97 g (5 mmol) tereftalohidrazid'ten yola çıkılarak 0,2 g (1,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 5 mL DMSO and 50 mL tolüen içerisinde başlatılmıştır. 48 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu yeşil çözelti alınmıştır. Öncelikle koyu renkli yağışlıktan kurtulmak için filtre işlemi uygulanmış, sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile

yıkanmış ve kurutulmuştur. %80 verimle, 2,5 g yeşil renk madde elde edilmiştir. BTPA monomerine ait sentez şeması Şema 3. 5’de verilmiştir. Elde edilen monomerin, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 5: N^1, N^4 -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid (BTPA) sentez şeması

3.3.8 BTPA’ nın elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

BTPA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon Bölüm 3.2.2’de bahsedildiği gibi üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm elektrokimyasal çalışmalar 1mM BTPA ve destek elektrolit olarak 0,05 M tetra bütül amonyum hekza florafosfat (TBP_6) varlığında, çözücü olarak diklorometan (DCM) kullanılarak 250 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi -0,6 ile +1,5 V’ da gerçekleştirilmiştir (Şema 3. 6). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için DCM ile yıkanmıştır.

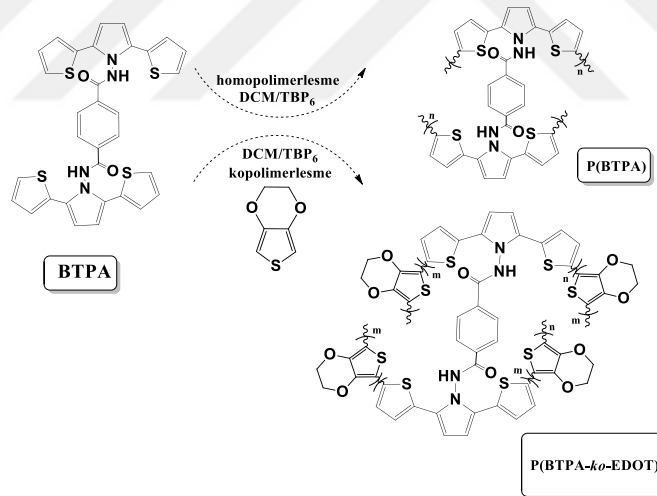
3.3.9 Elektrokimyasal yöntemle poli(N^1, N^4 -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(BTPA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

Kopolimerleştirme çalışmasında, oda koşullarında ve 10^{-2} M BTPA, 10^{-2} M EDOT ve 0,1 M TBP_6 /DCM içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde

yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, kopolimerin karakterizasyonu elektrokimyasal çalışmalar yardımıyla tamamlanmıştır (Şema 3. 6).

Bunun yanında kopolimer bileşimini oluşturan monomerlerin oranını belirlemek en önemli parametrelerden biridir ve bilinmektedir ki kopolimerin elektrokimyasal özellikleri onun bileşimi ile doğrudan ilişkilidir. Bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait oksidasyon ve redüksiyon değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak, kopolimer bileşimi elektrokimyasal özellikler karşılaştırarak en uygun monomer oranına ait elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

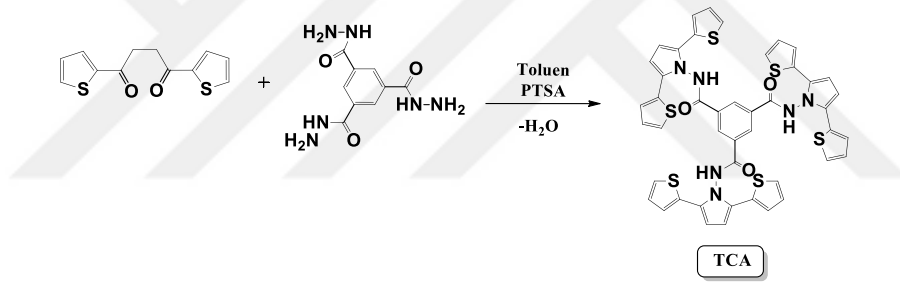
Bu amaçla, stok çözeltileri 10^{-2} M BTPA, 10^{-2} M EDOT değişen oranlarda alınıp, 0,1 M TBP₆/DCM içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp, monomer içermeyen 0,1 M TBP₆/DCM içerisinde elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmalar tamamlanmıştır.



Şema 3. 6: P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.10 N¹,N³,N⁵-tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid (TCA) Sentezi

N^1, N^3, N^5 -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve benzen-1,3,5-trikarbohidrazid literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b). TCA monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 2,5 g (10 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 0,831 g (3,3 mmol) benzen-1,3,5-trikarbohidrazid'ten yola çıkılarak 0,2 g (1,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 10 mL DMSO and 50 mL tolueen içerisinde başlatılmıştır. 72 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve 3 günün sonunda koyu yeşil çözelti alınmıştır. Öncelikle koyu renkli yağışlıktan kurtulmak için filtre işlemi uygulanmış, sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile yıkanmış ve kurutulmuştur. %64 verimle, 1,9 g yeşil renk madde elde edilmiştir. TCA monomerine ait sentez şeması **Şema 3. 7**'de verilmiştir. Elde edilen monomerin, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 7: N^1, N^3, N^5 -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid (TCA) sentez şeması

3.3.11 TCA' nın elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

TCA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon daha önce de bahsedildiği gibi üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir.

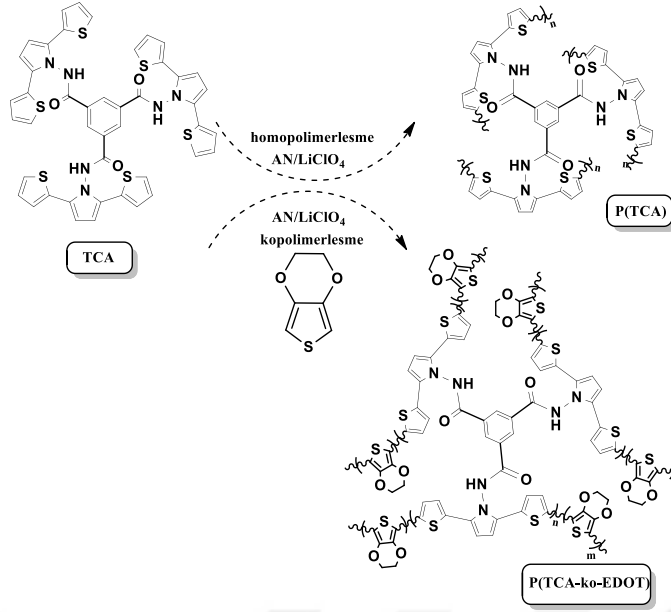
Tüm elektrokimyasal çalışmalar 1mM TCA ve destek elektrolit olarak 0,05 M LiClO_4 varlığında, çözücü olarak ACN kullanılarak 250 mV/s tarama hızında

gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi -0,6 ile +1,5 V' da gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 8**). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.

3.3.12 Elektrokimyasal yöntemle poli(N¹,N³,N⁵-tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(TCA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

Kopolimerleştirme çalışmasında, oda koşullarında ve 10⁻² M TCA, 10⁻² M EDOT ve 0,1 M LiClO₄ /ACN içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, kopolimerin karakterizasyonu elektrokimyasal çalışmalar yardımıyla tamamlanmıştır (**Şema 3. 8**). Bunun yanında kopolimer bileşimini oluşturan monomerlerin oranını belirlemek en önemli parametrelerden biridir ve bilinmektedir ki kopolimerin elektrokimyasal özellikleri onun bileşimi ile doğrudan ilişkilidir. Bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait oksidasyon ve redüksiyon değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak, kopolimer bileşimi elektrokimyasal özellikler karşılaştırarak en uygun monomer oranına ait elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

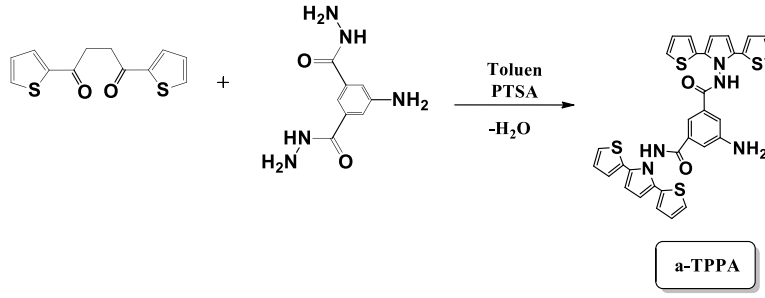
Bu amaçla, stok çözeltileri 10⁻² M TCA, 10⁻² M EDOT değişen oranlarda alınıp, 0,1 M LiClO₄ /ACN içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp, monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmalar tamamlanmıştır.



Şema 3. 8: P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.13 5-amino-N¹,N³-bis (2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (a-TPPA) Sentezi

5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isoftalamid (a-TPPA) sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion (P E Just et al., 2002b) ve 5-aminoisoftalohipridazid reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. TCA monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 2,5 g (10 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 1,04 g (5 mmol) 5-aminoisoftalohipridazid yola çıkılarak 0,2 g (1,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 5 mL DMSO and 50 mL tolue içinde başlatılmıştır. 48 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve 2 günün sonunda yeşil çözelti alınmıştır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan çözelti, soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile yıkanmış ve kurutulmuştur. %64 verimle, 2,5 g yeşil renk madde elde edilmiştir. a-TPPA monomerine ait sentez şeması Şema 3. 9'da verilmiştir. Elde edilen monomerin, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 9: 5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isofthalamid (a-TPPA) sentez şeması

3.3.14 a-TPPA' nın elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

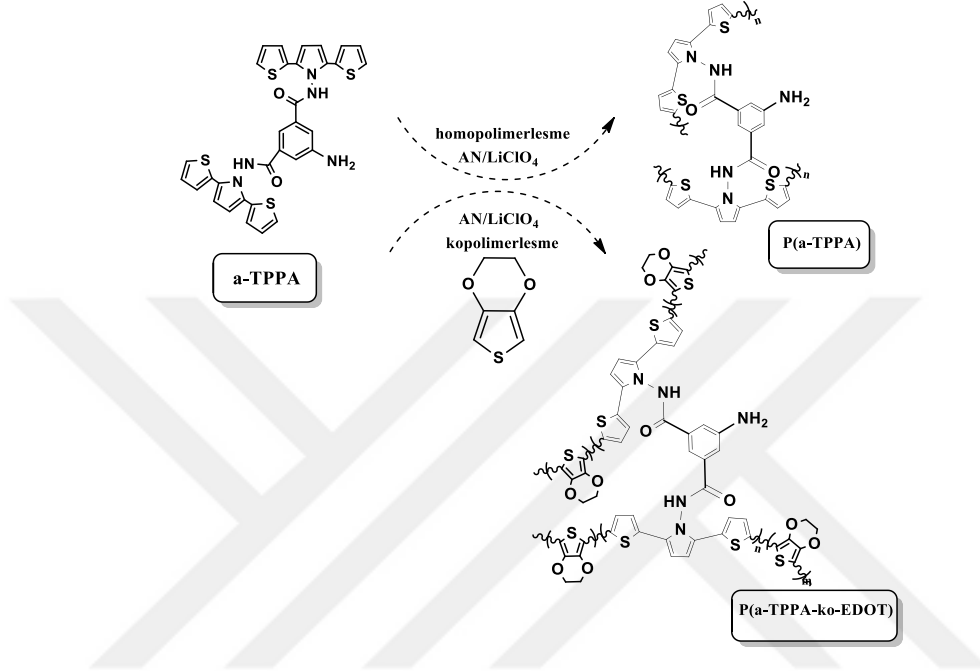
a-TPPA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon daha önce de bahsedildiği gibi üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm elektrokimyasal çalışmalar 1mM a-TPPA ve destek elektrolit olarak 0,05 M LiClO₄ varlığında, çözücü olarak ACN kullanılarak 250 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi -0,5 ile +1,6 V' da gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 10**). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.

3.3.15 Elektrokimyasal yöntemle poli(5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isofthalamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(a-TPPA-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

Kopolimerleştirme çalışmasında, oda koşullarında ve 10⁻² M a-TPPA, 10⁻² M EDOT ve 0,1 M LiClO₄ /ACN içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, kopolimerin karakterizasyonu elektrokimyasal çalışmalar yardımıyla tamamlanmıştır (**Şema 3. 10**). Bunun yanında kopolimer bileşimini oluşturan monomerlerin oranını belirlemek en önemli parametrelerden biridir ve bilinmektedir ki kopolimerin elektrokimyasal özellikleri

onun bileşimi ile doğrudan ilişkilidir. Bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait oksidasyon ve redüksiyon değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak, kopolimer bileşimi elektrokimyasal özellikler karşılaştırarak en uygun monomer oranına ait elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

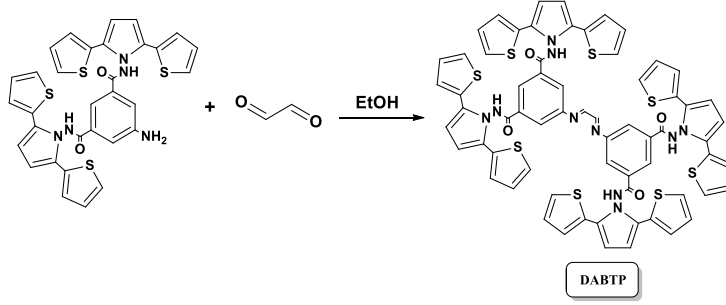


Şema 3. 10: P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.16 5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden)) bis(N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (DABTP) Sentezi

5,5'-((1E,1'E)- etan-1,2-diylidenbis (azanililiden)) bis (N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (DABTP) sentezi için, giriş maddeleri olan 5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isoftalamid ve glioksalın reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. DABTP monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 0,25 g (4 mmol) 5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isoftalamid ve 91 µL (2 mmol) glioksal varlığında 50 mL susuz etanol içerisinde deney başlatılmıştır. 72 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve 3 günün

sonunda kahverengi çözelti alınmıştır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan çözelti, soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek kurutulmuştur. %40 verimle, 1 g koyu yeşil renk madde elde edilmiştir. DABTP monomerine ait sentez şeması Şema 3. 11’de verilmiştir. Elde edilen monomerin, ¹H-NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 11: 5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden))bis(N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (DABTP) sentez şeması

3.3.17 DABTP'in elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

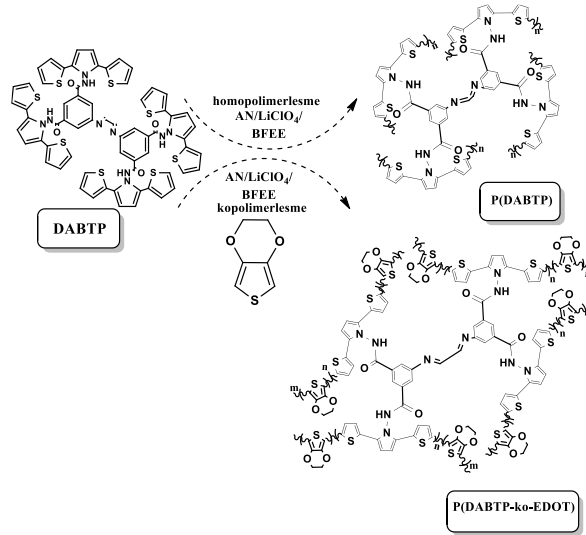
DABTP monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon daha önce de bahsedildiği gibi üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm elektrokimyasal çalışmalar 1mM DABTP ve destek elektrolit olarak 0,05 M LiClO₄ varlığında, çözücü olarak çözünürlük problemini aşabilmek adına, ACN/ Bor tri florid dietil eterat (BFFE) (5:1,v:v) kullanılarak 250 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi -0,5 ile +1,6 V’ da gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 12**). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.

3.3.18 Elektrokimyasal yöntemle poli(5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden))bis(N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(DABTP-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

Kopolimerleştirme çalışmasında, oda koşullarında ve 10^{-2} M DABTP, 10^{-2} M EDOT ve 0,1 M LiClO₄ /ACN/ BFEE içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, kopolimerin karakterizasyonu elektrokimyasal çalışmalar yardımıyla tamamlanmıştır (Şema 3. 12). Kopolimer bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait oksidasyon ve redüksiyon değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak, kopolimer bileşimi elektrokimyasal özellikler karşılaştırarak en uygun monomer oranına ait elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

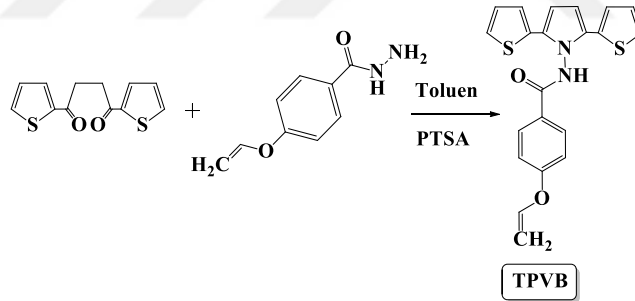
Bu amaçla, stok çözeltileri 10^{-2} M DABTP, 10^{-2} M EDOT değişen oranlarda alınıp, 0,1 M LiClO₄ /ACN/ BFEE içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp, monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄ /ACN/ BFEE içerisinde elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmalar tamamlanmıştır.



Şema 3. 12: P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.19 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi)benzamid (TPVB) Sentezi

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi) benzamid sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 4-(viniloksi) benzohidrazid literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b). TPVB monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 1 g (4 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 0,72g (4 mmol) 4-(viniloksi) benzohidrazid'ten yola çıkılarak 35 mg (0,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 0,2 mL DMSO and 50 mL toluen içerisinde başlatılmıştır. 24 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu kahve çözelti alınmıştır. Öncelikle koyu renkli yağışlıktan kurtulmak için filtre işlemi uygulanmış, sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile yıkanmış ve kurutulmuştur. %96 verimle, 1,5 g madde kahve rengi elde edilmiş ve erime noktası 195 °C olarak belirlenmiştir. TPVB monomerine ait sentez şeması Şema 3. 13'de verilmiştir. Elde edilen monomerin, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 13: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi) benzamid (TPVB) sentez şeması

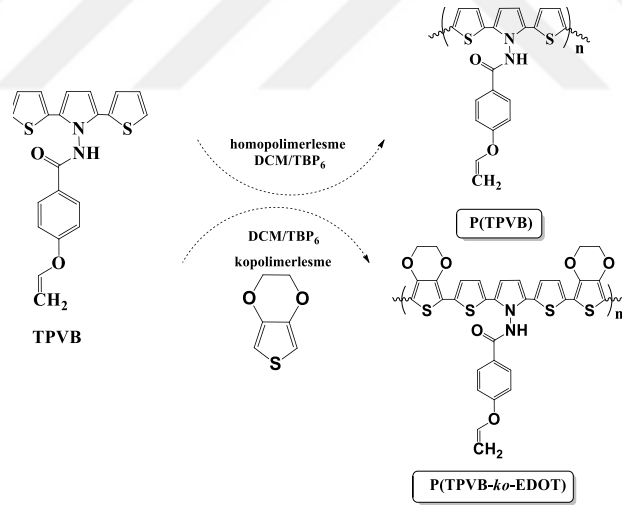
3.3.20 TPVB'in elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

TPVB monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal çalışmalar 10⁻² M TPVB ve

destek elektrolit olarak 0,05 M TBP₆ varlığında, çözücü olarak DCM kullanılarak 250 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerin sentezi +1,2 V sabit potansiyelde 1 dakikada gerçekleştirilmiştir (Şema 3. 14). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için DCM ile yıkanmıştır.

3.3.21 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi) benzamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(TPVB-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

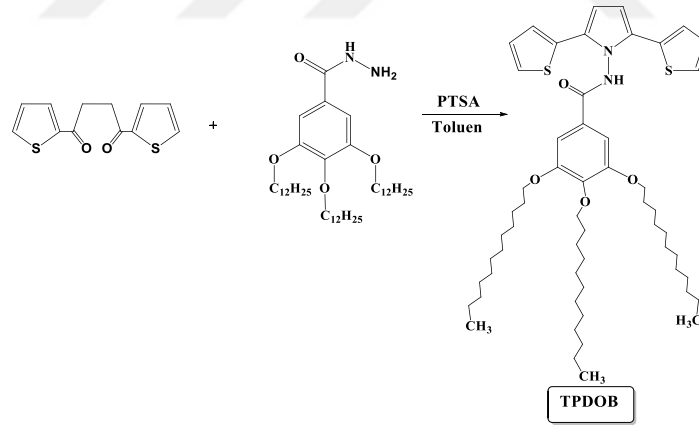
Kopolimerizasyon çalışmaları oda koşullarında ve 10⁻² M TPVB, 10⁻² M EDOT ve 0,1 M TBP₆/DCM içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 14: P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.22 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi)benzamid'e (TPDOB) Sentezi

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi)benzamid sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 3,4,5-tris(dodesiloksi)benzohidrazit (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b) literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır. TPDOB monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 1 g (4 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 2,75 g (4 mmol) 3,4,5-tris(dodesiloksi)benzohidrazit'ten yola çıkılarak 35 mg (0,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 0,2 mL DMSO and 50 mL tolue içinde başlatılmıştır. 18 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu yeşil çözelti alınmıştır. Vakum destilasyonu ile çözücü uzaklaştırıldıktan sonra soğuk metanol içerisinde kritallendirme gerçekleştirilmiş ve %60 verimle, 2,168 g madde yeşil renk madde elde edilmiş ve erime noktası 126 °C olarak belirlenmiştir. TPDOB monomerine ait sentez şeması Şema 3. 15'de verilmiştir. Elde edilen monomerin, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 15: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi)benzamid (TPDOB) monomerine ait sentez şeması

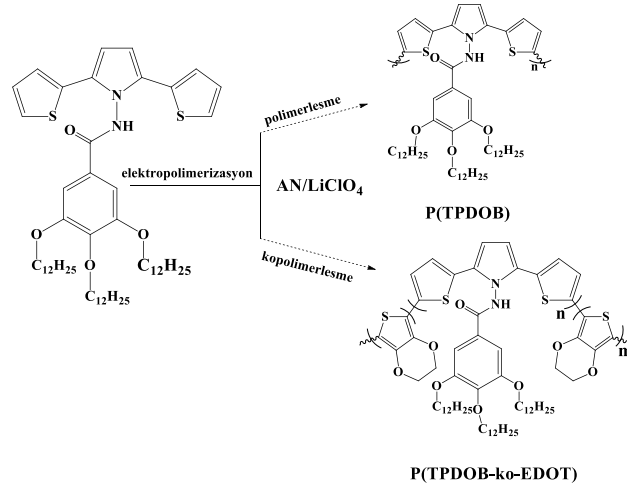
3.3.23 TPDOB'in elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

Monomerin polimerleştirilmesi sırasında kullanılan elektrokimyasal işlemler Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. P(TPDOB) homopolimerini sentezlemek için 10^{-2} M TPDOB ve 0,05 M LiClO₄/ACN varlığında -0,3 ile +1,2 V potansiyel aralığında polimerizasyon gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 16**). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır

Elde edilen polimer organik çözücü olan DCM içerisinde çözünebilir olduğundan, homopolimerin karakterizasyonu ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.24 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi)benzamid-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(TPDOB-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

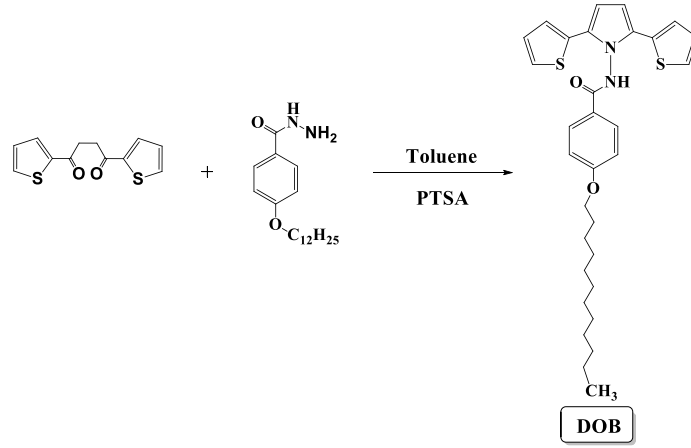
P(TPDOB-ko-EDOT) kopolimerinin sentezlenmesi için elektrokimyasal deneyler 10^{-2} M TPDOB ve 10^{-2} M EDOT'un varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde gerçekleştirilmiştir (**Şema 3. 16**). Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, kopolimerin karakterizasyonu elektrokimyasal çalışmalar yardımıyla tamamlanmıştır.



Şema 3. 16: P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.3.25 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamide (DOB) Sentezi

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamide (DOB) sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 4-(dodesiloksi)benzohidrazit (P E Just et al., 2002b; Mondal et al., 2015b) literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır. DOB monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 1 g (4 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 1,3 g (4 mmol) 4-(dodesiloksi)benzohidrazit'ten yola çıkılarak 35 mg (0,2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 0,2 mL DMSO and 50 mL tolüen içerisinde başlatılmıştır. 12 saat boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu yeşil çözelti alınmıştır. Vakum destilasyonu ile çözücü uzaklaştırıldıktan sonra soğuk metanol içerisinde kritallendirme gerçekleştirilmiş ve %82 verimle, 1,01 g madde yeşil renk madde elde edilmiş ve erime noktası 126 °C olarak belirlenmiştir. DOB monomerine ait sentez şeması **Şema 3. 17**'de verilmiştir. Elde edilen monomerin, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şema 3. 17: N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamide (DOB) monomerine ait sentez şeması

3.3.26 DOB'in elektropolimerizasyonu ve redoks davranışlarının araştırılması

Monomerin polimerleştirilmesi sırasında kullanılan elektrokimyasal işlemler Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. P(DOB) homopolimerini sentezlemek için 10^{-2} M DOB ve 0,1M LiClO₄/ACN varlığında polimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Şema 3. 17).

Polimerin sentezi -0,6 ile +1,5 V' da gerçekleştirilmiştir (Şema 3. 8). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.

Elde edilen polimer organik çözücü olan DCM içerisinde çözünebilir olduğundan, homopolimerin karakterizasyonu ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.27 Elektrokimyasal yöntemle poli(N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamido-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (P(DOB-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

P(DOB-ko-EDOT) kopolimerinin sentezlenmesi için elektrokimyasal deneyler 10^{-2} M TPDOB ve 10^{-2} M EDOT'un varlığında 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şema 3. 14). Kopolimeri oluşturmak için 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp, kopolimerin karakterizasyonu elektrokimyasal çalışmalar yardımıyla tamamlanmıştır.

3.4 Elde edilen polimerik filmlere ait spektroeletrokimyasal çalışmalar

Elde edilen polimerin uygulanan potansiyele bağlı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroeletrokimya çalışmaları ile mümkündür. Bu sebeple elde edilen polimerler ve kopolimerlere ait spektroeletrokimya çalışmaları için, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot kullanılmıştır. Monomer içermeyen, her bir polimer için elektrokimyasal çalışmalarda belirlenen destek elektrolit ve çalışma potansiyel aralığında spektroeletrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Potansiyostat cihazı ile farklı potansiyel uygulanan iletken polimerlerin ve kopolimerlerin uygulanan her potansiyel değeri için UV spektrumu alınarak spektroeletrokimyasal deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu belirlenerek, bu dalga boyuna ait optik band boşluğu hesaplanmıştır.

Elde edilen polimerlere ait HOMO ve LUMO enerji değerleri literatürde de belirtildiği gibi (Zhou et al., 2008) hesaplanmıştır. Bunun için elektrokimyasal çalışmalar sonucu elde edilen başlangıç potansiyeli ile spektroeletrokimyasal çalışmalardan elde edilen bant boşluğu (E_g) değerleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Fakat literatürde belirtilen hesaplamalarda referans elektrot olarak pseudo elektrot kullanılırken, tez kapsamındaki çalışmalarda Ag/Ag⁺ kullanılmış ve hesaplamalar bu elektrota göre yapılmıştır.

Bunun yanında, elektrokromik malzemeler farklı renklere ve renk tonlarına sahiptir. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz

kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renkler kendilerine, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında konumlandırılır. Bu cihazdan yararlanılarak elde edilen polimerlerin renk ölçümleri yapılmıştır.

3.4.1 In-situ Polimerizasyon

Elektrokimyasal ve spektroskopik yöntem birleştirilerek oluşturulan polimerik malzemelerin UV görünür bölgedeki optik özellikleri incelenmiştir.

Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, her bir polimer için elektrokimyasal çalışmalarda belirlenen potansiyel değeri potansiyostat aracılığı ile uygulanıp UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Belirli süre aralığında polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorbans değişikliği kaydedilmiştir.

3.4.2 Optik Kontrast ve Tepki Süresi Çalışmaları

Spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen nötral halde π - π^* geçişlerinin gözleendiği dalga boyu kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaya göre spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözleendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için polimerler ve kopolimerler elektrokimyasal yöntem kullanılarak çalışma elektrodu yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, değişen potansiyel aralıklarında ve farklı zaman aralıklarında görünür bölgedeki absorbans değişikliklerine bağlı optik kontrast (ΔT) ve polimerlerin tepki verme süresi hesaplanmıştır.

3.5 Elektrokromik Cihazların Oluşturulması

Elektrokromik cihazların oluşturulması için öncelikle, literatürde belirtildiği gibi hazırlanan (Ak, Ak, Kurtay, Güllü, & Toppare, 2010) jel elektrolit elektronların geçişine imkan sağlamak için kullanılmıştır. Cihaz da katodik olarak renklenme sağlamak için EDOT (etilen dioksi tiyofen) ve anodik olarak renklenme sağlamak için elde edilen polimerler kullanılmıştır. Her bir monomerin ve kopolimerin İTO yüzeyinde polimerleştirilmesi gerçekleştirilip, jel elektrolit kullanılar sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihazlar oluşturulmuştur.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

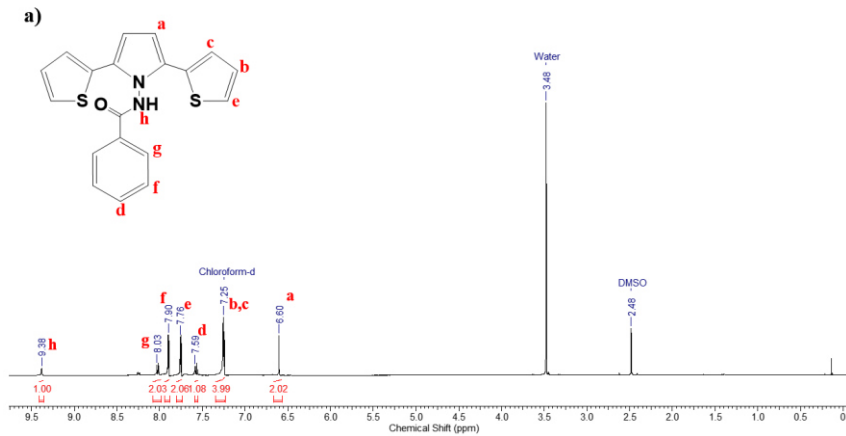
4.1 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) benzamid'e (PBA) monomerinin karakterizasyonu

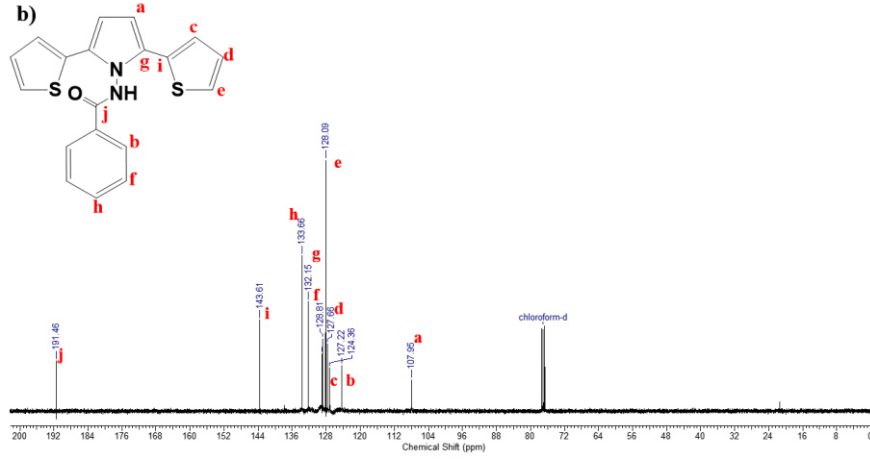
4.1.1 PBA'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid monomerinin yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile doğrulanmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki **Şekil 4. 1'** de PBA'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spekturumları gösterilmiştir.

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, in DMSO- d_6) 9,38 δ (s; 1Hh, -NH-), 8,03 δ (d; 2Hg), 7,90 δ (d; 2Hf), 7,76 δ (d; 2He), 7,59 δ (t; 2Hd), 7,25 δ (q; 4Hb,c), 6,60 δ (s; 2Ha).

^{13}C -NMR (101 MHz, DMSO) δ 191,46 (s), 161,98 (s), 143,61 (s), 133,66 (d, J = 3,0 Hz), 132,15 (s), 128,81 (s), 128,09 (s), 127,66 (s), 127,22 (d, J = 3,1 Hz), 124,36 (s), 107,95 (s).





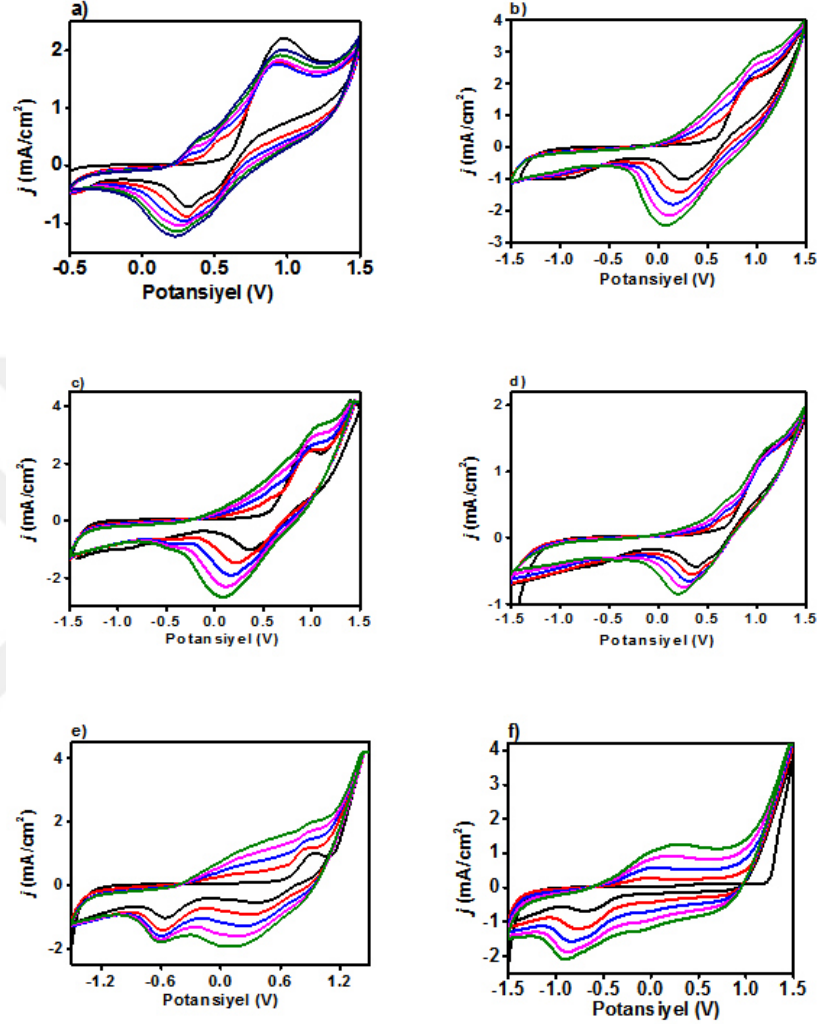
Şekil 4. 1: PBA'ya ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu

4.1.2 PBA ve PBA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

Elektrokimyasal polimerizasyon daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4. 2'de gösterilmiştir. Bunun yanında daha iyi elektrokromik özelliklere ve daha düşük bant boşluğuna sahip polimer filmlerin elde edilmesi için en kullanışlı yöntem, kopolimerizasyon tekniğidir. P(PBA-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için, stok çözeltileri 10^{-2} M PBA; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden değişen oranlarda alınıp ((4/1), (3/2), (2/3), (1/4)) 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ içeren çalışma hücresi içerisinde elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmaları tamamlanmıştır.

Grafikler incelendiğinde, monomer PBA'nın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,58 V'ta gözlenirken, değişen oranlardaki kopolimerin onset potansiyeli değerlerinin her oran için sırasıyla 0,59, 0,6, 0,67, 0,69 ve 1,2 V olduğu belirlenmiştir. Bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyelerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, kopolimerleşmede oksidasyon pik potansiyeli artarken indirgeme pik potansiyeli azalmaktadır. Bu durum her döngüde, polimer filmi İTO yüzeyine kaplandıkça modifiye bir yüzey elde edildiğinden ve kaplanan filmin iletkenliğinin elektrodun (ITO) iletkenliğinden daha düşük olduğundan, her döngüde oksidasyon için daha yüksek potansiyel, indirgeme için daha

düşük potansiyel vermek gerektiği için bu durum ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.

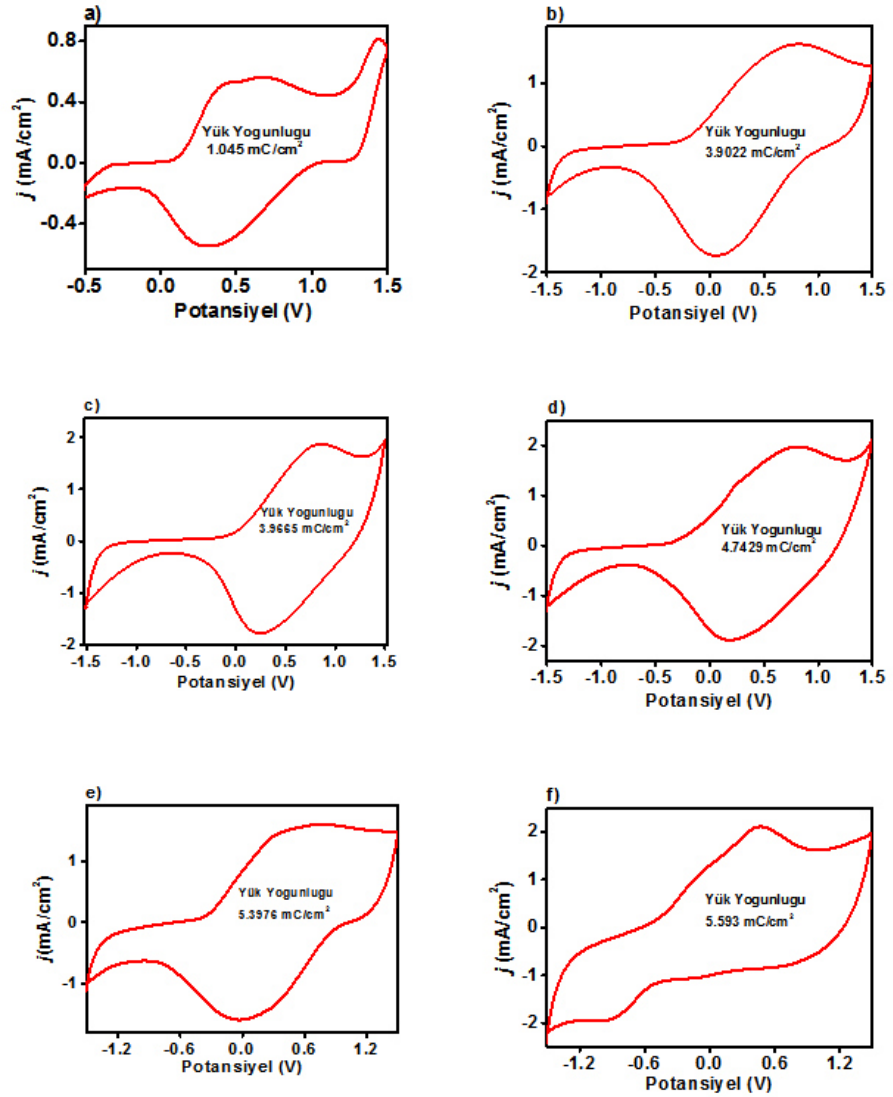


Şekil 4. 2: a) 0,05 M PBA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3), e) (1/4) değişen PBA/EDOT oranlarında kopolimere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/AN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.1.3 P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen polimerik malzemelerin, yük yoğunluğunu araştırmak için, homopolimer ve kopolimer filmleri çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış ve sonrasında monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit-çözücü

ortamında, dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4. 3). Homopolimer ve farklı besleme oranlarındaki kopolimer filmleri için, yük yoğunluğu değerleri (Q_d), dönüşümlü voltamogramların integrali alınarak hesaplanmıştır. Q_d literatürde, polimer filminin yükseltgenip indirgenmesi sırasında sahip olduğu toplam yük miktarı olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, EDOT oranı arttıkça, yük yoğunluğu değerlerinin de doğru orantılı bir şekilde artmış olduğu belirlenmiştir. EDOT oranının artmasıyla, polimerik yapıya katılan EDOT birimlerinin artışı, polimerik filmin sahip olduğu redoks aktif bölgelerin artmasına ve dolayısıyla yük yoğunluğu değerlerinin de artışına neden olmuştur.



Şekil 4. 3: a) 0,05 M P(PBA)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3), e) (1/4) değişen PBA/EDOT oranlarında kopolimerlere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/AN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.1.4 P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler

Elde edilen polimerik malzemelerin, uygulanan potansiyele bağılı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroeletrokimya çalışmaları ile mümkündür. Bu sebeple spektroeletrokimya çalışmaları için, polimerler belirlenen potansiyelde İTO yüzeyine kaplanmış, sadece destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda, spektrumları alınmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu belirlenmiş, bu dalga boyuna ait optik band boşluğu hesaplanmıştır.

Bu amaçla, 10^{-2} M PBA; 10^{-2} M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca İTO yüzeyine kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorban değerleri grafiğe geçirilmiştir.

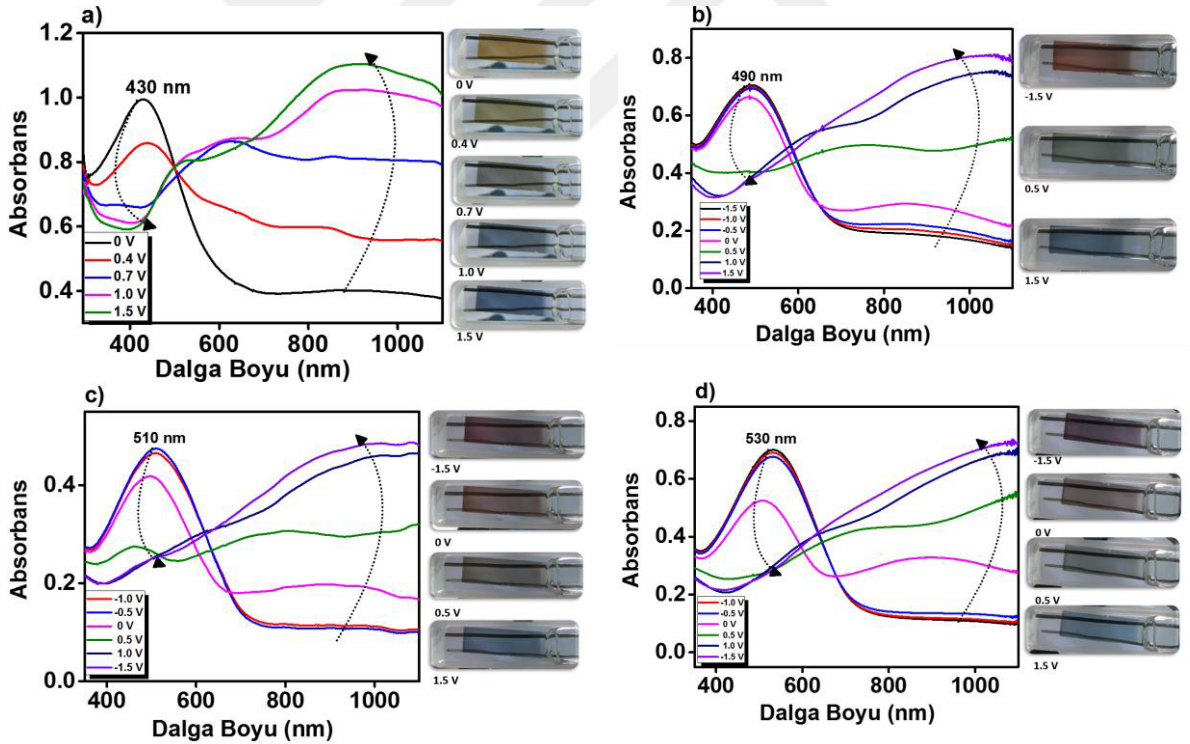
Bunun yanında, bileşimde varolan birimlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait π - π^* geçişlerinin değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak (**Tablo 4. 1**) , kopolimer bileşimi, π - π^* geçişleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri karşılaştırarak (**Şekil 4. 4**) en uygun oran belirlenmiş ve elektrokromik özellikler bu oranda çalışmıştır.

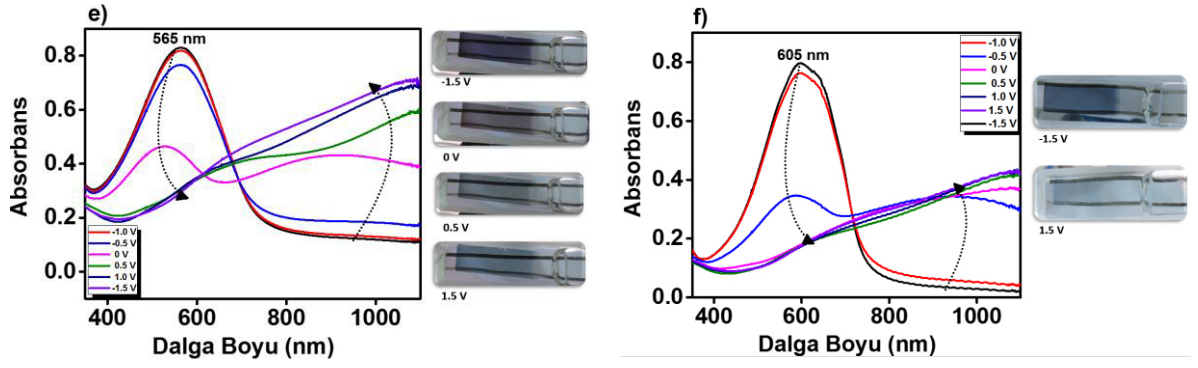
Spektroeletrokimya grafikleri incelendiğinde, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu sırasıyla P(PBA), P(1), P(2), P(3), P(4) ve PEDOT için sırasıyla, 430 nm, 490 nm, 510 nm, 530 nm, 565 nm, 605 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,1 eV, 1,81 eV, 1,78 eV, 1,72 eV, 1,67 eV, and 1,61 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler **Tablo 4.1**'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

Bunun yanında **Şekil 4. 5**' de monomer PBA'nın besleme oranları kullanılarak (f1), kopolimer içerisindeki monomer PBA'nın (F1), F1'e karşı f1 grafiğinden, oluşan kopolimerin türü hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Aynı zamandan Finemann-Ross

eşitliği kullanılarak oluşturulan grafikten, kopolimeri oluşturan monomerleri reaktivite oranları araştırılmıştır. $f1(1 - F1)/F1$ 'e karşı $f1^2/F1$ çizilen grafikten belirlenen eğim (r_{PBA}) ve kesim (r_{EDOT}) noktaları kullanılan monomerlerin reaktivitesi hakkında bilgi sağlamaktadır. Buna göre, **Şekil 4. 5.a** incelendiğinde, $f1$ değerinde 0,5' e kadar kopolimerizasyonun ideal olduğu yani aynı oranda monomerlerin kopolimer yapısına girdiği, bu değerden sonra EDOT'un daha fazla yapıya girdiği belirlenmiştir ki bu durum Finemann-Ross eşitliğinden elde edilen grafikten (**Şekil 4. 5.b**) belirlenen r değerleri ile doğrulanmıştır.

Tüm bu sonuçların ışığında (**Tablo 4, 2**), en uygun besleme oranının, P(4) kodlu kopolimere ait olduğu belirlenmiş ve elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler bu besleme oranındaki kopolimer için çalışılmıştır.

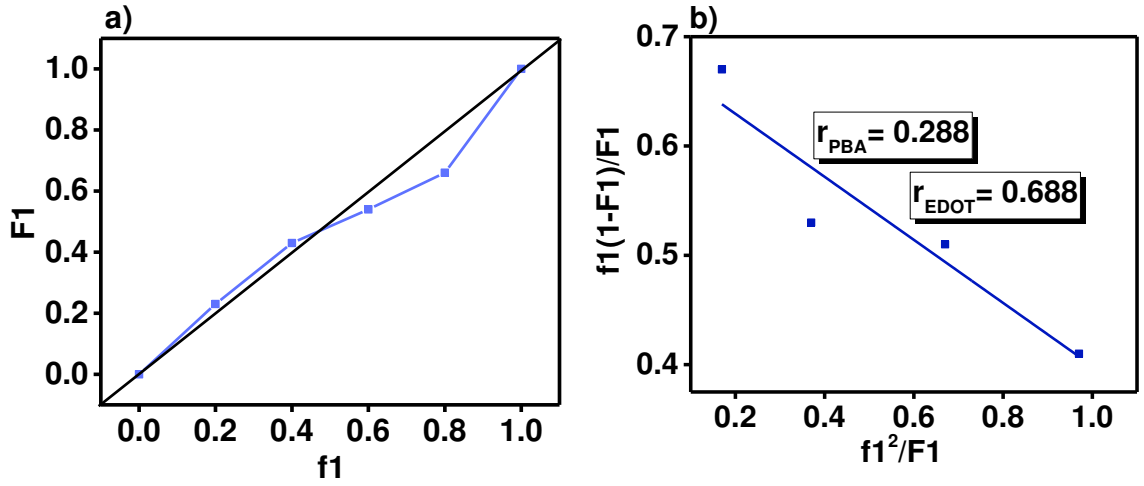




Şekil 4. 4: PBA/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(1), b)P(2), c)P(3), d)P(4), e)P(5), f) P(EDOT)’a ait spektroeletrokimya grafikleri.

Tablo 4. 1: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında λ_{max} , E_g , f1 ve F1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri

Çözelti	f1	F2	F1	F2	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	$f1^2/F1$	$f1(1-F1)/F1$
P(PBA)	1	0	1	0	430	2,1	-	-
P(1)	0,8	0,2	0,66	0,34	490	1,81	0,97	0,41
P(2)	0,6	0,4	0,54	0,46	510	1,78	0,67	0,51
P(3)	0,4	0,6	0,43	0,57	530	1,72	0,37	0,53
P(4)	0,2	0,8	0,23	0,77	565	1,67	0,17	0,67
P(EDOT)	0	1	0	1	605	1,64	-	-



Şekil 4. 5: a) PBA’nin EDOT ile kopolimerizasyonu için f1 monomer besleme oranına karşı, F1 kopolimer bileşimi grafiği, b) PBA ve EDOT’un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği

Tablo 4, 2: Farklı besleme oranlarında hazırlanan kopolimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler

Polimer	E _{ok} (başlangıç)	Q(mC/cm ²)	$\lambda_{\max}$ (nm)	E _g (eV)
P(PBA)	0,597	1,04	430	2,1
P(1)	0,663	3,09	490	1,81
P(2)	0,556	3,96	510	1,78
P(3)	0,532	4,74	530	1,72
P(4)	0,621	5,39	565	1,67
P(EDOT)	1,24	5,59	605	1,64

Bunun yanında CIE standartlarına göre belirlenen L, a, b değerleri **Tablo 4. 3**'de verilmiştir.

Tablo 4. 3: CIE standartlarına göre P(PBA) ve b) P(PBA-ko-EDOT)'un renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(PBA)	0	61	13	58
	0,4	61	-8	39
	0,7	45	-9	7
	1,0	45	-3	8
	1,5	48	-5	-21
P(PBA-ko-EDOT)	-1,5	23	2	-12
	0	43	3	-3
	0,5	44	-4	-14
	1,5	52	-3	-20

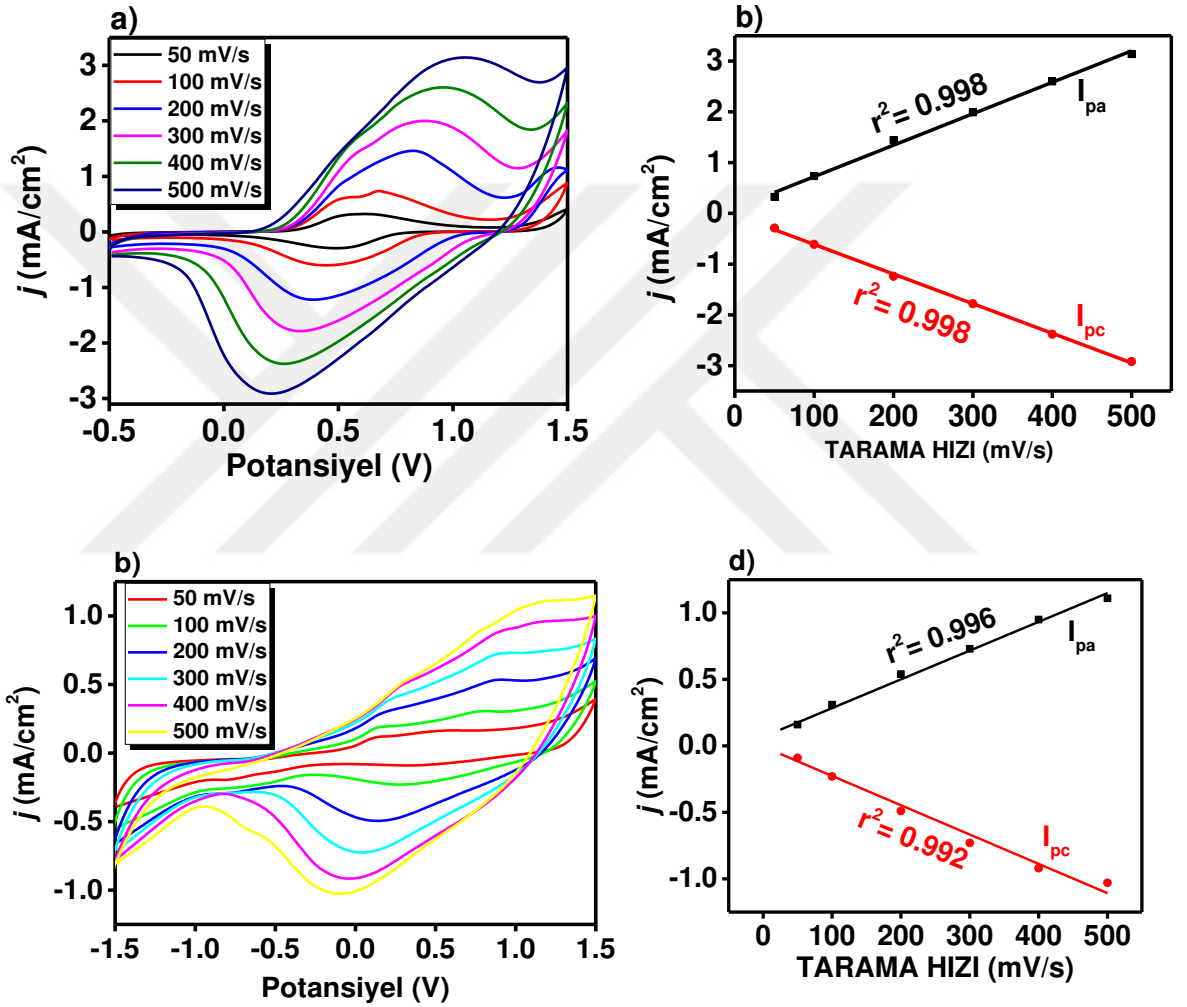
4.1.5 P(PBA) Homopolimeri ve P(4) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Homopolimer P(PBA) ve kopolimer P(4)'ün elektrokimyasal davranışları, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (**Şekil 4. 6**). Bu sebeple ayrı ayrı 10^{-2} M P(PBA) 1,2 V'ta, kopolimer P(4) ise 1,5 V'ta LiClO₄/ACN ortamında ITO yüzeyinde elde edilmiş ve daha sonra monomer içermeyen LiClO₄/ACN ortamında, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir.

Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerin tarama hızına bağlı

değişimi değerlendirilmiştir (Şekil 4. 6.b,d). Tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin ve kopolimerleşmenin difzyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

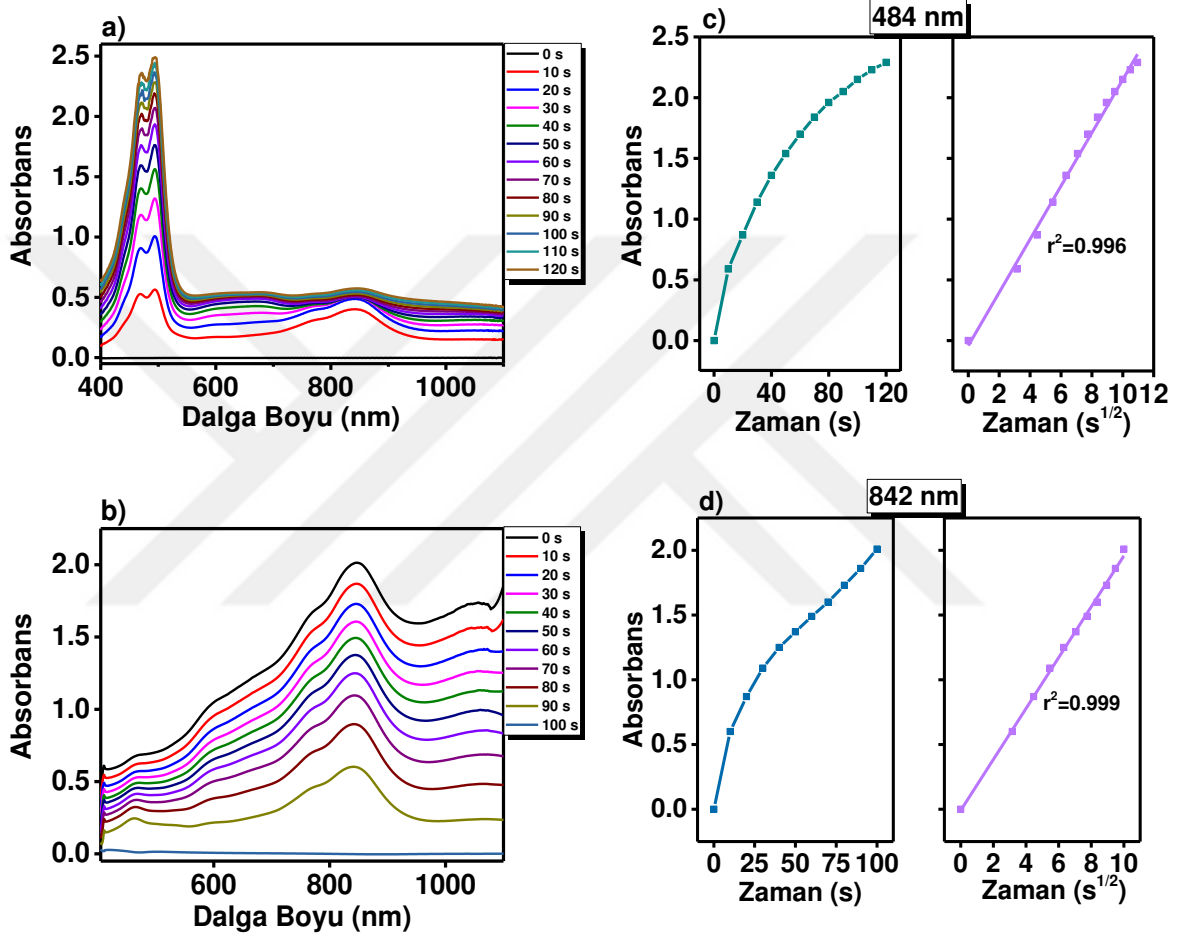
Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(PBA) ve P(PBA-ko-EDOT)'un HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,37, -2,7 eV, ve -5,08, -3,41 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 6: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde a) P(PBA), b) P(PBA-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramları, c) P(PBA)'ya, b) P(PBA-ko-EDOT)'a ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Bunun yanında, polimerizasyonda kullanılan potansiyometrik yöntemle, spektroeletrokimyasal yöntem birleştirilerek, oluşan polimerik malzemelerin elektrokromik ve UV görünür bölgedeki optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, ayrı ayrı

10^{-2} M PBA ve P(4) içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından PBA için 1.2 V, P(4) için 1,5 V potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 120 ve 100 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak UV görünür bölgede değişen absorbans değişikliği kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafikler Şekil 4. 7’de gösterilmektedir.



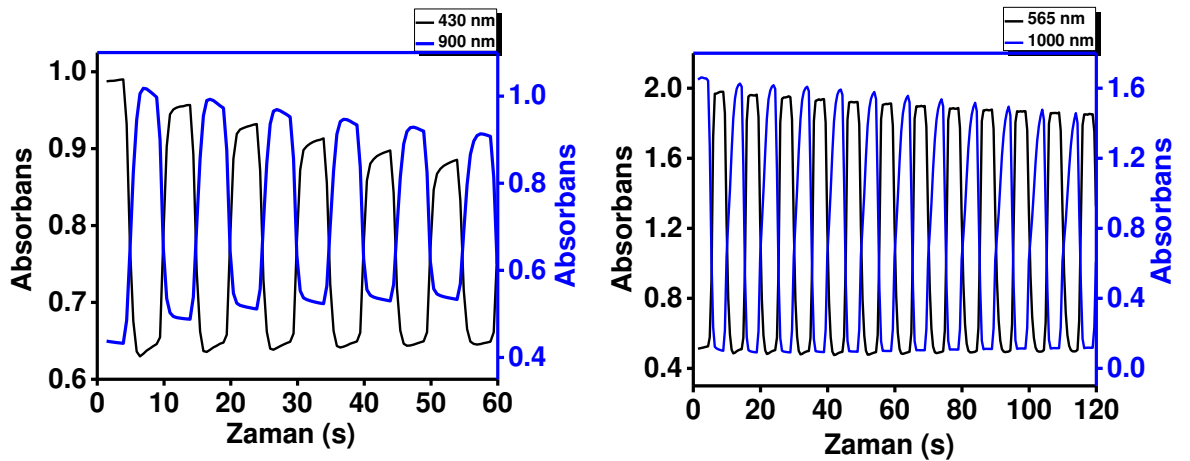
Şekil 4. 7: a) P(PBA), b) P(4)’e ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(PBA), d) P(4)’e ait farklı dalga boylarında gözlenen Absorbans-Zaman grafiği

Çalışmanın sonucuna göre, P(PBA) için 100 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (484 nm) absorbansın zamanın karekökü ile lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. P(4) için grafik incelendiğinde, 120 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (842 nm) absorbansın zamanın karekökü ile lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında kopolimerleşmenin de difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, zamanla P(4) kopolimerinin, homopolimer P(PBA)’ya göre çok daha iyi elektrot

yüzeyine kaplandığı, zamana bağlı artış gösteren absorbans değerlerinden açıkça görülmektedir.

Bunlara ek olarak, spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen veriler sonucu, kinetik çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında homopolimer ve kopolimer için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,2 V'ta P(PBA), 1,5 V'ta P(4) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(PBA) ve P(4) için 430 ve 900 nm'de 0 V ile 1,5 V 5'er saniye aralıklarla, 565 ve 1000 nm'de 1,0 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (Şekil 4. 8). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 900 nm'de P(PBA)' ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 28%, 2,0 s olarak, 1000 nm'de P(4)' e ait optik kontrast ve tepki verme süresi sırasıyla, 77%, 2,5 s olarak belirlenmiştir.

Elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) hesaplanmıştır. **Tablo 4. 4**'te homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.



Şekil 4. 8: 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, 430 ve 900 nm'de a) P(PBA)'ya ait, 565 ve 1000 nm'de b) P(4)'e Absorbans-Zaman grafikleri

Tablo 4. 4: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	Trenkli %; Trensiz %	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(PBA)	900 nm	1,044	98,31 ; 50,31	0,290	277,77
P(4)	1000 nm	4,723	97,95 ; 0,05	3,292	697,01

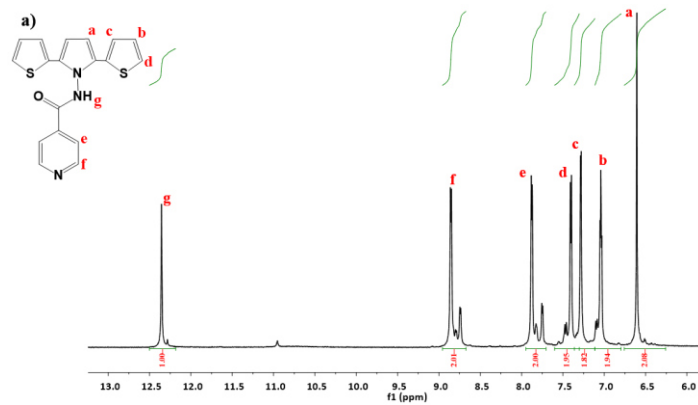
4.2 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isonikotinamid'e (PNA) monomerinin karakterizasyonu

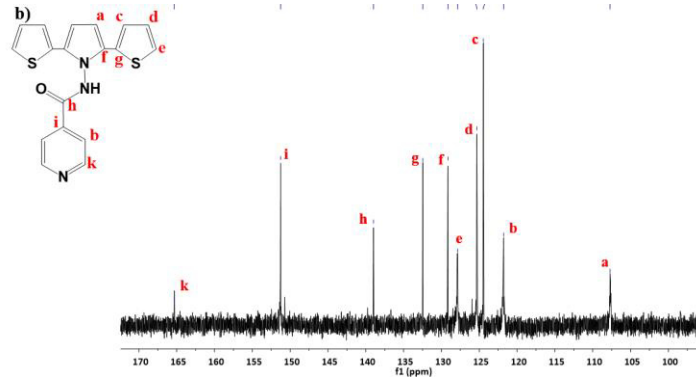
4.2.1 PNA'ye ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isonikotinamid monomerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile doğrulanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki **Şekil 4. 9'** da PBA'ye ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları gösterilmiştir.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, in DMSO-d₆) 12,34 δ (s; 1Hh, -NH-), 8,85 δ (d; 2Hg), 7,85δ (d; 2Hf), 7,39δ (d; 2He), 7,26δ (t; 2Hd), 7,05δ (q; 4Hb,c), 6,62δ (s; 2Ha).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO) δ 165,34 (s), 151,26 (s), 138,99 (s), 132,46 (d, J = 3,0 Hz), 129,14 (s), 127,86 (s), 125,31 (s), 124,45 (s), 121,79 (d, J = 3,1 Hz), 107,71 (s).



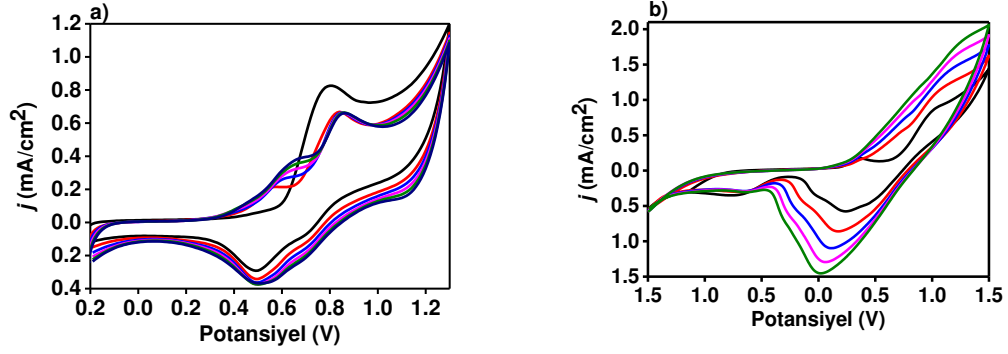


Şekil 4. 9: PNA'ya ait a) ¹H-NMR spektrumu, b) ¹³C-NMR spektrumu

4.2.1 PNA ve PNA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

P(PNA) ve P(PNA-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4. 10'da gösterilmiştir. Bunun yanında daha iyi elektrokromik özelliklere ve daha düşük bant boşluğuna sahip polimer filmlerin elde edilmesi için en kullanışlı yöntem, kopolimerizasyon tekniğidir. P(PNA-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için, stok çözeltileri 10^{-2} M PNA; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden 0,1 M LiClO₄/ACN içeren çalışma hücresi içerisinde elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmaları tamamlanmıştır.

Grafikler incelendiğinde, monomer PNA'nın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,59 V'ta gözlenirken, değişen oranlardaki kopolimerin onset potansiyeli değerinin 0,68 V olduğu belirlenmiştir. Bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyelerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, kopolimerleşmede oksidasyon pik potansiyeli artarken indirgeme pik potansiyeli azalmaktadır. Bu durum her döngüde, polimer filmi İTO yüzeyine kaplandıkça modifiye bir yüzey elde edildiğinden ve kaplanan filmin iletkenliğinin elektrodun (ITO) iletkenliğinden daha düşük olduğundan, her döngüde oksidasyon için daha yüksek potansiyel, indirgeme için daha düşük potansiyel vermek gerektiği için bu durum ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.



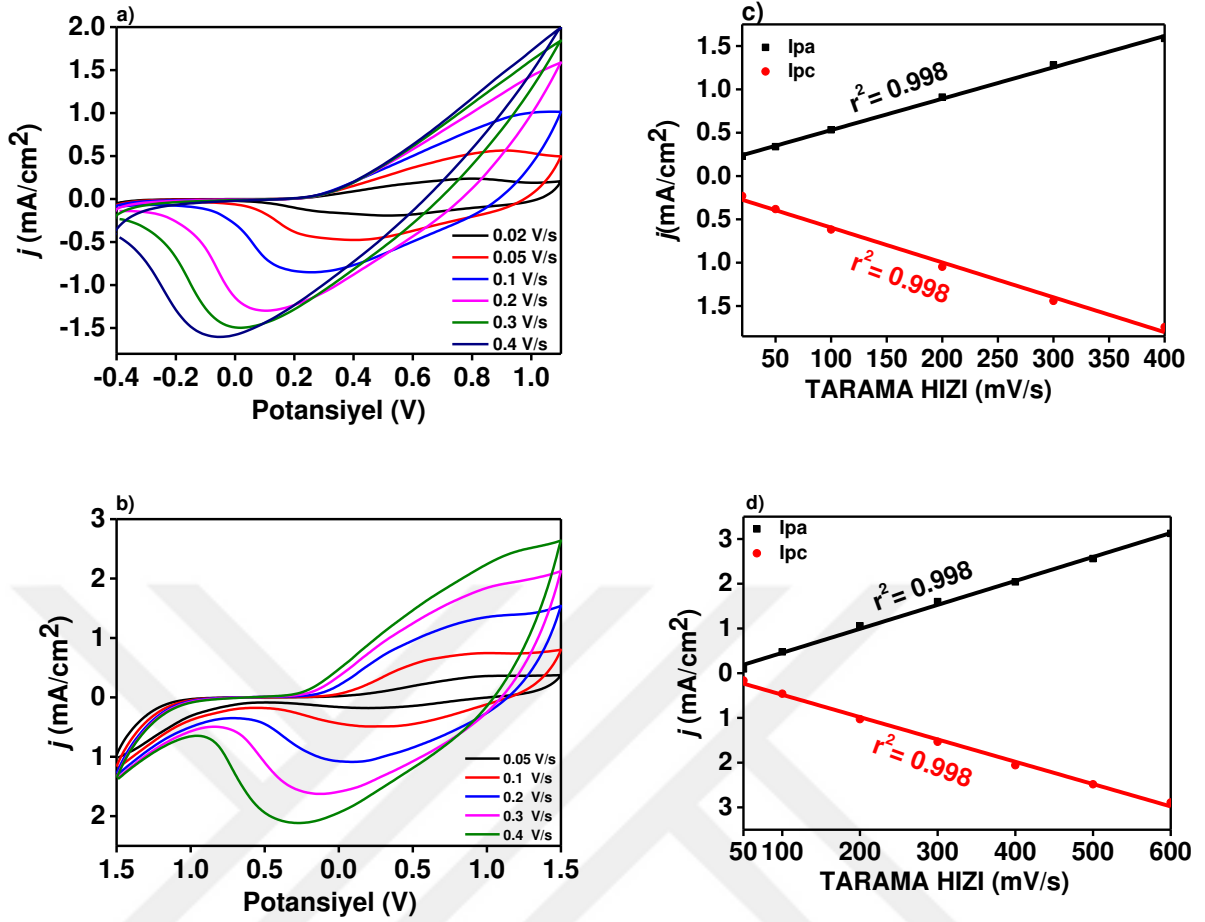
Şekil 4. 10: a) 10^{-2} M PNA'ya ait, b) P(PNA-ko-EDOT) kopolimerine ait 250 mV s^{-1} tarama hızıyla alınmış $0,1 \text{ M LiClO}_4/\text{AN}$ çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.2.2 P(PNA) Homopolimeri ve P(PNA-ko-EDOT) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Homopolimer P(PNA) ve kopolimer P(PNA-ko-EDOT)'ün elektrokimyasal davranışları, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 4. 11). Bu sebeple ayrı ayrı 10^{-2} M P(PNA) $1,3 \text{ V}$ 'ta, kopolimer P(PNA-ko-EDOT) ise $1,5 \text{ V}$ 'ta $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında ITO yüzeyinde sentezlenmiş ve daha sonra monomer içermeyen $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir.

Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerin tarama hızına bağlı değişimi değerlendirilmiştir (Şekil 4. 11.b,d). Tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin ve kopolimerleşmenin difizyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(PNA) ve P(PNA-ko-EDOT)'un HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, $-4,10$, $-2,4 \text{ eV}$, ve $-4,5$, $-2,9 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır.

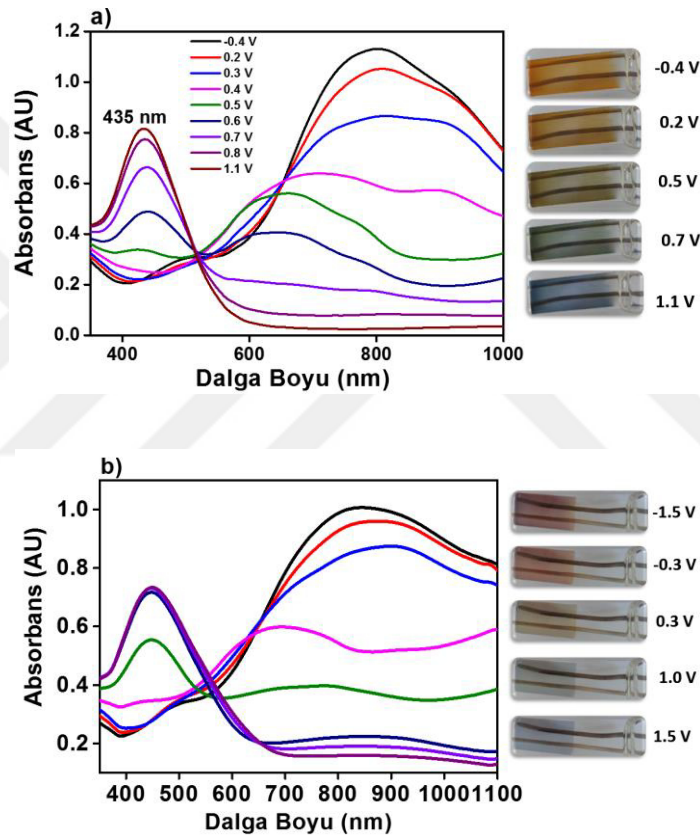


Şekil 4. 11: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde a) P(PNA), b) P(PNA-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramları, c) P(PNA)'ya, b) P(PNA-ko-EDOT)'a ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Elde edilen polimerin uygulanan potansiyele bağlı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroeletrokimya çalışmaları ile mümkün olduğu yukarıda geçen çalışmalarda da bahsedilmiştir. Bu sebeple P(PNA), P(PNA-ko-EDOT)'a ait spektroeletrokimya çalışmaları için, polimerler belirlenen potansiyelde İTO yüzeyine kaplanarak ve monomer içermeyen, sadece destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda spektrumlar alınmıştır.

Bu amaçla, 10⁻² M PNA; 10⁻² M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca İTO yüzeyine kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomersiz ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4. 12).

Grafikleri incelendiğinde, nötral halde $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu P(PNA), P(PNA-ko-EDOT) için sırasıyla, 435 nm ve 449 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,1 ve 1,67 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, indirgendiğinde ve yükseltgendiğinde P(PNA) ve P(PNA-ko-EDOT) için renkler sırasıyla, turuncu, mavi ve morumsu, mavi olarak belirlenmiş ve CIE standartlarına göre belirlenen L, a, b değerleri **Tablo 4. 5**'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

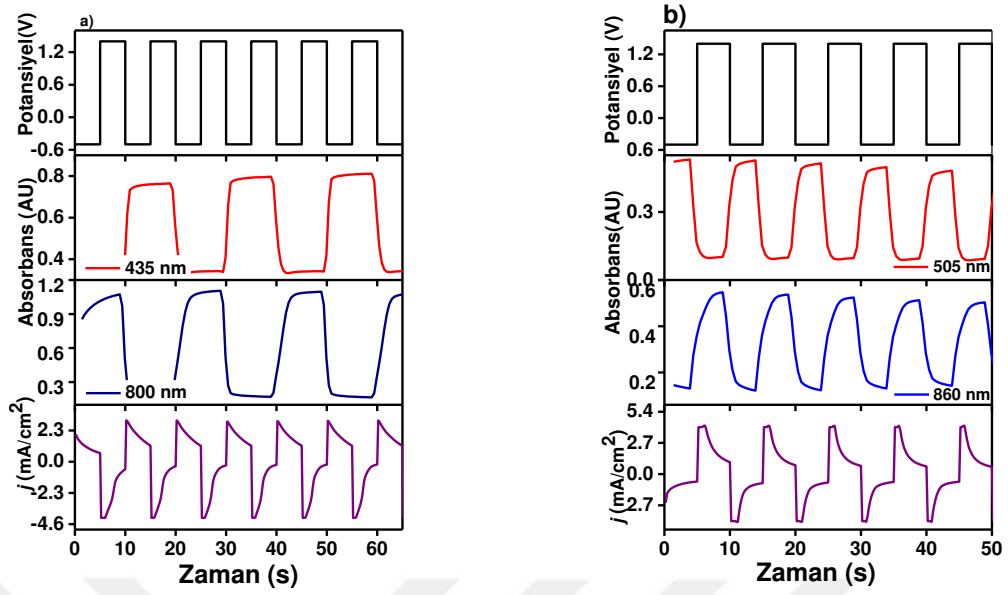


Şekil 4. 12: 0,1 M TBP₆/DCM içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'ya ait spektroeletrokimya grafikleri

Tablo 4. 5: CIE standartlarına göre P(PNA) ve b) P(PNA-ko-EDOT)'un renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(PNA)	-0,4	54	16	50
	0,2	51	9	42
	0,5	48	0	21
	0,7	44	-7	4
	1,1	29	1	-36
P(PNA-ko-EDOT)	-1,5	29	34	24
	-0,3	44	32	33
	1,0	52	10	27
	1,5	46	-7	2

Spektroelektrokimya çalışmalarından elde edilen nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,2 V'ta P(PNA), 1,5 V'ta P(PNA-ko-EDOT) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(PNA) ve P(PNA-ko-EDOT) için sırasıyla 435 ve 800 nm'de -0,4 V ile 1,2 V 10'ar saniye aralıklarla, 505 ve 860 nm'de -1,5 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (**Şekil 4. 13**). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 800 nm'de P(PNA)' ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 88%, 2,5 s olarak, 860 nm'de P(PNA-ko-EDOT)'a ait optik kontrast ve tepki verme süresi sırasıyla 72%, 2,5 s olarak belirlenmiştir. Bunun yanında elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) hesaplanmıştır. **Tablo 4. 6**'da homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.



Şekil 4. 13: 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, 430 ve 850 nm’de a) P(PNA)’ya ait, 443 ve 870 nm’de b) P(PNA-ko-EDOT)’a Absorbans-Zaman grafikleri

Tablo 4. 6: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer	Q _d (mC cm ⁻²)	T _{trenkli} %; T _{trenksiz} %	ΔOD	CE (cm ² C ⁻¹)
P(BTPA)	800 nm 2,1747	99,75 ; 0,005	4,30	932
P(BTPA-ko-EDOT)	860 nm 2,9592	99,77 ; 0,022	1,251	249

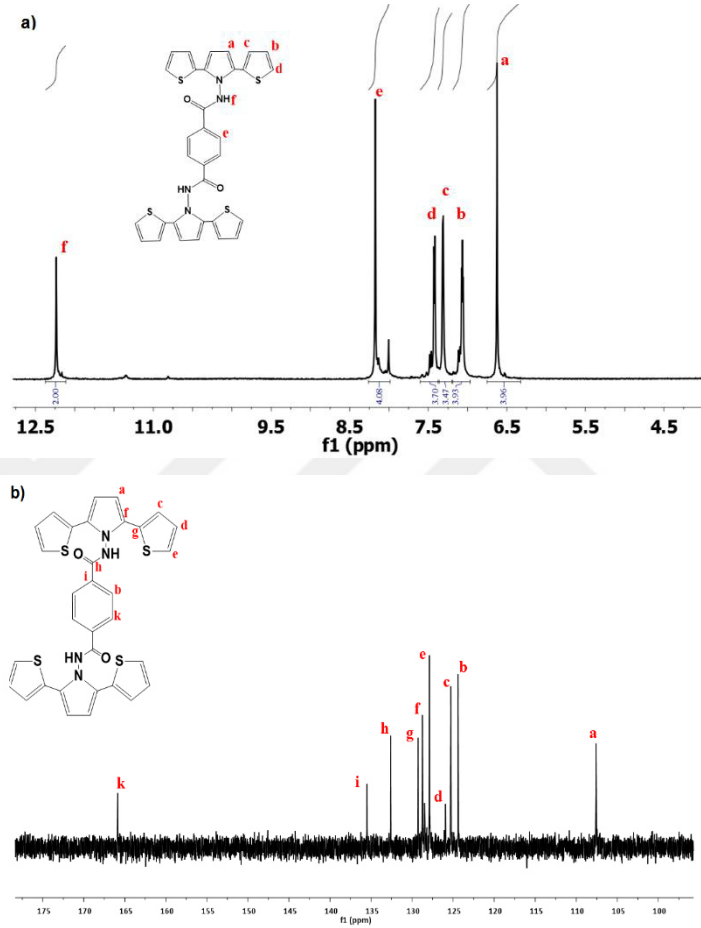
4.3 N¹,N⁴-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid (BTPA) monomerinin karakterizasyonu

4.3.1 BTPA’ye ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

N¹,N⁴-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid monomerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile doğrulanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 4. 14’ da BTPA’ye ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları gösterilmiştir.

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO- d_6) 12,25 δ (s; 2Hf, -NH-), 8,17 δ (d; 4He), 7,42 δ (d; 4Hd), 7,32 δ (d; 4Hc), 7,06 δ (d; 4Hb), 6,62 δ (s; 4Ha).

^{13}C -NMR (101 MHz, DMSO) δ 165,23 (s), 135,48 (s), 135,18 (s), 132,64 (d, J = 3,0 Hz), 128,92 (s), 128,64(s), 127,82(s), 127,66 (s), 127,22 (d, J = 3,1 Hz), 124,41 (s), 107,64 (s).



Şekil 4. 14: BTPA'e ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu

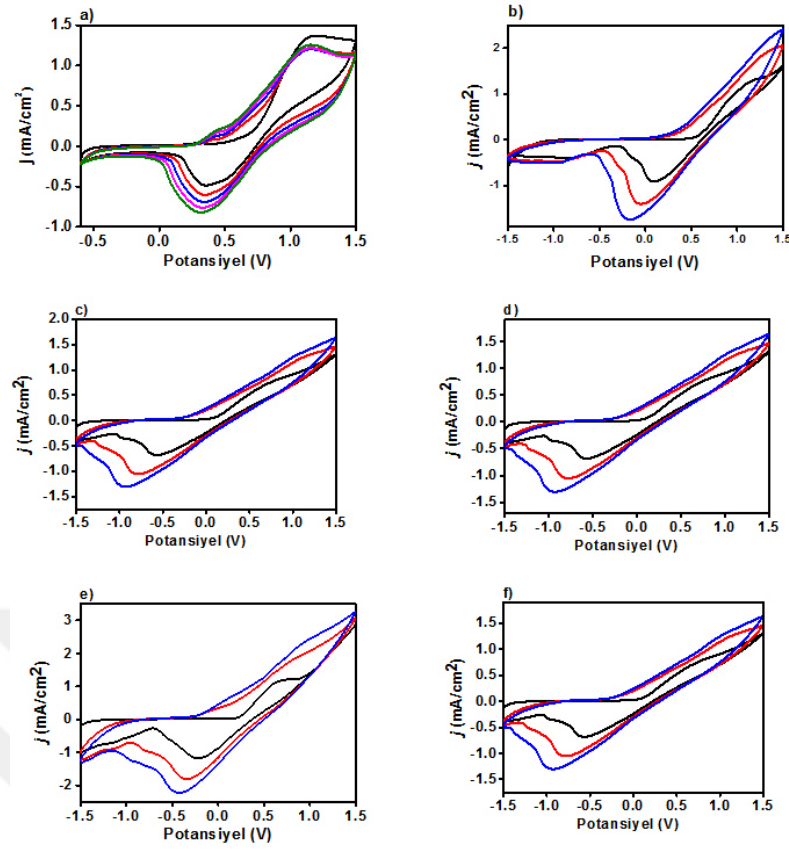
4.3.2 BTPA ve BTPA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için, stok çözeltileri 10^{-2} M BTPA; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden değişen oranlarda alınıp ((4/1), (3/2), (2/3), (1/4)) 0,1 M TBP₆/DCM içeren çalışma hücresi içerisinde

elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmaları tamamlanmıştır. P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar **Şekil 4. 15'**da gösterilmiştir.

Grafikler incelendiğinde, BTPA'ya ait çözelti ortamında varolan monomer BTPA'nın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,6 V'ta gözlenirken, değişen oranlardaki kopolimerin onset potansiyel değerlerinin her oran için sırasıyla, 0,55, 0,21, 0,09, 0,07 ve 0,05 V olduğu belirlenmiştir. Bu düşüşün EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini kaldırarak, yapıyı düzlemselliğe zorlamasından dolayı ve bant boşluğunun düşerek daha düşük potansiyellerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, oluşan polimerik malzemelerin oksidasyon ve redüksiyon pik değerinin EDOT oranının artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, oluşan yapının daha konjuge olmasından dolayı, polimerik malzemeden elektron koparılmasının daha kolay olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.

Bu çalışmanın sonucuna göre, en uygun kopolimer oranı onset potansiyelleri, polimerleşme potansiyelleri değerlendirilerek belirlenmiştir. Grafikler analiz edildiğinde, oksidasyon ve redüksiyon değerlerinde döngü sayısına bağlı en yüksek artışın 1:1 (2,5/2,5) (**Şekil 4. 15.c**) oranında olduğu belirlenmiş ve bu oran kullanılarak kopolimere ait elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler incelenmiştir.



Şekil 4. 15: a) 0,05 M BTPA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen PBA/EDOT oranlarında kopolimere ait, 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M TBP6/DCM çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

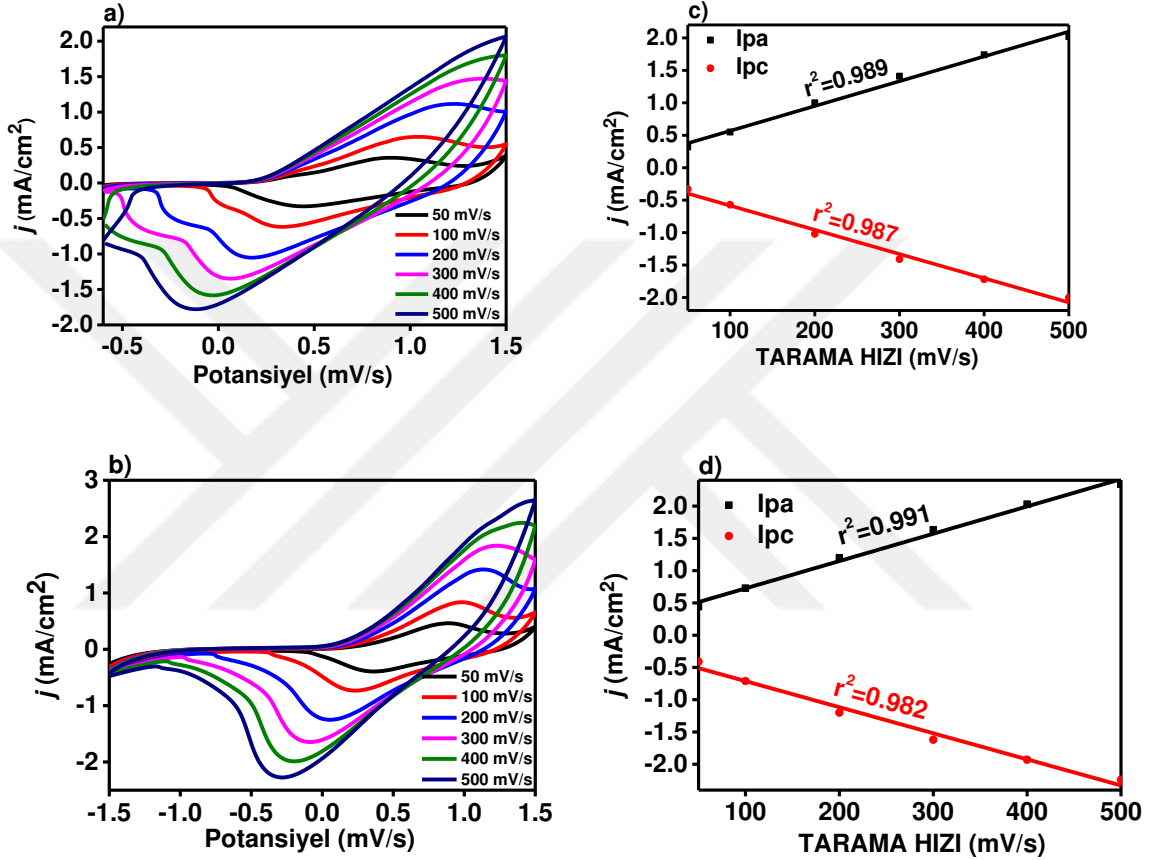
4.3.3 P(BTPA) Homopolimeri ve P(BTPA-ko-EDOT) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Homopolimer P(BTPA) ve kopolimer P(BTPA-ko-EDOT)'un elektrokimyasal davranışları farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 4. 16. a. b). Bu sebeple ayrı ayrı 10⁻² M P(BTPA) 1,2 V'ta, kopolimer P(BTPA-ko-EDOT) ise 1,5 V'ta 0,1 M TBP₆/DCM ortamında ITO yüzeyinde elde edilmiş ve daha sonra monomer içermeyen 0,1 M TBP₆/DCM ortamında, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir.

Alınan dönüşümlü voltametri grafiklerinden, her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 16. c ve d). Buna göre tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin ve kopolimerleşmenin difizyon

kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT)'un HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,31, -2,05 eV, ve -4,47, -2,38 eV olarak hesaplanmıştır.

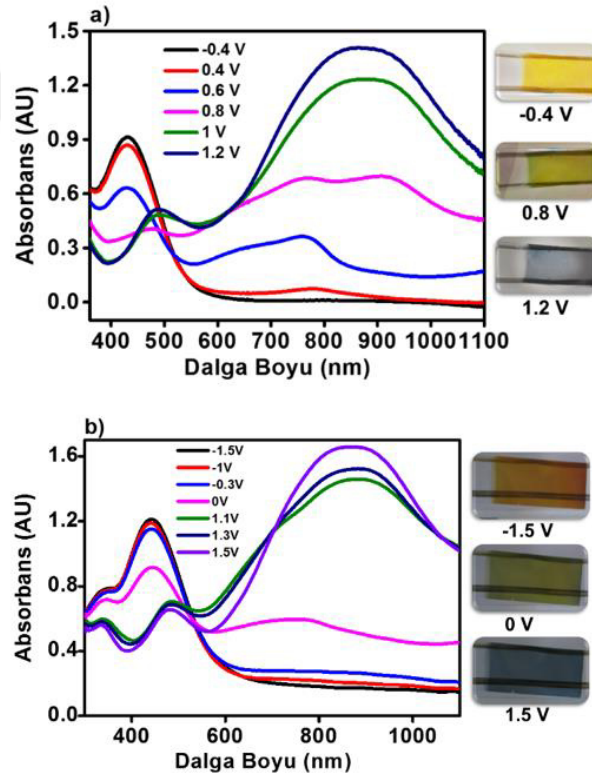


Şekil 4. 16: Değişen tarama hızlarında 0,1 M TBP₆/DCM içerisinde a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramları, c) P(BTPA)'ya, b) P(BTPA-ko-EDOT)'a ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Elde edilen polimerin uygulanan potansiyele bağlı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroelektrokimya çalışmaları ile mümkün olduğu yukarıda geçen çalışmalarda da bahsedilmiştir. Bu sebeple P(BTPA), P(BTPA-ko-EDOT)'a ait spektroelektrokimya çalışmaları için, polimerler belirlenen potansiyelde İTO yüzeyine kaplanarak ve monomer içermeyen, sadece destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda, spektrumlar alınmıştır.

Bu amaçla, 10^{-2} M BTPA; 10^{-2} M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomer free ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4. 17).

Grafikleri incelendiğinde, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu P(BTPA), P(BTPA-ko-EDOT) için sırasıyla, 430 nm ve 443 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,26 ve 2,09 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, indirgendiğinde ve yükseltgendiğinde P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT) için renkler sırasıyla, sarı, mavi ve turuncu, koyu mavi olarak belirlenmiş ve CIE standartlarına göre belirlenen L, a, b değerleri **Tablo 4. 7**'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

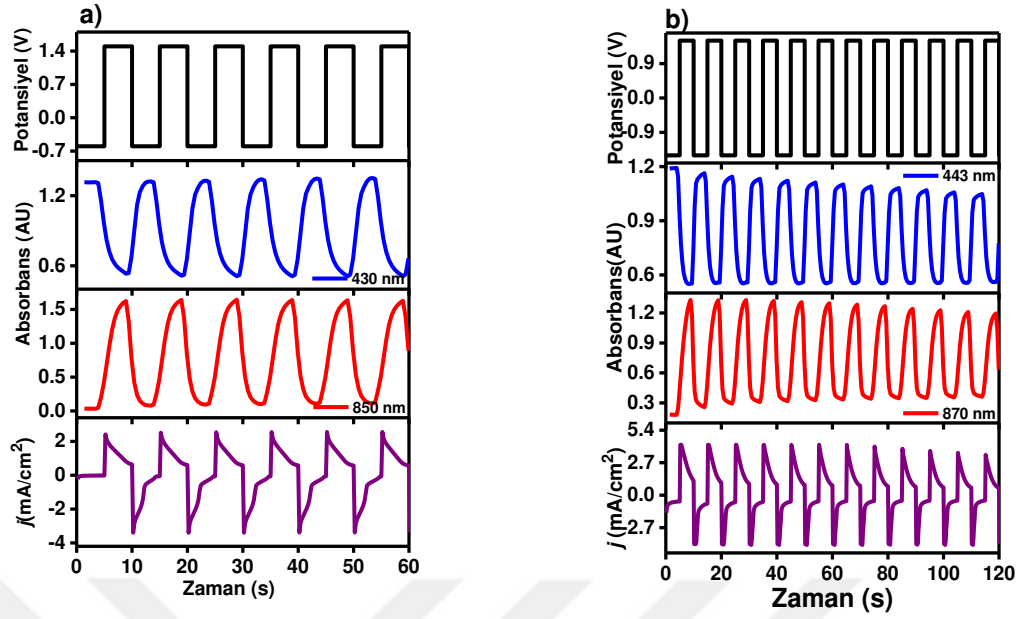


Şekil 4. 17: 0,1 M TBP₆/DCM içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'ya ait spektroelettrokimya grafikleri

Tablo 4. 7: CIE standartlarına göre P(BTPA) ve b) P(BTPA-ko-EDOT)'un renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(BTPA)	-0,4	94	-7	74
	0,8	67	-7	57
	1,2	62	-13	-15
P(BTPA-ko-EDOT)	-1,5	53	15	53
	0	49	-10	40
	1,5	44	-9	-17

Spektroelektrokimya çalışmalarından elde edilen nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,2 V'ta P(BTPA), 1,5 V'ta P(BTPA-ko-EDOT) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(BTPA) ve P(BTPA-ko-EDOT) için sırasıyla 430 ve 850 nm'de -0,4 V ile 1,2 V 10'ar saniye aralıklarla, 443 ve 870 nm'de -1,5 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (**Şekil 4. 18**). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 850 nm'de P(BTPA)' ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 90%, 2,5 s olarak, 1000 nm'de P(BTPA-ko-EDOT)'a ait optik kontrast ve tepki verme süresi sırasıyla 61%, 3 s olarak belirlenmiştir. Bunun yanında elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) hesaplanmıştır. **Tablo 4. 8**'da homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.



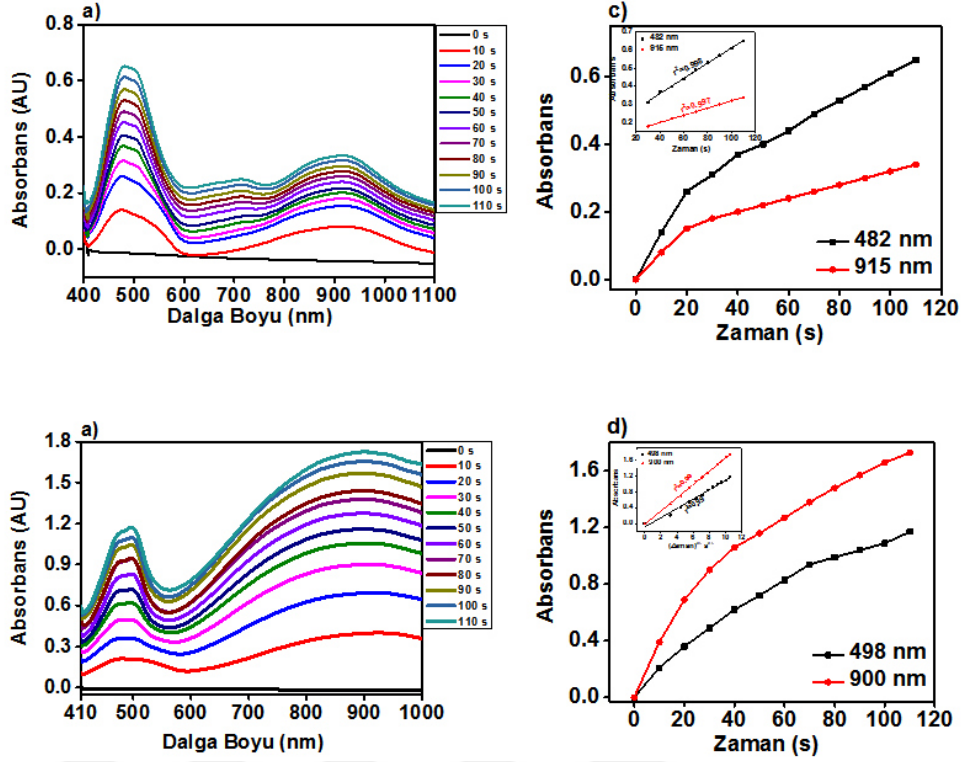
Şekil 4. 18: 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, 430 ve 850 nm’de a) P(BTPA)’ya ait, 443 ve 870 nm’de b) P(BTPA-ko-EDOT)’a Absorbans-Zaman grafikleri

Tablo 4. 8: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	$T_{renkli} \% ; T_{renksiz} \%$	ΔOD	CE (cm ² C ⁻¹)
P(BTPA)	850 nm	2,1747	99,75 ; 0,005	4,30	1977,2
P(BTPA-ko-EDOT)	870 nm	2,9592	99,77 ; 0,022	1,251	1235,6

Bunun yanında, bu yapı içinde elektrokimyasal ve spektroskopik yöntem birleştirilerek oluşan polimerik malzemelerin elektrokromik ve UV görünür bölgedeki optik özellikleri incelenmiştir.

Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, ayrı ayrı 10⁻² M BTPA ve BTPA-ko-EDOT içeren içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından BTPA için 1,2 V, BTPA-ko-EDOT için 1,5 V potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 110 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorbans değişikliği kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafikler **Şekil 4. 19’** da gösterilmektedir.



Şekil 4. 19: a) P(BTPA), b) P(BTPA-ko-EDOT)'a ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(BTPA), d) P(BTPA-ko-EDOT)'e ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği

Çalışmanın sonucuna göre, P(BTPA) için 20-110 saniye boyunca belirlenen dalga boylarında (482 ve 915 nm) absorbansın zamanla (Şekil 4. 19. c) lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. P(BTPA-ko-EDOT) için ise 110 saniye boyunca belirlenen dalga boylarında (498 ve 900 nm) absorbansın zamanın karekökü (Şekil 4. 19. d) lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında kopolimerleşmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, zamanla P(BTPA-ko-EDOT) kopolimerinin, homopolimer P(BTPA)'ya göre çok daha iyi elektrot yüzeyine kaplandığı, zamana bağlı artış gösteren absorbans değerlerinden açıkça görülmektedir.

4.3.4 Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(BTPA)/P(EDOT) ve P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT)) Spektroelektrokimyası

Bu çalışma için literatürde belirtildiği gibi hazırlanan (Ak et al., 2010) jel elektrolit elektronların geçişine imkan sağlamak için kullanılmıştır. Cihaz da katodik olarak renklenme sağlamak için EDOT (etilen dioksi tiyofen) ve anodik olarak renklenme sağlamak için BTPA kullanılmıştır. Her bir monomerin ve kopolimerin

İTO yüzeyinde polimerleştirilmesi gerçekleştirilip, jel elektrolit kullanılarak sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz kurulmuştur.

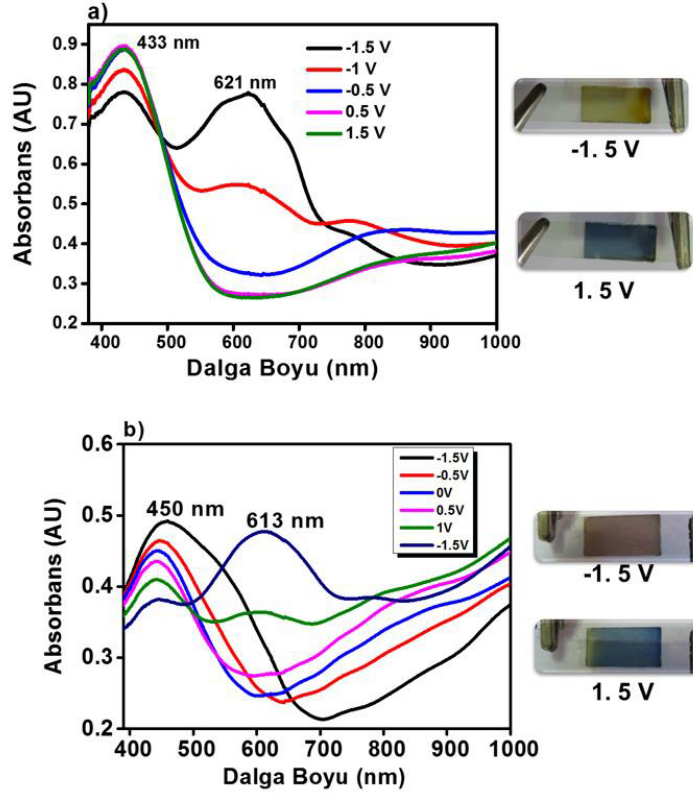
Polimerleştirme için ayrı ayrı, 1mM EDOT çalışma hücrelerine konularak 0,1 M TBP₆/DCM varlığında 1,5 V'ta 60 s boyunca, 1mM BTPA, 0,05 M TBP₆/DCM varlığında 1,2 V'ta 60 s boyunca İTO yüzeylerine kaplanmıştır. Aynı zamanda, 1mM BTPA ve 1mM EDOT çalışma hücrelerine konularak 0,05 M TBP₆/DCM varlığında 1,5 V'ta 60 s boyunca İTO yüzeylerine kaplanmıştır. Kaplanmış yüzeyler birbiri üzerine gelecek şekilde araya jel elektrolit konularak elektrokromik cihazlar kurulmuştur.

Elektrokromik cihazın çalışma prensibi gereği, bir yüzeyin yükseltgenirken diğer yüzeyin arada bulunan jel elektrolit yardımıyla elektronları alması ile indirgenmesi sonucu elektrokromik cihaz farklı renklere sahip olmaktadır. P(EDOT) yükseltgendiği halde şeffaf, indirgendiği halde mavi renktedir. P(BTPA) ise yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde açık sarı renktedir. Buna göre P(EDOT)'un yükseltgenme sürecinde P(BTPA) indirgeneceği için sarı renk cihaz gözlenecek, tam tersi P(EDOT)'un indirgenme sürecinde P(BTPA) yükseltgeneceği için mavi renk gözlenecektir.

Kopolimer kullanılarak kullanılan elektrokromik cihaz da ise, P(EDOT) yükseltgendiği halde şeffaf, indirgendiği halde mavi renktedir. P(BTPA-ko-EDOT) ise yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde turuncumsu renktedir. Buna göre P(EDOT)'un yükseltgenme sürecinde P(BTPA-ko-EDOT) indirgeneceği için turuncu renk cihaz gözlenecek, tam tersi P(EDOT)'un indirgenme sürecinde P(BTPA-ko-EDOT) yükseltgeneceği için mavi renk gözlenecektir.

Hazırlanan elektrokromik cihazlara ait spektroeletrokimya grafiği **Şekil 4. 20'**de verilmiştir. Buna göre, uygulanan -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında P(BTPA)/P(EDOT) cihazına ait, P(EDOT) indirgendiği potansiyelde P(BTPA) yükseltgenerek P(EDOT)'tan kaynaklanan gözlenen mavi rengin sebep olduğu $\pi-\pi^*$ geçişi 621 nm'de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artışıyla, P(EDOT)'un yükseltgenmesi sonucu sahip olacağı şeffaf renk, ve P(BTPA)'nında indirgenmesiyle sahip olacağı sarı renk sonucu, $\pi-\pi^*$ geçişi 433 nm'de gözlenmiştir.

P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT) cihazına ait çalışmada ise, P(EDOT) indirgendiği potansiyelde P(BTPA-ko-EDOT) yükseltgenerek P(EDOT)'tan kaynaklanan gözlenen mavi rengin sebep olduğu $\pi-\pi^*$ geçişi 613 nm'de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artışıyla, P(EDOT)'un yükseltgenmesi sonucu sahip olacağı şeffaf renk, ve P(BTPA-ko-EDOT)'unda indirgenmesiyle sahip olacağı turuncumsu renk sonucu, $\pi-\pi^*$ geçişi 450 nm'de gözlenmiştir.

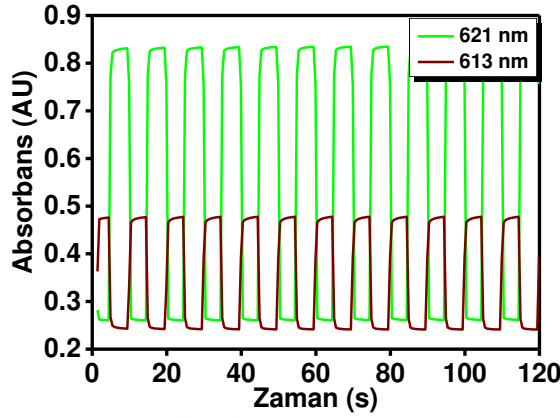


Şekil 4. 20: Uygulanan -1,5 ile 1,5 V arasında a) P(BTPA)/P(EDOT) ve b) P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT) elektrokromik cihazlarına ait spektroeletrokimyasal spektrum

Bu çalışmaya ek olarak tasarlanan elektrokromik cihazlara ait, tepki süresi, spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen absorbans-zaman grafiklerinde maksimum absorbans farklılığın gözleendiği iki potansiyel arasında polimerin renk değıştirme süresi olarak bilinmektedir.

Elektrokromik cihazlar için spektroeletrokimya çalışması sonucu belirlenmiş olan dalga boyları 621 ve 613 nm'de -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında elektrokromik cihazların tepki süresi ve optik kontrastı hesaplanmıştır. Bunun için, -1,5 ile 1,5 V, 5'er saniye uygulanarak kinetik çalışma yapılmıştır (Şekil 4. 21). Buna göre P(BTPA)/P(EDOT) ve P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT) elektrokromik cihazları için,

optik kontrast ve tepki süresi sırasıyla 621 ve 613 nm için, % 40; 23 ve 1,0; 1,0 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 21: P(BTPA)/P(EDOT) (621 nm) ve P(BTPA-ko-EDOT)/P(EDOT) (613 nm) cihazlarına ait elektrokimyasal stabilitesi

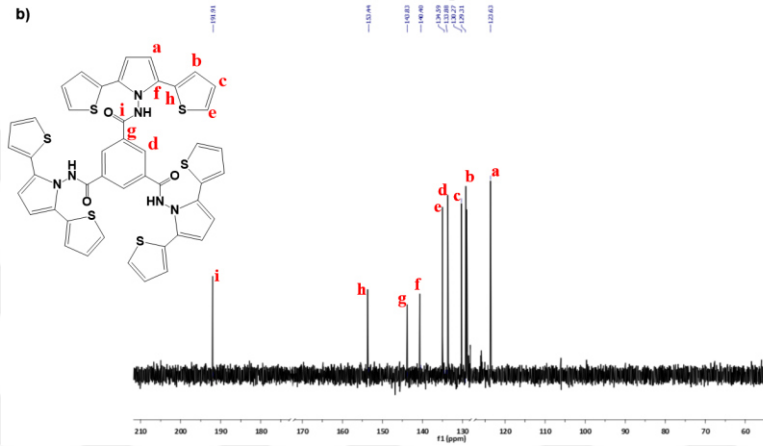
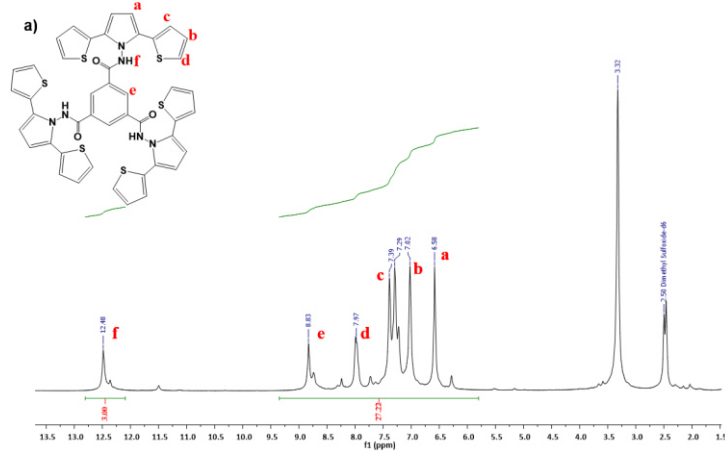
4.4 N^1, N^3, N^5 -tris(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzen-1,3,5-trikarboksamid (TCA) Ait Deneysel Çalışmalar

4.4.1 TCA'ya ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

N^1, N^4 -bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)tereftalamid monomerinin yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile doğrulanmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki **Şekil 4. 22'** de TCA'ya ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları gösterilmiştir.

^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO- d_6) 12,48 δ (s; 3H^f, -NH-), 8,83 δ (d; 3H^e), 7,97 δ (d; 6H^d), 7,39 δ (d; 6H^c), 7,29 δ (d; 6H^b), 6,58 δ (s; 6H^a).

^{13}C -NMR (101 MHz, DMSO) δ 191,91(s), 153,44 (s), 143,83 (s), 140,40 (s), 134,59 (d, $J = 3,0$ Hz), 133,88 (s), 130,27(s), 129,31(s), 123,63 (s).



Şekil 4. 22: TCA'ya ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu

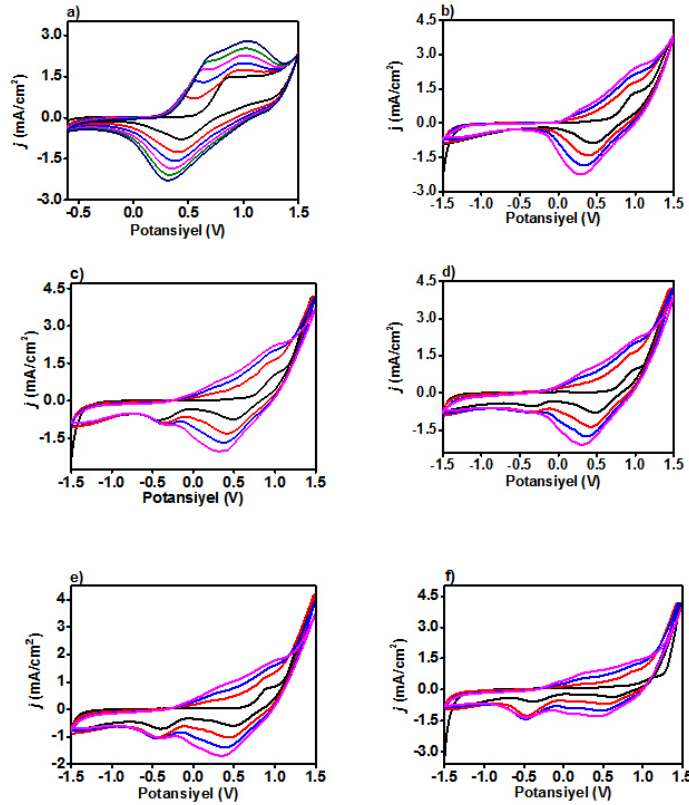
4.4.2 TCA ve TCA-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT)'un elektrokimyasal polimerizasyonu daha önce de bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramları Şekil 4. 23'de gösterilmiştir.

Grafikler incelendiğinde, TCA'ya ait çözelti ortamında varolan monomer TCA'nın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,58 V'ta gözlenirken, değişen oranlardaki kopolimerin onset potansiyeli değerlerinin 0,66 ile 1,2 V arasında sırasıyla arttığı belirlenmiş, bu artışın daha fazla birim EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyelerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, kopolimerleşmede oksidasyon pik potansiyeli artarken indirgeme pik potansiyeli azalmaktadır. Bu durum her döngüde, polimer filmi İTO yüzeyine kaplandıkça modifiye bir yüzey elde edildiğinden ve

kaplanan filmin iletkenliğinin elektrodun (ITO) iletkenliğinden daha düşük olduğundan, her döngüde oksidasyon için daha yüksek potansiyel, indirgeme için daha düşük potansiyel vermek gerektiği için bu durum ortaya çıkmıştır. Bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik yapının düzlemselliğini bozarak, sterik engel oluşturup daha yüksek onset potansiyellerinde polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklanan artış olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.

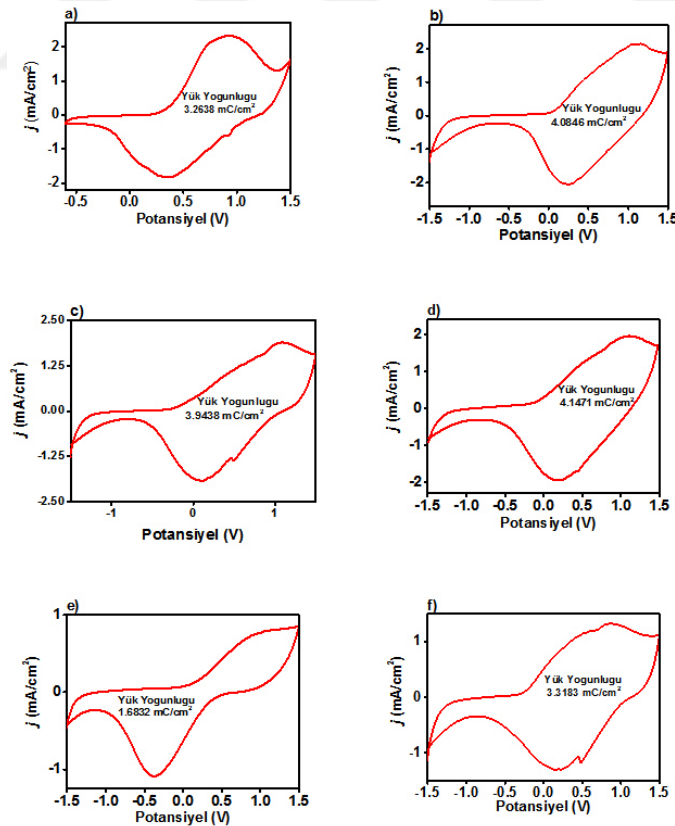
Bunun yanında, dönüşümlü voltamogramlar incelenerek en uygun kopolimer oranı belirlenmiştir. Grafikler analiz edildiğinde, oksidasyon ve redüksiyon değerlerinde döngü sayısına bağlı en yüksek artışın 3/2 (Şekil 4. 23.c) oranında olduğu belirlenmiş ve bu oran kullanılarak kopolimere ait elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler incelenmiştir.



Şekil 4. 23: a) 0,05 M TCA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen TCA/EDOT oranlarında kopolimere ait, 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.4.3 P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen polimerik malzemelerin, yük yoğunluğunu araştırmak için, homopolimer ve kopolimer filmleri çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış ve sonrasında monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit-çözücü ortamında, dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4. 24). Homopolimer ve farklı besleme oranlarındaki kopolimer filmleri için, yük yoğunluğu değerleri (Q_d), dönüşümlü voltamogramların integrali alınarak hesaplanmıştır. Q_d literatürde, polimer filmini yükseltgenip indirgenmesi sırasında sahip olduğu toplam yük miktarı olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, EDOT oranının arttıkça, yük yoğunluğu değerlerinin de homopolimere kıyasla artmış olduğu belirlenmiştir. EDOT oranının artmasıyla, polimerik yapıya katılan EDOT birimlerinin artışı, polimerik filmin sahip olduğu redoks aktif bölgelerin artmasına ve dolayısıyla yük yoğunluğu değerlerinin de artışına neden olmuştur.



Şekil 4. 24: a) 0,05 M P(TCA)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3) değişen TCA/EDOT oranlarında kopolimerlere ait, f) (1/4)'a ait 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.4.4 P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler

P(TCA) ve P(TCA-ko-EDOT)' a ait spektroeletrokimya çalışmaları için, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu belirlenerek, bu dalga boyuna ait optik bant boşluğu hesaplanmıştır. Bunun yanında, spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorpsiyon farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, 10^{-2} M TCA; 10^{-2} M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomer free ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiştir.

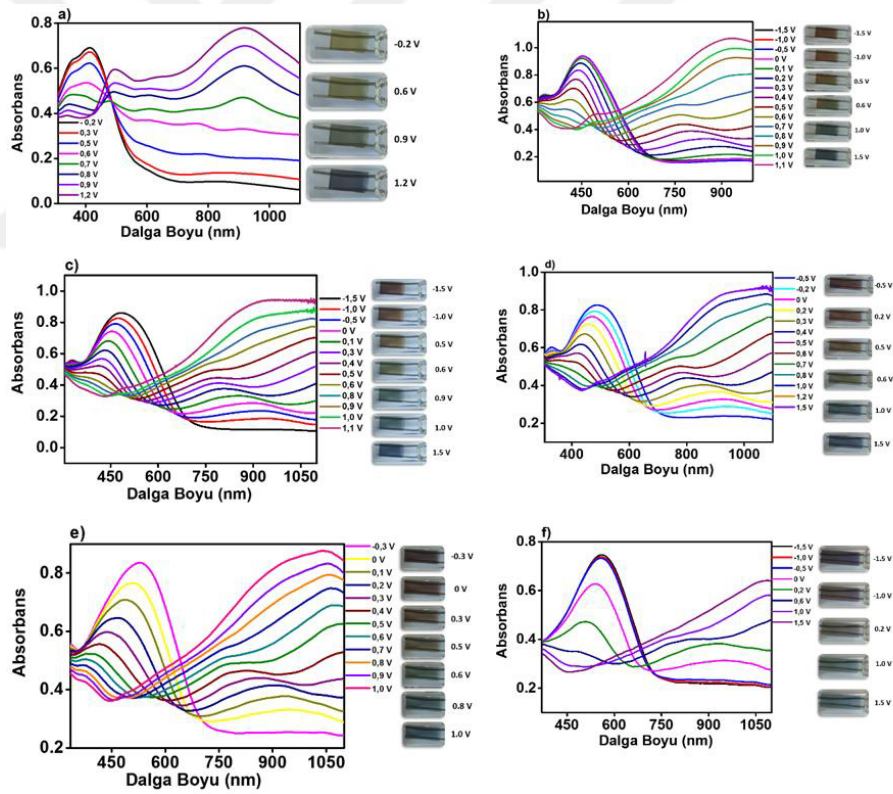
Bunun yanında, bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait π - π^* geçişlerinin değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak (**Tablo 4. 9**) , kopolimer bileşimi π - π^* geçişleri ve λ_{max} değerleri karşılaştırarak (**Şekil 4. 25**) en uygun monomer oranı çalışmıştır.

Grafikleri incelendiğinde, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu sırasıyla P(TCA), P(1), P(2), P(3), P(4) ve P(5) için sırasıyla, 415 nm, 453 nm, 487 nm, 492 nm, 529 nm, 560 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,14 eV, 1,82 eV, 1,71 eV, 1,73 eV, 1,75 eV, and 1,66 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler **Tablo 4. 9**'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

Bunun yanında **Şekil 4. 26**' de monomer TCA'nın besleme oranları kullanılarak (f_1), kopolimer içerisindeki monomer TCA'nın (F_1), F_1 'e karşı f_1 grafiğinden, oluşan kopolimerin türü hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Aynı zamandan Finemann-Ross eşitliği kullanılarak oluşturulan grafikten (**Şekil 4. 26.b**), kopolimeri oluşturan monomerleri reaktivite oranları araştırılmıştır. $f_1(1 - F_1)/F_1$ 'e karşı f_1^2/F_1 çizilen grafikten belirlenen eğim (r_{TCA}) ve kesim (r_{EDOT}) noktaları

kullanılan monomerlerin reaktivitesi hakkında bilgi sağlamaktadır. Buna göre, **Şekil 4. 26.a** incelendiğinde, f_1 değerinin doğrusal olarak artması, kopolimerleşmenin ideal olduğunun göstergesidir. Bunun yanında 0,5 f_1 değerinde TCA monomer oranının ideallikten TCA'nın bu oranda daha fazla yapıya girdiğini göstermektedir fakat genele bakıldığında kopolimerleşme ideal olarak gerçekleşmektedir ki bu durum Finemann-Ross eşitliğinden elde edilen grafikten (**Şekil 4. 26.b**) belirlenen r değerlerinin birbirine yakın çıkması ile doğrulanmıştır.

Tüm bu sonuçların ışığında (**Tablo 4. 9**), en uygun besleme oranının, en iyi elektrokromik özelliklerin P(2) kodlu kopolimere ait olduğu belirlenmiş ve elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler bu besleme oranındaki kopolimer için çalışılmıştır. Bunun yanında belirlenen orandaki kopolimerin ve homopolimerin, CIE standartlarına göre belirlenen L, a, b değerleri **Tablo 4. 10**'da verilmiştir.



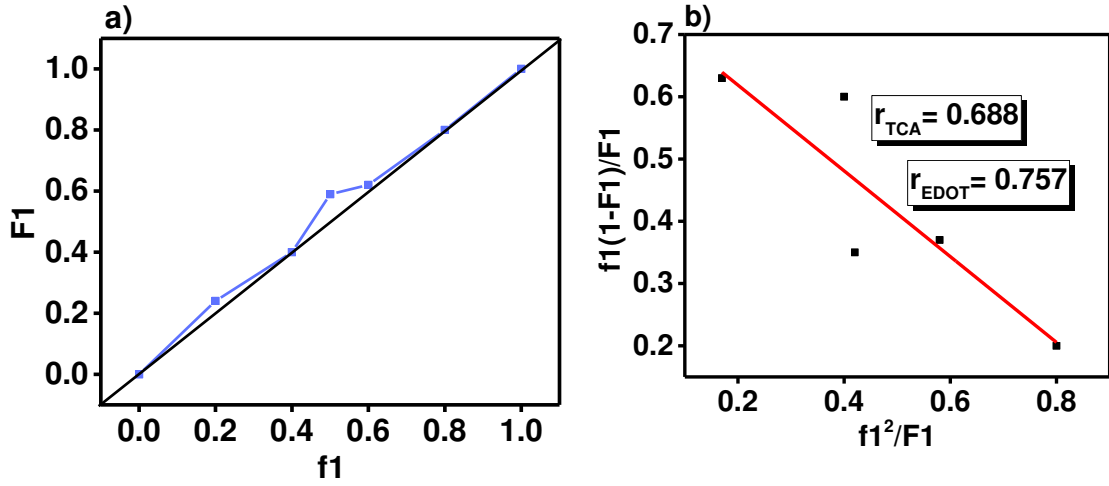
Şekil 4. 25: TCA/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(TCA), b) P(1), c) P(2), d) P(3), e) P(4), f) P(5)'e ait spektrokromik grafikleri

Tablo 4. 9: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında $\lambda_{\max}$, E_g , $f1$ ve $F1$ değerleri ve Fineman–Ross değerleri

Çözelti	f1	f2	F1	F2	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_g (eV)	$f1^2/F1$	$f1(1-F1)/F1$
P(TCA)	1	0	1	0	415	2,14	-	-
P(1)	0,8	0,2	0,8	0,2	453	1,82	0,8	0,2
P(2)	0,6	0,4	0,62	0,38	487	1,71	0,58	0,37
P(3)	0,5	0,5	0,59	0,41	492	1,73	0,42	0,35
P(4)	0,4	0,6	0,4	0,6	529	1,75	0,4	0,60
P(5)	0,2	0,8	0,24	0,76	560	1,66	0,17	0,63
P(EDOT)	0	1	0	1	605	1,64	-	-

Tablo 4. 10: CIE standartlarına göre P(TCA) ve b) P(TCA-ko-EDOT)’un renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(TCA)	-0,2	56	-9	45
	0,6	49	-8	20
	0,9	44	-6	5
	1,2	33	-3	-26
P(TCA-ko-EDOT)	-1,5	24	19	-1
	-1,0	33	10	7
	0,5	38	1	10
	0,6	51	-22	26
	0,9	53	-14	-4
	1,0	52	-18	-17
	1,5	26	-1	-33



Şekil 4. 26: a) TCA'nın EDOT ile kopolimerizasyonu için f_1 monomer besleme oranına karşı, F_1 kopolimer bileşimi grafiği, b) TCA ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği

Tablo 4. 11: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler

Polimer	$E_{ok}(\text{başlangıç})$	$Q(\text{mC/cm}^2)$	$\lambda_{max} \text{ (nm)}$	$E_g \text{ (eV)}$
P(TCA)	0,3	3,26	415	2,14
P(1)	0,07	4,08	453	1,82
P(2)	-0,19	3,94	487	1,71
P(3)	-0,13	4,14	492	1,73
P(4)	0,14	1,68	529	1,75
P(5)	-0,23	3,31	560	1,66

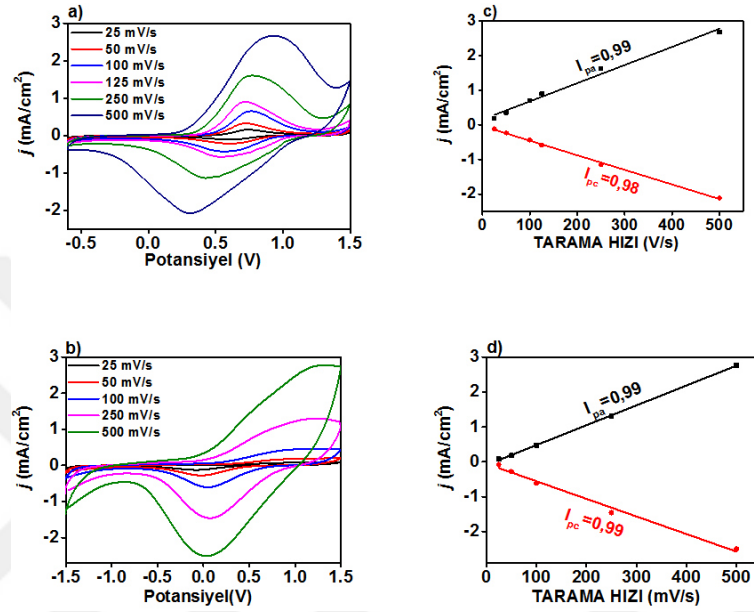
4.4.5 P(TCA) Homopolimeri ve P(2) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Homopolimer P(TCA) ve kopolimer P(2)'nin elektrokimyasal davranışları farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 4. 27). Bu sebeple ayrı ayrı 10^{-2} M P(TCA) 1,5 V'ta, kopolimer P(2) de 1,5 V'ta $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında ITO yüzeyinde elde edilmiş ve daha sonra monomer içermeyen $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir.

Alınan dönüşümlü voltamogramlardan, her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 27. c ve d). Buna göre tarama hızına bağlı olarak pik akım

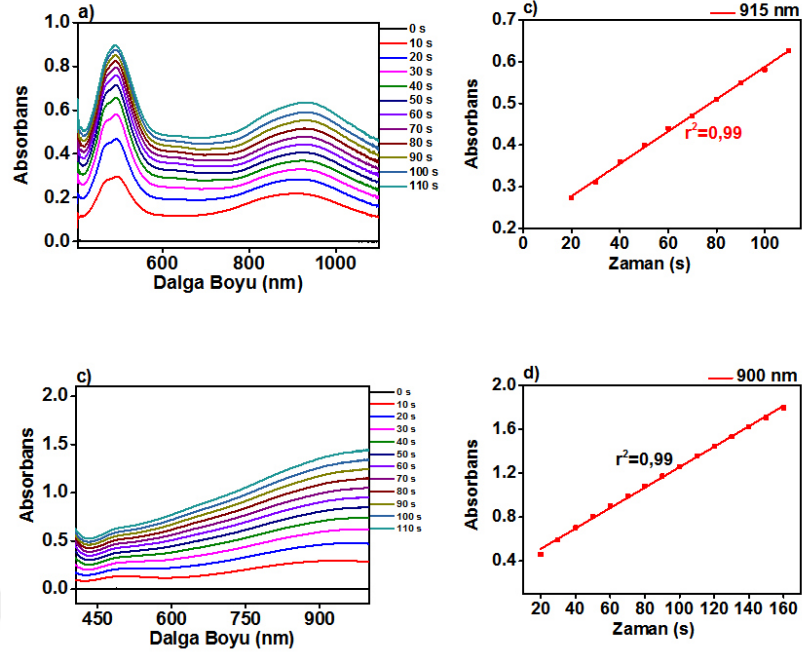
değerlerinin artması, polimerleşmenin ve kopolimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(TCA) ve P(2)'nin HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,28, -2,14 eV, ve -4,43, -2,72 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 27: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde a) P(TCA), b) P(2)'nin dönüşümlü voltamogramlar, c) P(TCA)'ya, b) P(2)'ye ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Bunun yanında, polimerizasyonda kullanılan potansiyometrik yöntemle, spektroeletrokimyasal yöntem birleştirilerek oluşan polimerlerin elektrokromik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, ayrı ayrı 10⁻² M TCA ve P(2) içeren içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından TCA için 1,5 V, P(2) için 1,5 V potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 110 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorbans değişikliği kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafikler **Şekil 4. 28'**de gösterilmektedir.

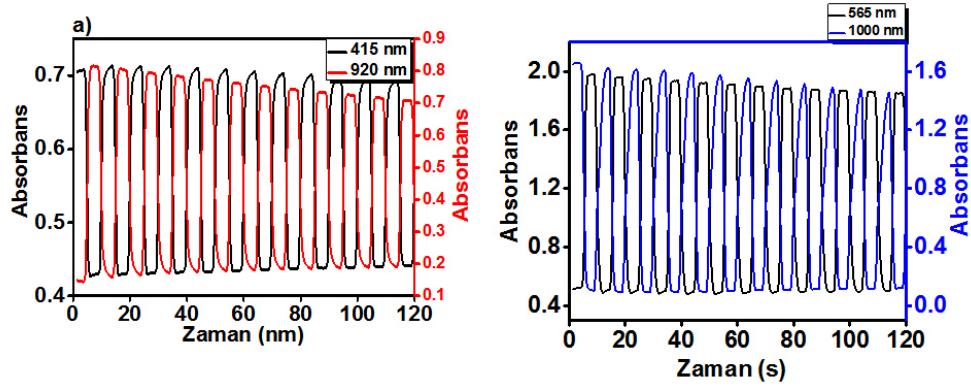


Şekil 4. 28: a) P(TCA), b) P(2)'e ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(TCA), d) P(2)'ye ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği

Çalışmanın sonucuna göre, P(TCA) için 110 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (915 nm) absorbansın 20. saniyeden itibaren zamanla (Şekil 4. 28.c) lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. P(2) için ise 110 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (900 nm) absorbansın 20. Saniyeden itibaren zamanla (Şekil 4. 28. d) lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında kopolimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Bunun yanında, zamanla P(2) kopolimerinin, homopolimer P(TCA)'ya göre çok daha iyi elektrot yüzeyine kaplandığı, zamana bağlı artış gösteren absorbans değerlerinden açıkça görülmektedir.

Bunlara ek olarak, spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen veriler sonucu, kinetik çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında homopolimer ve kopolimer için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,5 V'ta P(TCA), 1,5 V'ta P(2) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(TCA) ve P(2) için 415 ve 920 nm'de -0,2 V ile 1,2 V 5'er saniye aralıklarla, 565 ve 1000 nm'de 1,0 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (Şekil 4. 29). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 920 nm'de P(TCA)'ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 57%, 1,5 s olarak, sırasıyla 1000

nm’de P(2)’ e ait optik kontrast ve tepki verme süresi 77%, 2,5 s olarak belirlenmiştir. Bunun yanında elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) hesaplanmıştır. **Tablo 4. 12**’de homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.



Şekil 4. 29: 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, 415 ve 920 nm’de a) P(TCA)’ya ait, 565 ve 1000 nm’de b) P(2)’ye ait Absorbans-Zaman grafikleri

Tablo 4. 12: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	T_{renkli} % ; $T_{renksiz}$ %	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(TCA)	920 nm	3,2638	98,90 ; 20,24	0,688	210,79
P(4)	1000 nm	4,0846	97,59 ; 5,42	1,255	307,25

4.4.6 Tasarlanan Elektrokromik Cihaz’ın (P(TCA)/P(EDOT) ve P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT)) Spektroelektrokimyası

Elektrokromik cihaz uygulaması için, katodik olarak renklenme sağlamak için EDOT (etilen dioksi tiyofen) ve anodik olarak renklenme sağlamak için TCA kullanılmıştır. Her bir monomerin ve kopolimerin İTO yüzeyinde polimerleştirilmesi gerçekleştirilip, jel elektrolit kullanılarak sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz hazırlanmıştır.

Polimerleştirme için ayrı ayrı, 1mM EDOT çalışma hücrelerine konularak 0,1 M LiClO₄/ACN varlığında 1,5 V’ta 60 s boyunca, 1mM TCA, 0,1 M LiClO₄/ACN varlığında 1,5 V’ta 60 s boyunca İTO yüzeylerine kaplanmıştır. Aynı zamanda, 1mM

TCA ve 1mM EDOT aynı çalışma hücresine konulup 0.1 M LiClO₄/AN varlığında 1,5 V'ta 60 s boyunca İTO yüzeylerine kaplanmıştır. Kaplanmış yüzeyler birbiri üzerine gelecek şekilde araya jel elektrolit konulup elektrokromik cihazlar hazırlanmıştır.

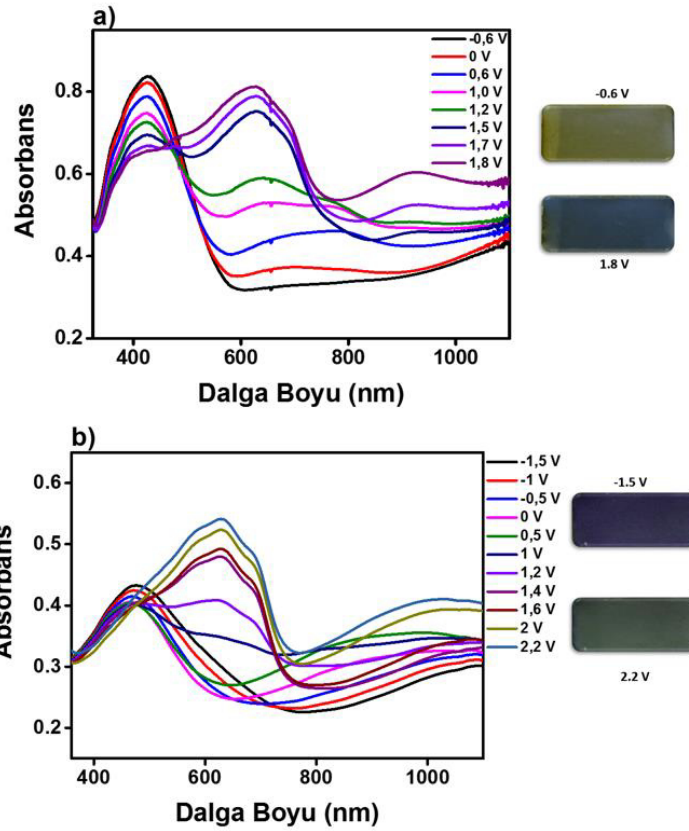
Elektrokromik cihazın çalışma prensibi gereği, bir yüzeyin yükseltgenirken diğer yüzeyin arada bulunan jel elektrolit yardımıyla elektronları alması ile indirgenmesi sonucu elektrokromik cihaz farklı renklere sahip olmaktadır. P(EDOT) yükseltgendiği halde şeffaf, indirgendiği halde mavi renktedir. P(TCA) ise yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde yeşilimsi sarı renktedir. Buna göre P(EDOT)'un yükseltgenme sürecinde P(TCA) indirgeneceği için yeşilimsi sarı renk cihaz gözlenecek, tam tersi P(EDOT)'un indirgenme sürecinde P(TCA) yükseltgeneceği için mavi renk gözlenecektir.

Kopolimer kullanılarak hazırlanan elektrokromik cihaz da ise, P(EDOT) yükseltgendiği halde şeffaf, indirgendiği halde mavi renktedir. P(TCA-ko-EDOT) ise yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde kırmızımsı mor renktedir. Buna göre P(EDOT)'un yükseltgenme sürecinde P(TCA-ko-EDOT) indirgeneceği için kırmızımsı mor renk cihaz gözlenecek, tam tersi P(EDOT)'un indirgenme sürecinde P(TCA-ko-EDOT) yükseltgeneceği için mavi renk gözlenecektir.

Elektrokromik cihazlara ait spektroeletrokimya grafiği **Şekil 4. 30'**de verilmiştir. Buna göre, uygulanan -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında P(TCA)/P(EDOT) cihazına ait, P(EDOT) indirgendiği potansiyelde P(TCA) yükseltgenerek P(EDOT)'tan kaynaklanan gözlenen mavi rengin sebep olduğu $\pi-\pi^*$ geçişi 628 nm'de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artışıyla, P(EDOT)'un yükseltgenmesi sonucu sahip olacağı şeffaf renk, ve P(TCA)'nında indirgenmesiyle sahip olacağı sarı renk sonucu, $\pi-\pi^*$ geçişi 430 nm'de gözlenmiştir (**Şekil 4. 30.a**).

P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) cihazına ait çalışmada ise, P(EDOT) indirgendiği potansiyelde P(TCA-ko-EDOT) yükseltgenerek P(EDOT)'tan kaynaklanan gözlenen mavi rengin sebep olduğu $\pi-\pi^*$ geçişi 630 nm'de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artışıyla, P(EDOT)'un yükseltgenmesi sonucu sahip olacağı şeffaf renk, ve P(TCA-ko-EDOT)'unda indirgenmesiyle sahip olacağı morumsu renk sonucu, $\pi-\pi^*$ geçişi 480 nm'de gözlenmiştir (**Şekil 4. 30.b**). Fakat uygulanan

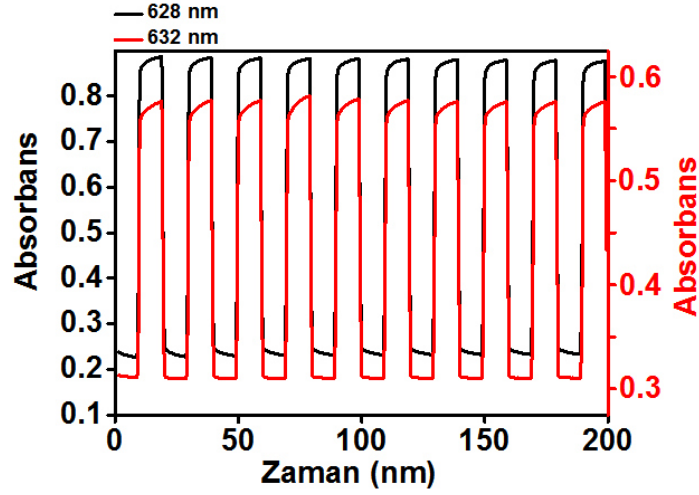
potansiyele rağmen elektrokromik cihazın P(TCA-ko-EDOT) kısmında uygun bir renklenme sağlanamamıştır.



Şekil 4. 30: Uygulanan potansiyeller arasında a) P(TCA)/P(EDOT) ve b) P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) elektrokromik cihazlarına ait spektroeletrokimyasal spektrum

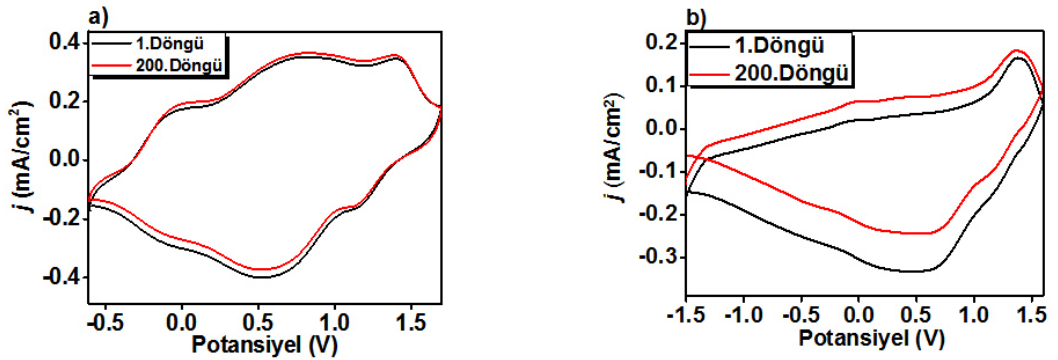
Bu çalışmaya ek olarak tasarlanan elektrokromik cihazlara ait, tepki süresi, spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen absorbans-zaman grafiklerinde maksimum absorbans farklılığın gözleğiği iki potansiyel arasında polimerin renk değiştirme süresi olarak bilinmektedir.

Hazırlanan elektrokromik cihazlar için spektroeletrokimya çalışması sonucu belirlenmiş olan dalga boylarında -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında elektrokromik cihazların tepki süresi ve optik kontrastı hesaplanmıştır. Bunun için, -1,5 ile 1,5 V, 5'er saniye uygulanarak kinetik çalışma yapılmıştır (**Şekil 4. 31**). Buna göre P(TCA)/P(EDOT) ve P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) elektrokromik cihazları için, optik kontrast ve tepki süresi sırasıyla 628 ve 632 nm için, % 47, 33 ve 1,0, 1,0 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 31: P(TCA)/P(EDOT) (628 nm) ve P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) (632 nm) cihazlarına ait elektrokimyasal stabilitesi

Bunun yanında kurulmuş olan elektrokromik cihazların ömrü ile ilgili elektrokimyasal çalışma yapılmıştır. Bunun için belirlenen potansiyel değerleri arasında sürekli olarak dönüşümlü voltametri çalışması uygulanmış ve 200. Döngü itibari ile, ilk döngü ve 200. döngü arasındaki yük yoğunluğu farkı hesaplanarak elektrokromik cihazların stabilitesi değerlendirilmiştir (Şekil 4. 32). Buna göre sırasıyla P(TCA)/P(EDOT) ve P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) için gözlenen yüzde kayıp, %2 ve %17 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre P(TCA)/P(EDOT) cihazının, P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT)’a göre daha uzun ömürlü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 32: a) P(TCA)/P(EDOT) ve b) P(TCA-ko-EDOT)/P(EDOT) cihazına ait dönüşümlü voltamogramlar

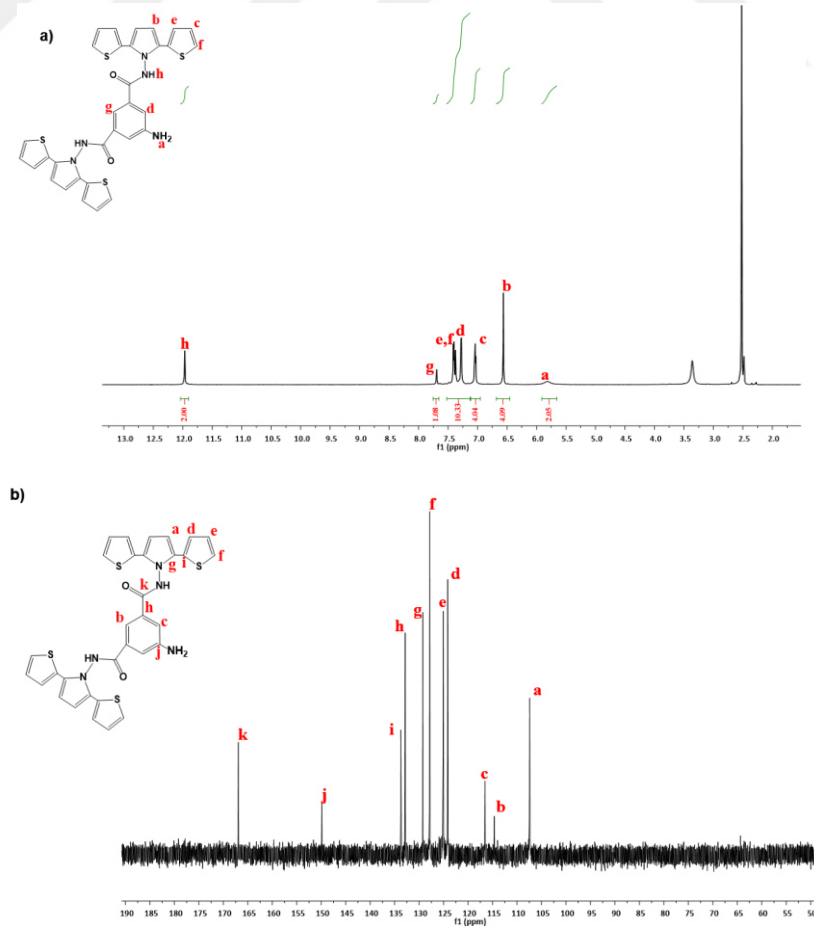
4.5 5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isofthalamid'e (a-TPPA) Monomerinin Karakterizasyonu

4.5.1 a-TPPA'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

5-amino-N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)isofthalamid monomerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile doğrulanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki **Şekil 4. 33'** de a-TPPA'ya ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları gösterilmiştir.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-d₆) 12,48 δ (s; 3Hf, -NH-), 8,83 δ (d; 3He), 7,97δ (d; 6Hd), 7,39δ (d; 6Hc), 7,29δ (d; 6Hb), 6,58δ (s; 6Ha).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO) δ 191,91(s), 153,44 (s), 143,83 (s), 140,40 (s), 134,59 (d, J = 3,0 Hz), 133,88 (s), 130,27(s), 129,31(s), 123,63 (s).



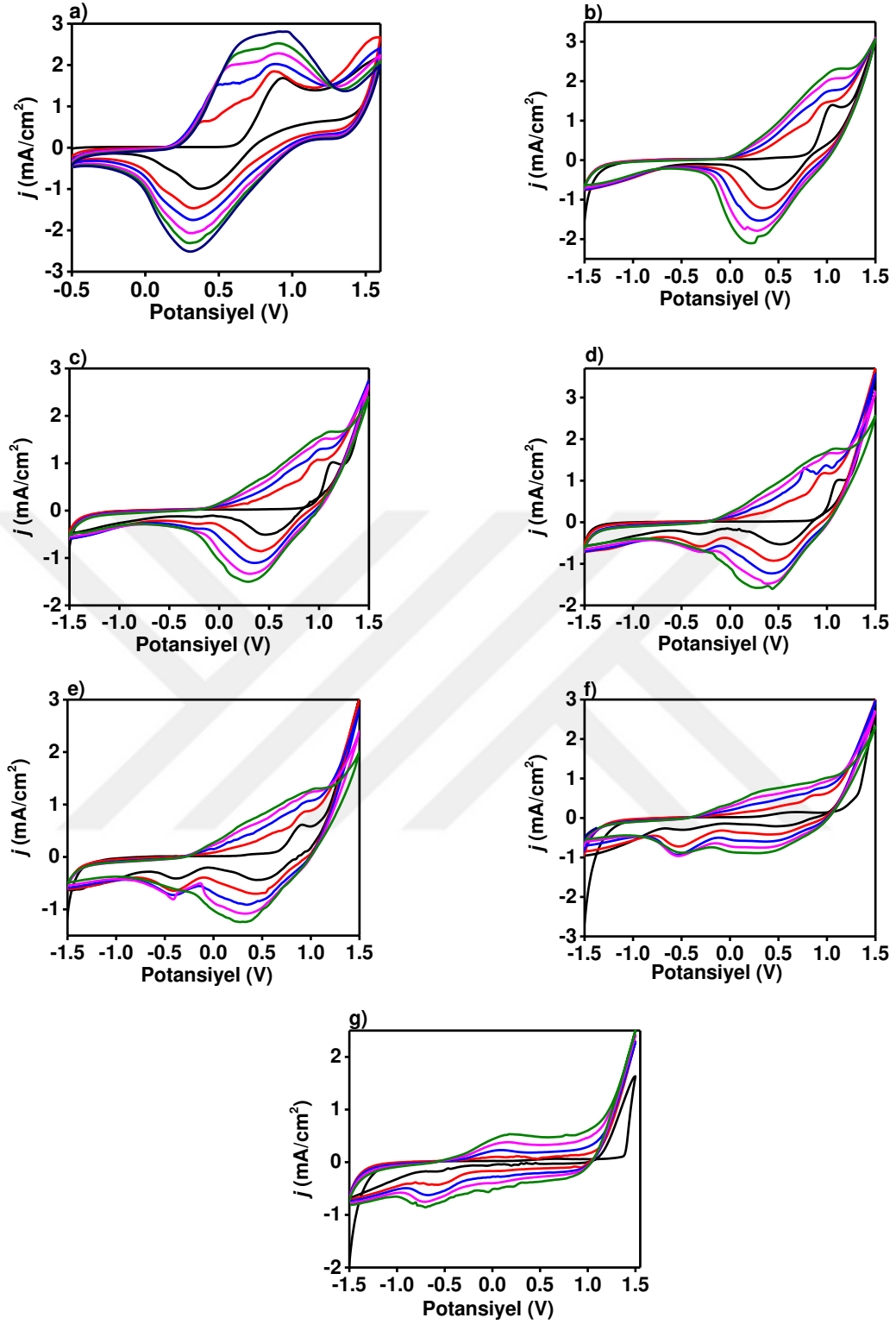
Şekil 4. 33: a-TPPA'ya ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu

4.5.2 a-TPPA ve a-TPPA -ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

P(a-TPPA) ve P(TPPA-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için, stok çözeltileri 10^{-2} M TPPA; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden değişen oranlarda alınıp ((4/1), (3/2), (2/3), (1/4)) 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ içeren çalışma hücresi içerisinde elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmaları tamamlanmıştır. P(TPPA) ve P(TPPA-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar **Şekil 4. 34**'de gösterilmiştir

Grafikler incelendiğinde, TPPA'ya ait çözelti ortamında varolan monomer TPPA'nın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,62 V'ta gözlenirken, değişen oranlardaki kopolimerin ve EDOT'un onset potansiyeli değerlerinin 0,81 ile 1,37 V arasında sırasıyla değiştiği belirlenmiş, bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyelerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanıdakopolimerleşmede oksidasyon pik potansiyeli artarken indirgeme pik potansiyeli azalmaktadır. Bu durum her döngüde, polimer filmi İTO yüzeyine kaplandıkça modifiye bir yüzey elde edildiğinden ve kaplanan filmin iletkenliğinin elektrodun (ITO) iletkenliğinden daha düşük olduğundan, her döngüde oksidasyon için daha yüksek potansiyel, indirgeme için daha düşük potansiyel vermek gerektiği için bu durum ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.

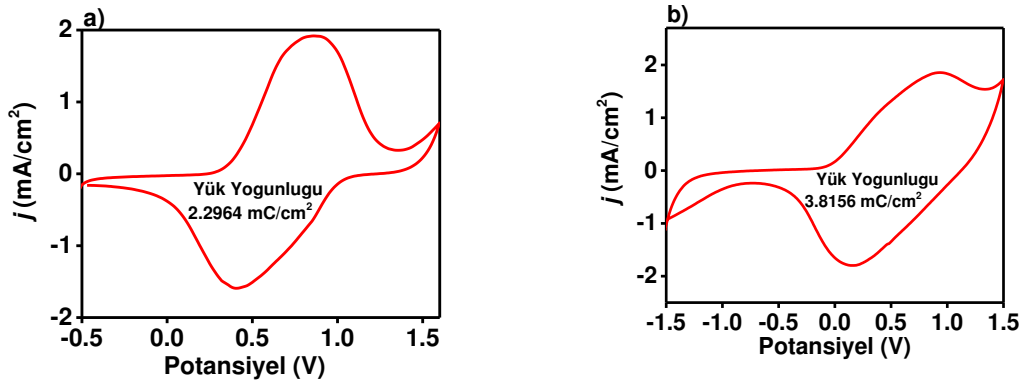
Bu çalışmanın sonucuna göre, en uygun kopolimer oranı onset potansiyelleri, polimerleşme potansiyelleri değerlendirilerek belirlenmiştir. Grafikler analiz edildiğinde, oksidasyon ve redüksiyon değerlerinde döngü sayısına bağlı en yüksek artışın 3/2 (**Şekil 4. 34.c**) oranında olduğu belirlenmiş ve bu oran kullanılarak kopolimere ait elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler incelenmiştir.

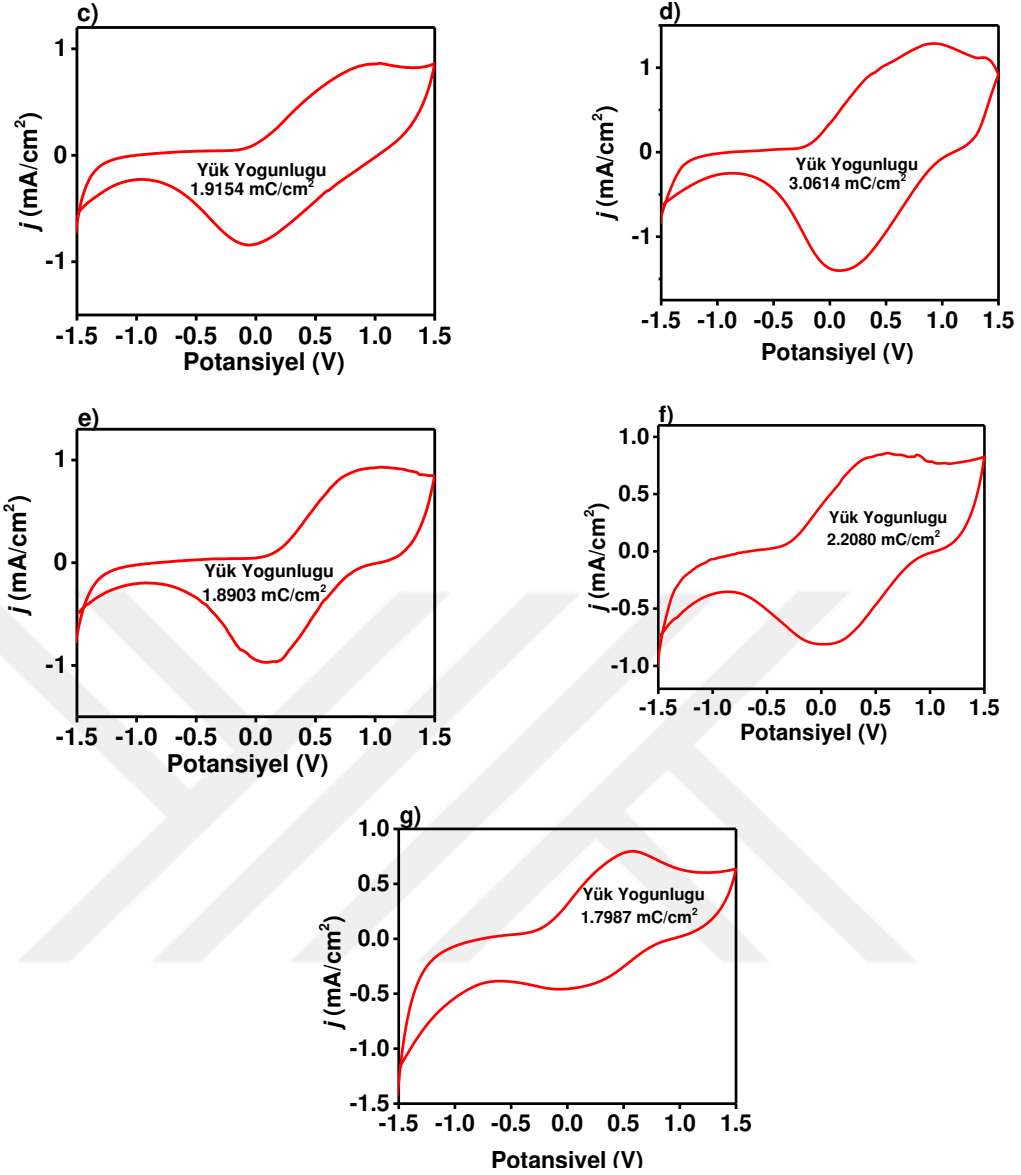


Şekil 4. 34: a) 0,05 M a-TPPA'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen a-TPPA/EDOT oranlarında kopolimere ait, g) EDOT'a ait 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.5.3 P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen polimerik malzemelerin, yük yoğunluğunu araştırmak için, homopolimer ve kopolimer filmleri çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış ve sonrasında monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit-çözücü ortamında, dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4. 35). Homopolimer ve farklı besleme oranlarındaki kopolimer filmleri için, yük yoğunluğu değerleri (Q_d), dönüşümlü voltamogramların integrali alınarak hesaplanmıştır. Q_d literatürde, polimer filmini yükseltgenip indirgenmesi sırasında sahip olduğu toplam yük miktarı olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, EDOT oranının arttıkça, yük yoğunluğu değerlerinin de homopolimere kıyasla artmış olduğu belirlenmiştir. Fakat veriler analiz edildiğinde, belli bir orana kadar yük yoğunluğu değerlerinin arttığı (2/3 oranı), bu orandan sonra değerlerin azaldığı belirlenmiştir. EDOT oranının artmasıyla, polimerik yapıya katılan EDOT birimlerinin artışı, polimerik filmin sahip olduğu redoks aktif bölgelerin artmasına ve dolayısıyla yük yoğunluğu değerlerinin de artışına neden olmuştur. Fakat belli bir orandan sonra düşüşü, dönüşümlü voltamogramlarda da yorumlandığı gibi EDOT'un polimerik malzemeye katılarak sterik engeli arttırması ve buna bağlı olarak yük yoğunluğunun düşüşüne sebep olmaktadır şeklinde yorumlanabilir.





Şekil 4. 35: a) 0,05 M P(a-TPPA)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2,5/2,5), e) (2/3), f) (1/4) değişen a-TPPA/EDOT oranlarında kopolimere ait, g) EDOT'a ait 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.5.4 P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler

P(a-TPPA) ve P(a-TPPA-ko-EDOT)' a ait spektroeletrokimya çalışmaları daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu belirlenerek, bu dalga boyuna ait optik band boşluğu hesaplanmıştır. Bunun yanında, spektroeletrokimya

grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, 10^{-2} M a-TPPA; 10^{-2} M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomer free ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir.

Bunun yanında, bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait π - π^* geçişlerinin değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak (

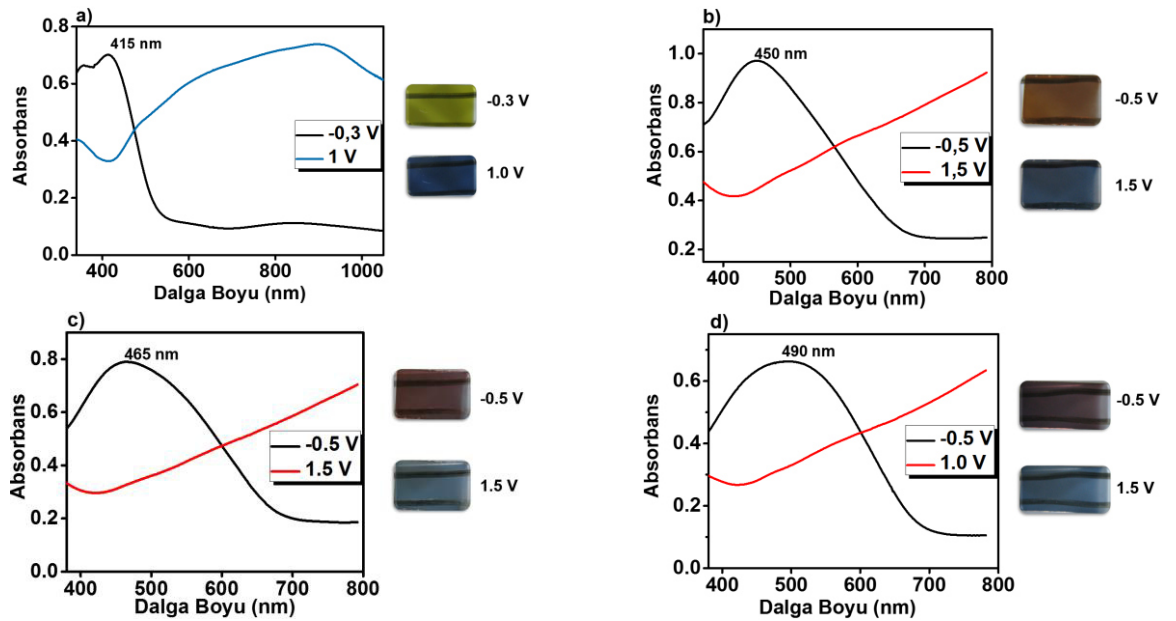
Tablo 4. 13) , kopolimer bileşimi π - π^* geçişleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri karşılaştırarak (**Şekil 4. 36**) en uygun monomer oranı belirlenmiş ve bu oran kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

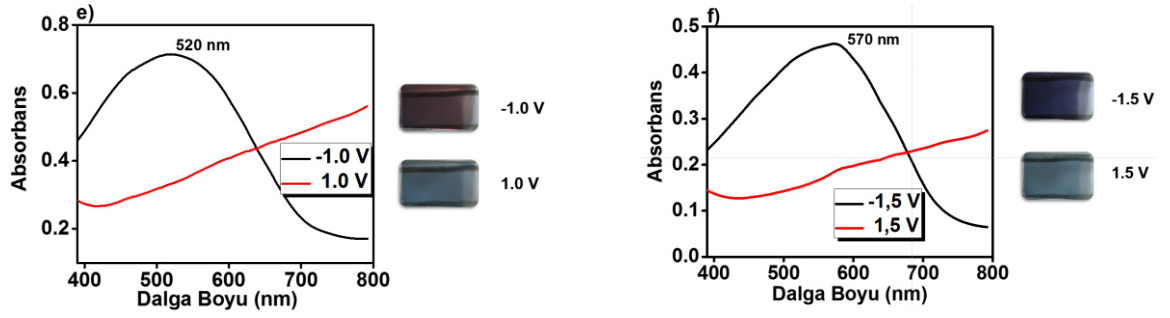
Grafikler incelendiğinde, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu sırasıyla P(a-TPPA), P(1), P(2), P(3), P(4) ve P(5) için sırasıyla, 415 nm, 450 nm, 465 nm, 490 nm, 520 nm, 570 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,28 eV, 1,82 eV, 1,72 eV, 1,73 eV, 1,71 eV, and 1,64 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler

Tablo 4. 13'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

Bunun yanında **Şekil 4. 37.a'** da monomer a-TPPA'nın besleme oranları kullanılarak (f_1), kopolimer içerisindeki monomer a-TPPA'nın (F_1), F_1 'e karşı f_1 grafiğinden, oluşan kopolimerin türü hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Aynı zamandan Finemann-Ross eşitliği kullanılarak oluşturulan grafikten (**Şekil 4. 37.a**), kopolimeri oluşturan monomerleri reaktivite oranları araştırılmıştır. $f_1(1 - F_1)/F_1$ 'e karşı f_1^2/F_1 çizilen grafikten belirlenen eğim (r_{a-TPPA}) ve kesim (r_{EDOT}) noktaları kullanılan monomerlerin reaktivitesi hakkında bilgi sağlamaktadır. Buna göre, 0,4 f_1 değerine kadar doğrusallıktan az da olsa sapma göstermiş olsa da, lineer olarak artması, kopolimerleşmenin ideal olduğunun göstergesidir. Bunun yanında 0,4 f_1 değerinden sonra 0,8 değerine kadar, a-TPPA monomer oranının ideallikten sapması, a-TPPA'nın bu oranlar arasında daha fazla yapıya girdiğini göstermektedir ki bu durum Finemann-Ross eşitliğinden elde edilen grafikten (**Şekil 4. 37.b**) belirlenen r_{a-TPPA} değerinin az da olsa r_{EDOT} değerinden büyük çıkması ile doğrulanmaktadır.

Tüm bu sonuçların ışığında (**Tablo 4. 14**), en uygun besleme oranının, en iyi elektrokromik özelliklerin P(3) kodlu kopolimere ait olduğu belirlenmiş ve elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler bu besleme oranındaki kopolimer için çalışılmıştır.

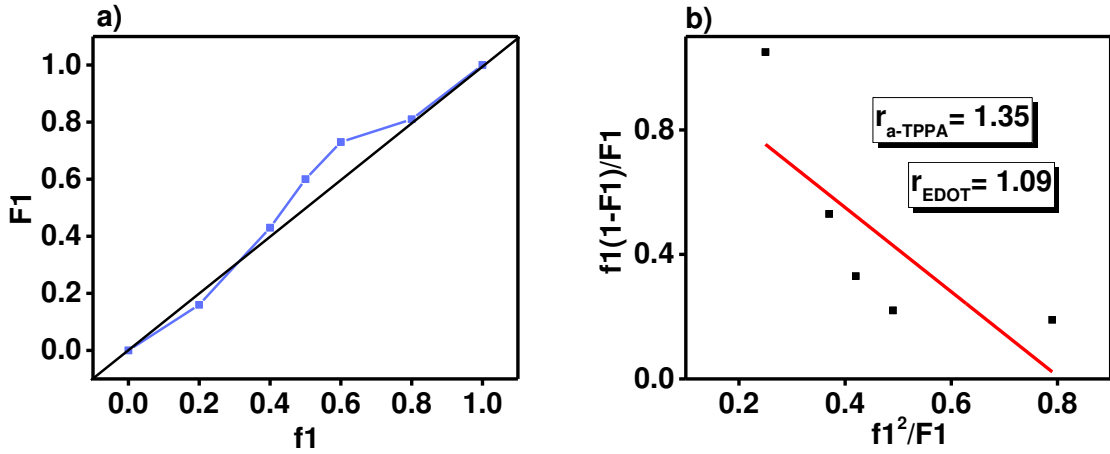




Şekil 4. 36: a-TPPA/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(a-TPPA), b) P(1), c) P(2), d) P(3), e) P(4), f) P(5)'e ait spektroelektrokimya grafikleri

Tablo 4. 13: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında $\lambda_{\max}$, E_g , f1 ve F1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri

Çözelti	f1	f2	F1	F2	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_g (eV)	$f1^2/F1$	$f1(1-F1)/F1$
P(a-TPPA)	1	0	1	0	415	2,14	-	-
P(1)	0,8	0,2	0,81	0,19	450	1,82	0,79	0,19
P(2)	0,6	0,4	0,73	0,27	465	1,71	0,49	0,22
P(3)	0,5	0,5	0,6	0,40	490	1,73	0,42	0,33
P(4)	0,4	0,6	0,43	0,57	520	1,75	0,37	0,53
P(5)	0,2	0,8	0,16	0,84	570	1,66	0,25	1,05
P(EDOT)	0	1	0	1	600	1,64	-	-



Şekil 4. 37: a) a-TPPA'nın EDOT ile kopolimerizasyonu için f_1 monomer besleme oranına karşı, F_1 kopolimer bileşimi grafiği, b) a-TPPA ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği

Tablo 4. 14: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler

Polimer	$E_{ok.(onset)}$	$Q(mC/cm^2)$	$\lambda_{max} (nm)$	$E_g (eV)$
P(TCA)	0,3	2,29	415	2,28
P(1)	0,07	3,81	450	1,82
P(2)	-0,19	1,91	465	1,72
P(3)	-0,13	3,06	490	1,73
P(4)	0,14	1,89	520	1,71
P(5)	-0,23	2,20	570	1,64

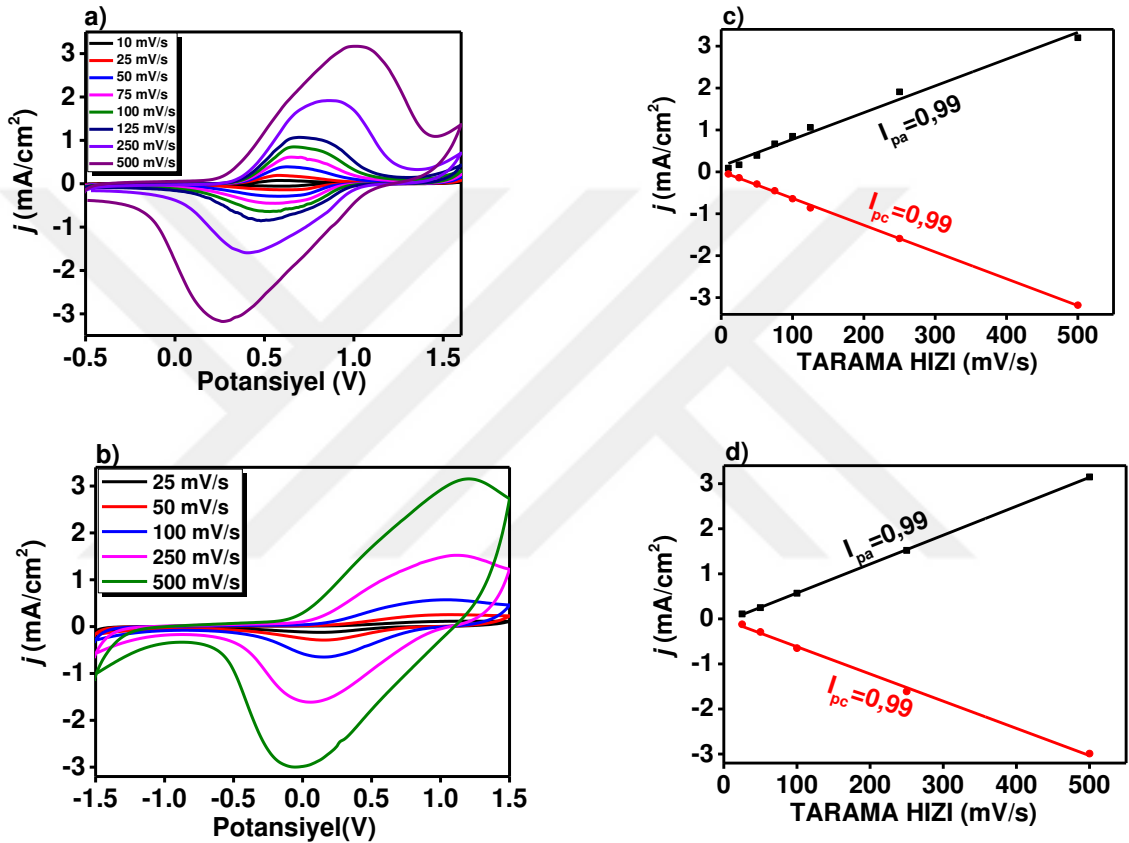
4.5.5 P(a-TPPA) Homopolimeri ve P(3) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Homopolimer P(a-TPPA) ve kopolimer P(3)'nin elektrokimyasal davranışları farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 4. 38). Bu sebeple ayrı ayrı 10^{-2} M P(a-TPPA) 1,5 V'ta, kopolimer P(3) de 1,5 V'ta $LiClO_4/ACN$ ortamında ITO yüzeyinde elde edilmiş ve daha sonra monomer içermeyen $LiClO_4/ACN$ ortamında, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir.

Alınan dönüşümlü voltametri grafiklerinden, her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 38 c ve d). Buna göre tarama hızına bağlı olarak

pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin ve kopolimerleşmenin difizyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(a-TPPA) ve P(3)'ün HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,28, -2,14 eV, ve -4,43, -2,72 eV olarak hesaplanmıştır.

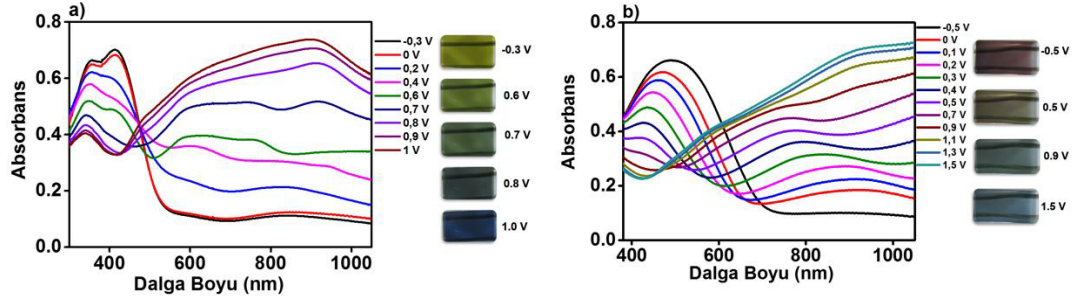


Şekil 4. 38: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde a) P(a-TPPA), b) P(3)'ün dönüşümlü voltamogramlar, c) P(a-TPPA)'ya, b) P(3)'e ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Elde edilen homopolimer ve kopolimerin uygulanan potansiyele bağlı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroeletrokimya çalışmaları ile mümkün olduğu yukarıda geçen çalışmalarda da bahsedilmiştir. Bu sebeple P(a-TPPA)'ya, P(3)'e ait spektroeletrokimya çalışmaları için, polimerler belirlenen potansiyelde İTO yüzeyine kaplanarak ve monomer ve ko-monomer içermeyen, sadece destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda, spektrumlar alınmıştır.

Bu amaçla, 10^{-2} M a-TPPA ve P(3) oranına sahip çözelti içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine P(a-TPPA) ve P(3) kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomersiz ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir.

Grafikleri incelendiğinde (Şekil 4. 39 a ve b), nötral halde $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu P(a-TPPA), P(2) için sırasıyla, 415 nm ve 490 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,28 ve 1,73 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, indirgendiğinde ve yükseltildiğinde P(a-TPPA) ve P(3) için renkler sırasıyla, yeşil, koyu mavi ve mor, açık mavi olarak belirlenmiş ve CIE standartlarına göre belirlenen L, a, b değerleri **Tablo 4. 15**'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

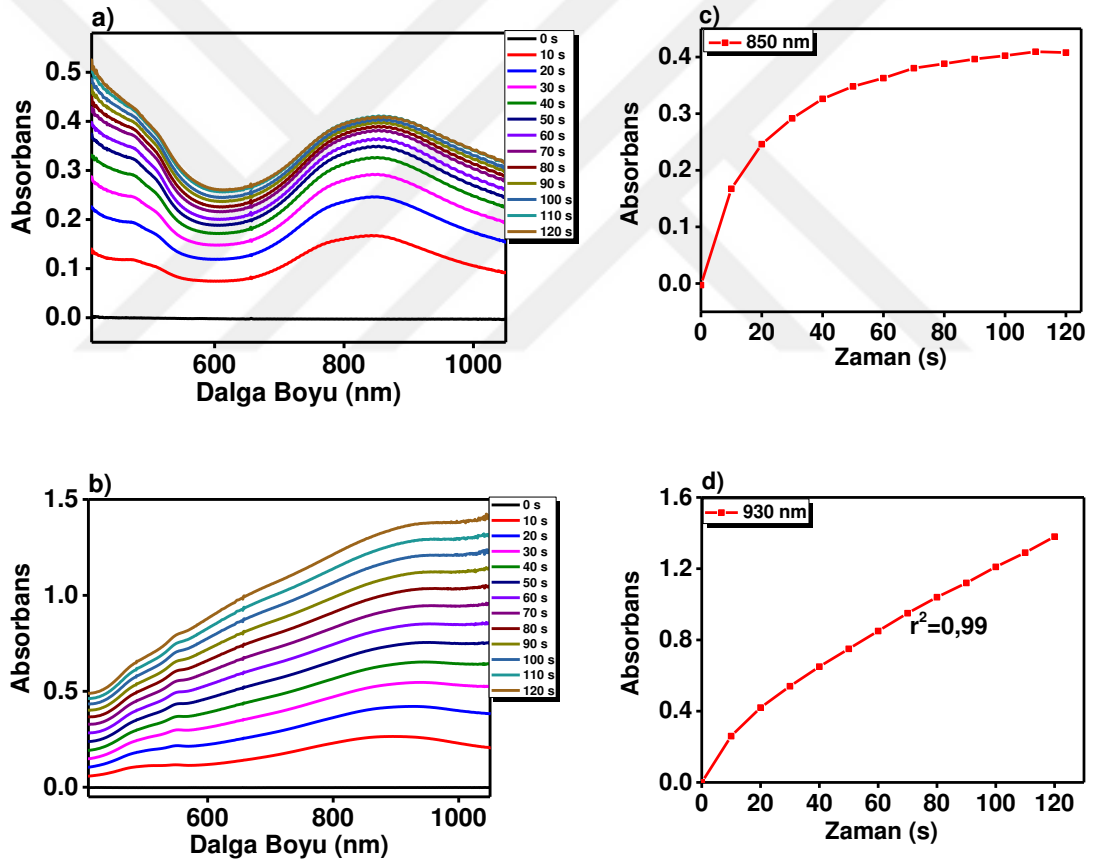


Şekil 4. 39: LiClO₄/ACN içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(a-TPPA), b) P(3)'e ait spektroelettrokimya grafikleri

Tablo 4. 15: CIE standartlarına göre P(a-TPPA) ve b) P(3)'ün renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(a-TPPA)	-0,3	49	-12	48
	0,6	47	-21	48
	0,7	47	-15	18
	0,8	42	-15	-1
	1,0	23	3	-33
P(3)	-0,5	29	19	3
	0,5	40	-2	12
	0,9	47	-7	-3
	1,5	48	-12	-15

Bunun yanında, polimerizasyonda kullanılan potansiyometrik yöntemle, spektroeletrokimyasal yöntem birleştirilerek oluşan polimerlerin elektrokromik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, ayrı ayrı 10^{-2} M a-TPPA ve P(3) içeren içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından a-TPPA için 1,5 V, P(3) için 1,5 V potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 110 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorbans değışikliğı kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafikler **Şekil 4. 40**'de gösterilmektedir.

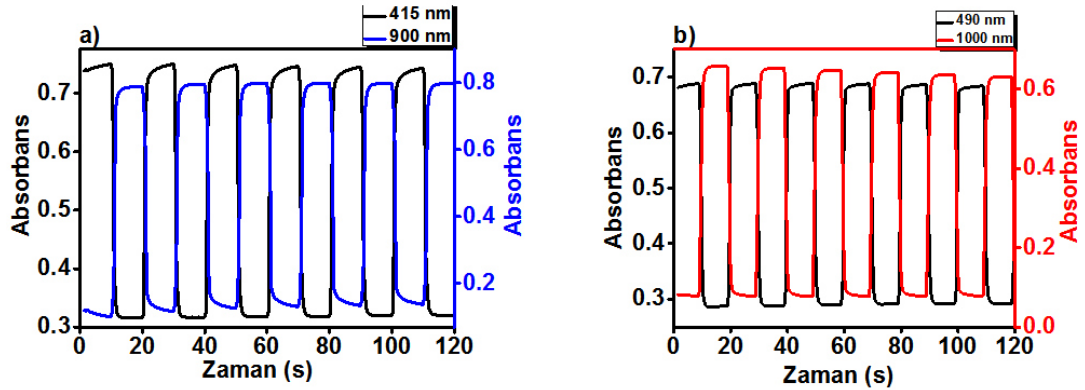


Şekil 4. 40: a) P(a-TPPA), b) P(3)'e ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(a-TPPA), d) P(3)'e ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiğı

Çalışmanın sonucuna göre, P(a-TPPA) için 120 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (850 nm) absorbansın 10. saniyeden itibaren zamanla (**Şekil 4. 40.c**) logaritmik olarak değışmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü

olduğunu göstermektedir. P(3) için ise 120 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (930 nm) absorbansın 20. Saniyeden itibaren zamanla (Şekil 4. 40.d) lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında kopolimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Bunun yanında, zamanla P(3) kopolimerinin, homopolimer P(a-TPPA)'ya göre çok daha iyi elektrot yüzeyine kaplandığı, zamana bağlı artış gösteren absorbans değerlerinden açıkça görülmektedir.

Bunlara ek olarak, spektroelektrokimya çalışmalarından elde edilen veriler sonucu, kinetik çalışmalar yapılmıştır. Buna göre spektroelektrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında homopolimer ve kopolimer için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,5 V'ta P(a-TPPA), 1,5 V'ta P(3) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(a-TPPA) ve P(3) için 415 ve 900 nm'de -0,3 V ile 1,0 V 10'ar saniye aralıklarla, 490 ve 1000 nm'de 1,0 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır. Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 900 nm'de P(a-TPPA)'ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 52%, 1,5 s olarak, 1000 nm'de P(3)'e ait optik kontrast ve tepki verme süresi sırasıyla 63%, 2,0 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 41: 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, 415 ve 920 nm'de a) P(a-TPPA)'ya ait, 490 ve 1000 nm'de b) P(3)'ye Absorbans-Zaman grafikleri

Bunun yanında elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) hesaplanmıştır. **Tablo 4. 16'**de homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 16: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	T_{renkli} % ; $T_{renksiz}$ %	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(a-TPPA)	900 nm	2,2964	99,94 ; 40,30	0,394	171,57
P(3)	1000 nm	3,0164	99,24 ; 11,70	0,928	307,65

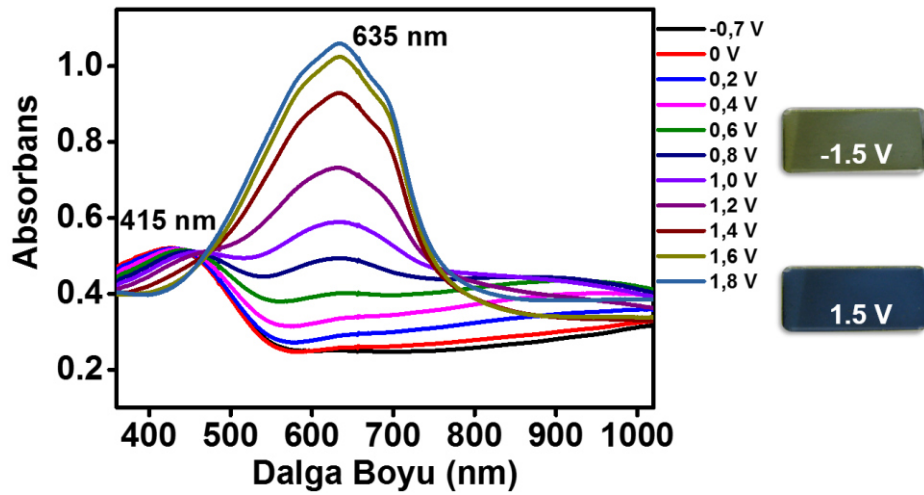
4.5.6 Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(a-TPPA)/P(EDOT) Spektroelektrokimyası

Elektrokromik cihaz tasarımında, katodik olarak renklenme sağlamak için EDOT ve anodik olarak renklenme sağlamak için a-TPPA kullanılmıştır. a-TPPA' İTO yüzeyinde polimerleştirilmesi gerçekleştirilip, jel elektrolit kullanılarak sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz kurulmuştur.

Polimerleştirme için ayrı ayrı, 1mM EDOT çalışma hücrelerine konularak 0,1 M LiClO₄/ACN varlığında 1,5 V'ta 60 s boyunca, 1mM a-TPPA, 0,1 M LiClO₄/ACN varlığında 1,5 V'ta 60 s boyunca İTO yüzeylerine kaplanmıştır. Kapanmış yüzeyler birbirine üzerine gelecek şekilde araya jel elektrolit konularak elektrokromik cihazlar kurulmuştur.

Elektrokromik cihazın çalışma prensibi gereği, P(EDOT) yükseltgendiği halde şeffaf, indirgendiği halde mavi renktedir. P(a-TPPA) ise yükseltgendiğinde koyu mavi indirgendiğinde yeşilimsi renktedir. Buna göre P(EDOT)'un yükseltgenme sürecinde P(a-TPPA) indirgeneceği için yeşilimsi renk cihaz gözlenecek, tam tersi P(EDOT)'un indirgenme sürecinde P(a-TPPA) yükseltgeneceği için mavi renk gözlenecektir.

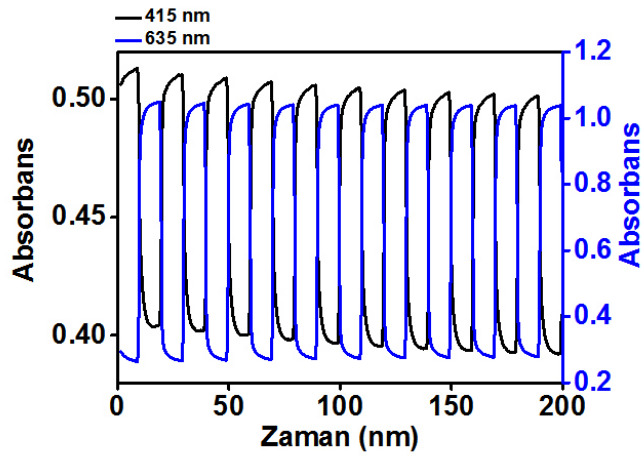
Hazırlanan elektrokromik cihazlara ait spektroeletrokimya grafiği **Şekil 4. 42'**de verilmiştir. Buna göre, uygulanan -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında P(a-TPPA)/P(EDOT) cihazına ait, P(EDOT) indirgendiği potansiyelde P(a-TPPA) yükseltgenerek P(EDOT)'tan kaynaklanan gözlenen mavi rengin sebep olduğu $\pi-\pi^*$ geçişi 635 nm'de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artışıyla, P(EDOT)'un yükseltgenmesi sonucu sahip olacağı şeffaf renk, ve P(a-TPPA)'nında indirgenmesiyle sahip olacağı sarı renk sonucu, $\pi-\pi^*$ geçişi 415 nm'de gözlenmiştir.



Şekil 4. 42: Uygulanan potansiyeller arasında a) P(a-TPPA)/P(EDOT) elektrokromik cihazına ait spektroeletrokimyasal spektrum

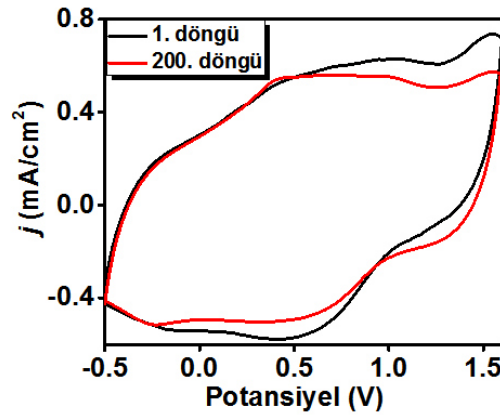
Bu çalışmaya ek olarak tasarlanan elektrokromik cihaza ait, tepki süresi, spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen absorbans-zaman grafiklerinde maksimum absorbans farklılığının gözleğiği iki potansiyel arasında polimerin renk değiştirme süresi olarak bilinmektedir.

Elektrokromik cihaz için spektroeletrokimya çalışması sonucu belirlenmiş olan dalga boylarında -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında elektrokromik cihazın tepki süresi ve optik kontrastı hesaplanmıştır. Bunun için, -1,5 ile 1,5 V, 5'er saniye uygulanarak kinetik çalışma yapılmıştır (Şekil 4. 43). Buna göre P(a-TPPA)/P(EDOT) elektrokromik cihazı için, optik kontrast ve tepki süresi sırasıyla 415 ve 635 nm için, % 10 ve % 40; 2,5 ve 1,5 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 43: P(a-TPPA)/P(EDOT) cihazına ait farklı dalga boylarında (415 nm ve 635 nm) zaman-absorbans grafikleri

Bunun yanında elektrokromik cihazların ömrü ile ilgili elektrokimyasal çalışma yapılmıştır. Bunun için belirlenen potansiyel değerleri arasında sürekli olarak dönüşümlü voltametri çalışması uygulanmış ve 200. döngü itibari ile, ilk döngü ve 200. döngü arasındaki yük yoğunluğu farkı hesaplanarak elektrokromik cihazların stabilitesi değerlendirilmiştir (Şekil 4. 44). Buna göre P(a-TPPA)/P(EDOT) için gözlenen yüzde kayıp, %8 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre P(a-TPPA)/P(EDOT) cihazının, akıllı cam uygulamalarında kullanmak için uygun bir materyal olduğu belirlenmiştir.

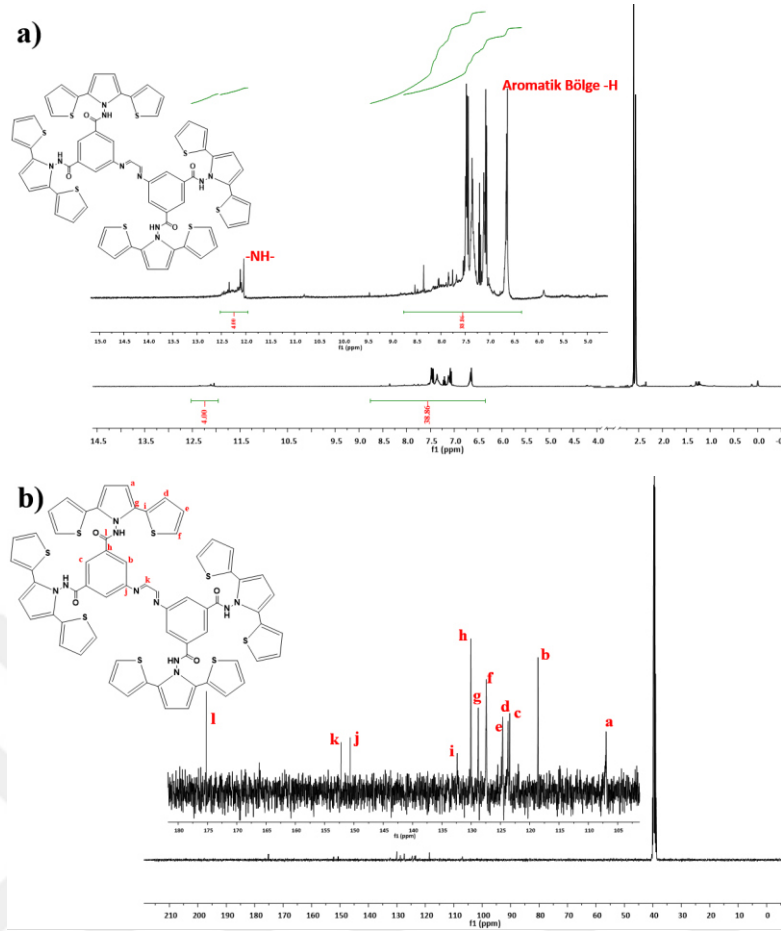


Şekil 4. 44: P(a-TPPA)/P(EDOT) cihazına ait dönüşümlü voltamogram

4.6 5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis (azanililiden))bis(N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid (DABTP) Ait Deneysel Çalışmalar

4.6.1 DABTP'ya ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

5,5'-((1E,1'E)-etan-1,2-diylidenbis(azanililiden))bis(N¹,N³-bis(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl) isoftalamid monomerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile doğrulanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 4. 45' de DABTP'ye ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları gösterilmiştir. Molekül ağırlığının ve hacminin büyük olması sebebiyle, çözünürlük problemi yaşanmış olsa da, spektrumlar genişletilerek monomerin karakterizasyon sağlanmıştır.



Şekil 4. 45: DABTP'ya ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu

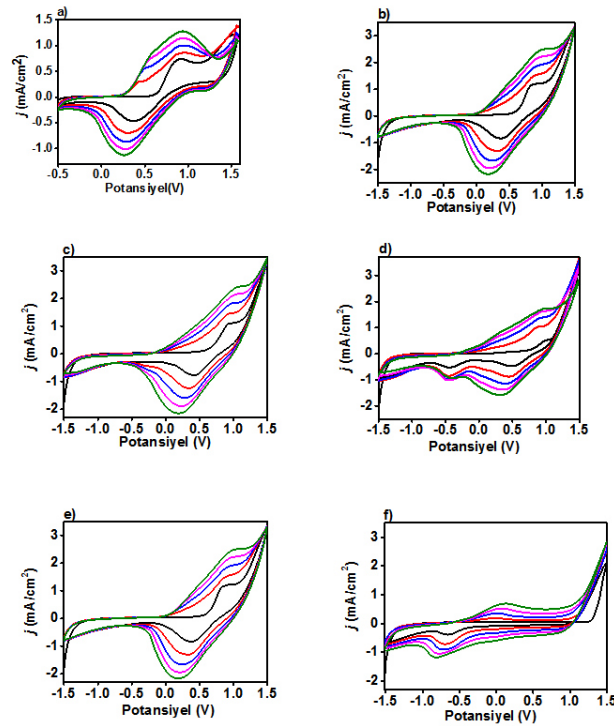
4.6.2 DABTP ve DABTP-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltametri grafiği Şekil 4. 46'da gösterilmiştir. Daha iyi elektrokromik özelliklere ve daha düşük bant boşluğuna sahip polimer filmlerin elde edilmesi için en kullanışlı yöntem olan kopolimerizasyon tekniği bu monomer için de EDOT varlığında gerçekleştirilmiştir. P(DABTP-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için, stok çözeltileri 10^{-2} M DABTP; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden değişen oranlarda alınıp ((4/1), (3/2), (2/3), (1/4)) 0,1 M LiClO_4 /ACN/ BFEE içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp, monomer içermeyen 0,1 M LiClO_4 /ACN/ BFEE içerisinde elektrokimyasal çalışmalar tamamlanmıştır.

Grafikler incelendiğinde, DABTP'ya ait çözelti ortamında varolan monomer DABTP'nin yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,62 V'ta gözlenirken, değişen oranlardaki kopolimerin sırasıyla onset potansiyeli değerlerinin

0,65, 0,68, 0,75, 0,63, ile 1,26 V arasında değiştiği belirlenmiş, bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyellerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, 1/4 oranında gözlenen onset potansiyelindeki düşüşün, bu oranda yapıya daha fazla DABTP monomerinin girmesinden kaynaklı bir düşüş olduğu yorumu yapılabilmektedir. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.

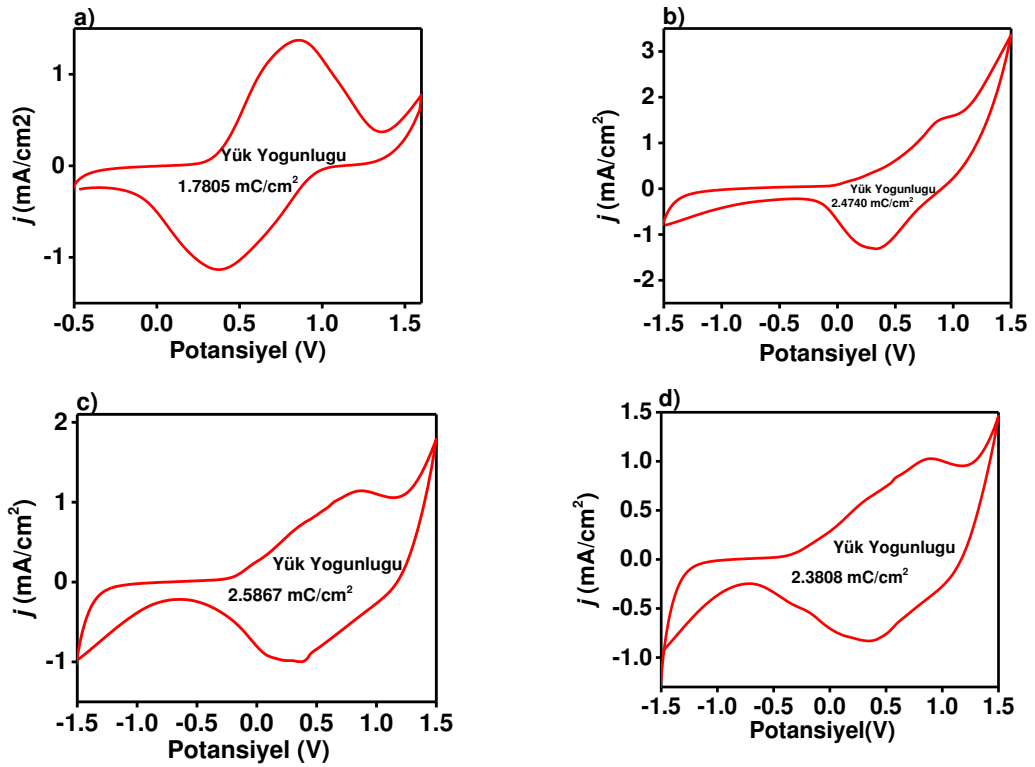
Bu çalışmanın sonucuna göre, aynı zamanda en uygun kopolimer oranı belirlenmiştir. Grafikler analiz edildiğinde, oksidasyon ve redüksiyon değerlerinde döngü sayısına bağlı en yüksek artışın 3/2 (Şekil 4. 46.c) oranında olduğu belirlenmiş ve bu oran kullanılarak kopolimere ait elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler incelenmiştir.

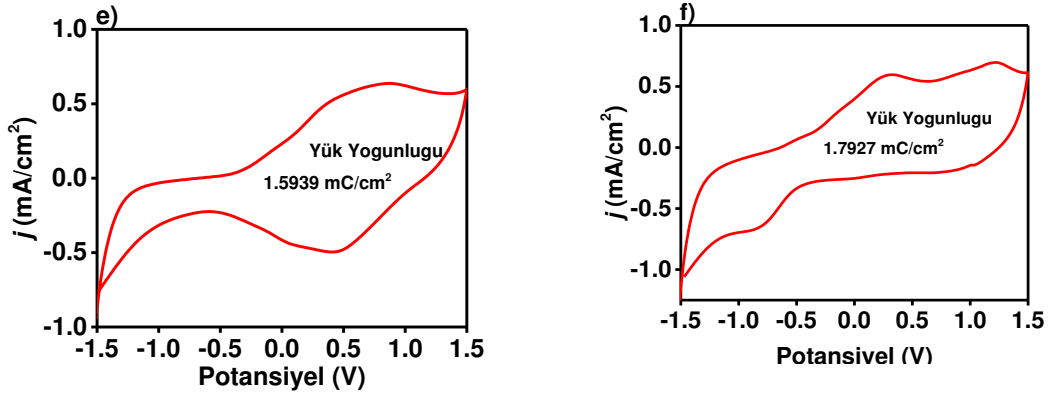


Şekil 4. 46: a) 10^{-2} M DABTP'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3), e) (1/4), değişen DABTP/EDOT oranlarında kopolimere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s^{-1} tarama hızıyla alınmış $0,1 \text{ M LiClO}_4 / \text{ACN} / \text{BFEE}$ çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.6.3 P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT) Polimer Filmlerine Ait Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen polimerik malzemelerin, yük yoğunluğunu araştırmak için, homopolimer ve kopolimer filmleri çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış ve sonrasında monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN/ BFEE destek elektrolit-çözücü ortamında, dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4. 47). Homopolimer ve farklı besleme oranlarındaki kopolimer filmleri için, yük yoğunluğu değerleri (Q_d), dönüşümlü voltamogramların integrali alınarak hesaplanmıştır. Q_d literatürde, polimer filmini yükseltgenip indirgenmesi sırasında sahip olduğu toplam yük miktarı olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, EDOT oranının arttıkça, yük yoğunluğu değerlerinin de homopolimere kıyasla artmış olduğu belirlenmiştir. Fakat veriler analiz edildiğinde, belli bir orana kadar yük yoğunluğu değerlerinin arttığı (1/4 oranı), bu orandan sonra değerlerin azaldığı belirlenmiştir. EDOT oranının artmasıyla, polimerik yapıya katılan EDOT birimlerinin artışı, polimerik filmin sahip olduğu redoks aktif bölgelerin artmasına ve dolayısıyla yük yoğunluğu değerlerinin de artışına neden olmuştur. Fakat belli bir orandan sonra düşüşü, dönüşümlü voltamogramlarda da yorumlandığı gibi EDOT'un polimerik malzemeye katılarak sterik engeli arttırması ve buna bağlı olarak yük yoğunluğunun düşüşüne sebep olmaktadır şeklinde yorumlanabilir.





Şekil 4. 47: a) 0,05 M P(DABTP)'ya ait, b) (4/1), c) (3/2), d) (2/3) e) (1/4), değişen DABTP/EDOT oranlarında kopolimere ait, f) EDOT'a ait 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄ /ACN/ BFEE çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

4.6.4 P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT) Polimerlerine Ait Elektrokromik Özellikler

Elde edilen polimerin uygulanan potansiyele bağlı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroeletrokimya çalışmaları ile mümkündür. Bu sebeple P(DABTP) ve P(DABTP-ko-EDOT)' a ait spektroeletrokimya çalışmaları için, daha önce anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu belirlenerek, bu dalga boyuna ait optik band boşluğu hesaplanmıştır. Bunun yanında, spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, 10⁻² M DABTP; 10⁻² M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomer free ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir.

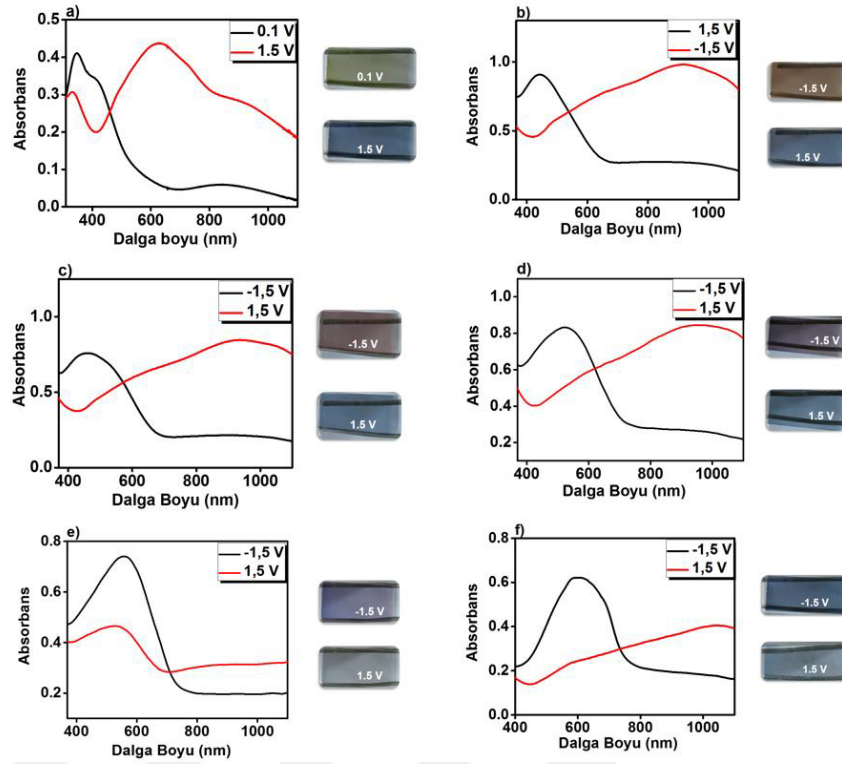
Bunun yanında, bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait π - π^* geçişlerinin değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Bu amaçla, farklı monomer oranları hazırlanarak (**Tablo 4. 17**) , kopolimer

bileşimi π - π^* geçişleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri karşılaştırarak (**Şekil 4. 48**) en uygun monomer oranı çalışmıştır.

Grafikleri incelendiğinde, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu sırasıyla P(DABTP), P(1), P(2), P(3), P(4) ve P(5) için sırasıyla, 415 nm, 450 nm, 465 nm, 490 nm, 520 nm, 570 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,20 eV, 1,74 eV, 1,69 eV, 1,64 eV, 1,59 eV, and 1,55 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler **Tablo 4. 18**'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

Bunun yanında **Şekil 4. 49.a**' da monomer DABTP'nin besleme oranları kullanılarak (f_1), kopolimer içerisindeki monomer DABTP'nin (F_1), F_1 'e karşı f_1 grafiğinden, oluşan kopolimerin türü hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Aynı zamandan Finemann-Ross eşitliği kullanılarak oluşturulan grafikten (**Şekil 4. 49**), kopolimeri oluşturan monomerleri reaktivite oranları araştırılmıştır. $f_1(1 - F_1)/F_1$ 'e karşı f_1^2/F_1 çizilen grafikten belirlenen eğim (r_{DABTP}) ve kesim (r_{EDOT}) noktaları kullanılan monomerlerin reaktivitesi hakkında bilgi sağlamaktadır. Buna göre, 0,6 f_1 değerine kadar lineer olarak artması, kopolimerleşmenin ideal olduğunun göstergesidir. Bunun yanında 0,6-0,8 f_1 değerleri arası, DABTP monomer oranının ideallikten sapması, DABTP'nin bu oranlar arasında daha fazla yapıya girdiğini göstermektedir ki bu durum Finemann-Ross eşitliğinden elde edilen grafikten (**Şekil 4. 49.b**) belirlenen r_{DABTP} değerinin az da olsa r_{EDOT} değerinden büyük çıkması ile doğrulanmaktadır.

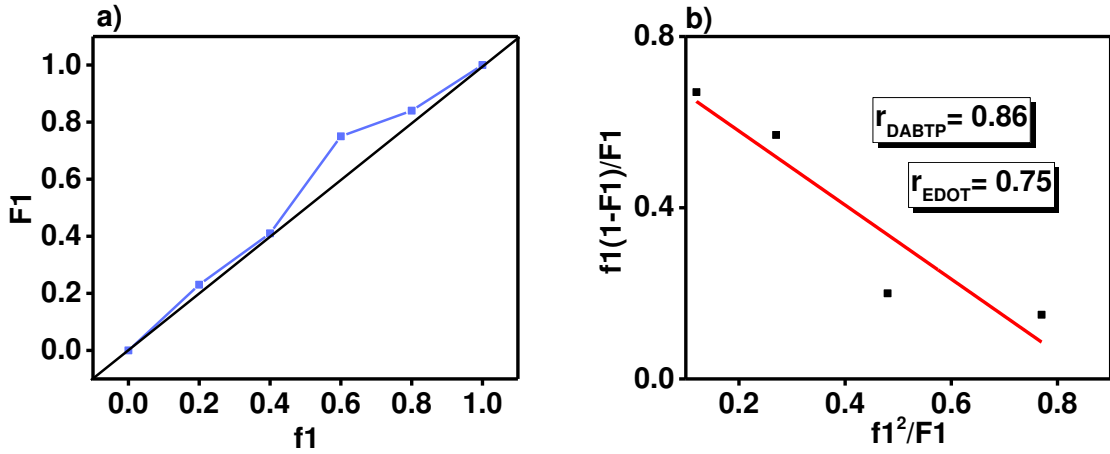
Tüm bu sonuçların ışığında (**Tablo 4. 18**), en uygun besleme oranının, en iyi elektrokromik özelliklerin P(2) kodlu kopolimere ait olduğu belirlenmiş ve elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler bu besleme oranındaki kopolimer için çalışılmıştır.



Şekil 4. 48: DABTP/EDOT monomerleri içeren oranların a) P(DABTP), b) P(1), c) P(2), d) P(3), e) P(4), f) P(EDOT)'a ait spektroeletrokimya grafikleri

Tablo 4. 17: Kopolimerizasyon için ,farklı besleme oranlarında λ_{max} , E_g , f1 ve F1 değerleri ve Fineman–Ross değerleri

Çözelti	f1	f2	F1	F2	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	$f1^2/F1$	$f1(1-F1)/F1$
P(DABTP)	1	0	1	0	413	2,20	-	-
P(1)	0,8	0,2	0,84	0,16	444	1,74	0,76	0,15
P(2)	0,6	0,4	0,75	0,25	460	1,69	0,48	0,20
P(3)	0,4	0,6	0,41	0,59	525	1,64	0,39	0,57
P(4)	0,2	0,8	0,23	0,77	560	1,59	0,17	0,67
P(EDOT)	0	1	0	1	603	1,55	-	-



Şekil 4. 49: a) DABTP'nın EDOT ile kopolimerizasyonu için f_1 monomer besleme oranına karşı, F_1 kopolimer bileşimi grafiği, b) DABTP ve EDOT'un kopolimerizasyonu için Fineman–Ross grafiği

Tablo 4. 18: Farklı besleme oranlarında polimerlere ait elektrokromik özelliklerin değerlendirildiği parametreler

Polimer	$E_{ok.}(başlangıç)$	$Q(mC/cm^2)$	$\lambda_{max} (nm)$	$E_g (eV)$
P(DABTP)	0,37	1,78	413	2,20
P(1)	0,27	2,47	444	1,74
P(2)	-0,22	2,58	460	1,69
P(3)	-0,28	2,38	525	1,64
P(4)	-0,34	1,59	560	1,59
P(EDOT)	-0,40	1,79	603	1,55

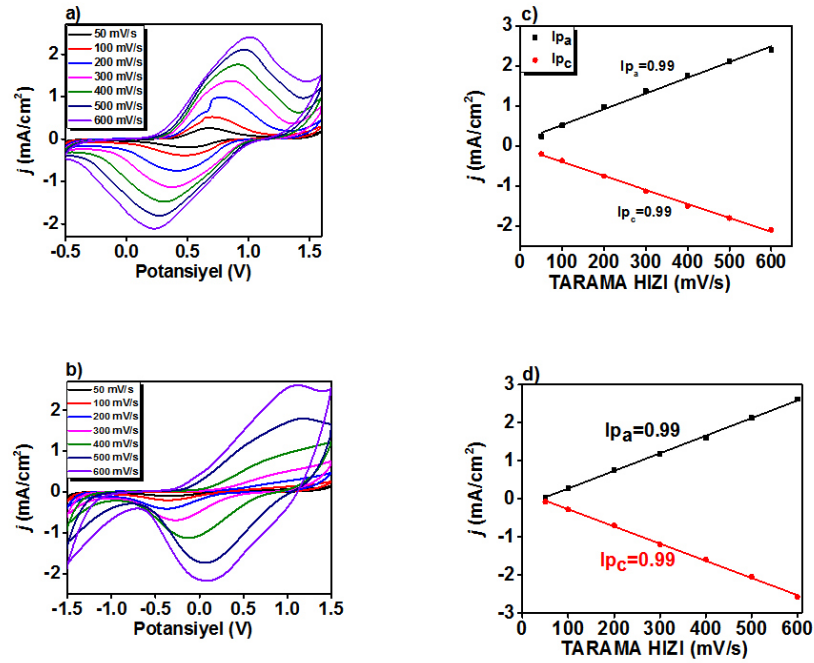
4.6.5 P(DABTP) Homopolimeri ve P(2) Kopolimerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Homopolimer P(DABTP) ve kopolimer P(2)'nin elektrokimyasal davranışları farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 4. 50). Bu sebeple ayrı ayrı 10^{-2} M P(DABTP) 1,5 V'ta, kopolimer P(2) de 1,5 V'ta $LiClO_4/ACN/BFEE$ ortamında ITO yüzeyinde elde edilmiş ve daha sonra monomer içermeyen $LiClO_4/ACN/BFEE$ ortamında, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir.

Alınan dönüşümlü voltametri grafiklerinden, her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 50 c ve d). Buna göre tarama hızına bağlı olarak

pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin ve kopolimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(DABTP) ve P(2)'nin HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,28, -2,08 eV, ve -4,87, -3,18 eV olarak hesaplanmıştır.



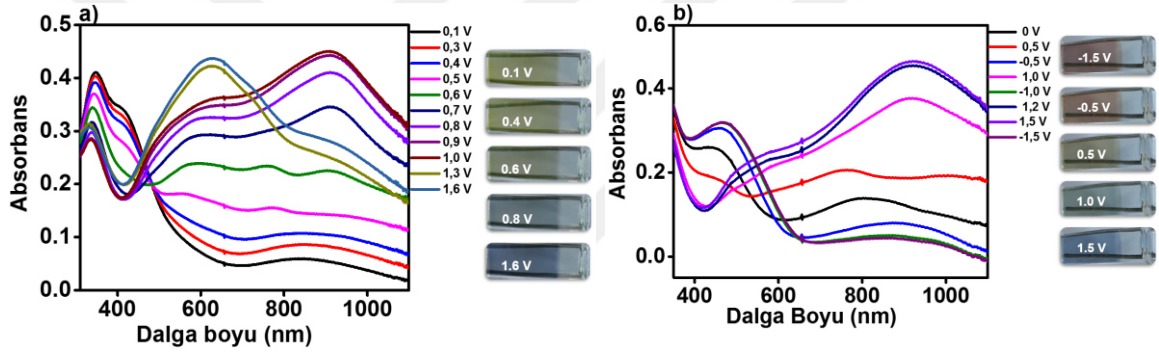
Şekil 4. 50: Değişen tarama hızlarında 0,1 M LiClO₄/ACN/BFEE içerisinde a) P(DABTP), b) P(2)'nin dönüşümlü voltamogramlar, c) P(DABTP)'ya, b) P(2)'e ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Elde edilen homopolimer ve kopolimerin uygulanan potansiyele bağlı olarak, optik özelliklerindeki değişiklikler ve elektronik geçişleri hakkında bilgi edinmek spektroeletrokimya çalışmaları ile mümkün olduğu yukarıda geçen çalışmalarda da bahsedilmiştir. Bu sebeple P(DABTP)'ya, P(2)'ye'a ait spektroeletrokimya çalışmaları için, polimerler belirlenen potansiyelde İTO yüzeyine kaplanarak ve monomer ve ko-monomer içermeyen, sadece destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda spektrumlar alınmıştır.

Bu amaçla, 10⁻² M DABTP ve P(2) oranına sahip çözelti içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca İTO yüzeyine P(DABTP) ve P(2) kaplanmış, sonrasında hem homopolimer hem de kopolimer için, monomersiz ortamda 0,25 V/s

tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir.

Grafikleri incelendiğinde (Şekil 4. 51. a ve b), nötral halde π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu P(DABTP), P(2) için sırasıyla, 413 nm ve 460 nm olarak belirlenmiş ve bu dalga boyları kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,20 ve 1,69 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, indirgendığında ve yükseltgendığında P(DABTP) ve P(2) için renkler sırasıyla, açık sarı, mavi ve mor, açık mavi olarak belirlenmiş ve CIE standartlarına göre belirlene L, a, b değerleri **Tablo 4. 19**'da verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler kıyaslandığında, artan EDOT oranıyla kopolimer zinciri yapısına EDOT birimlerinin daha fazla girmesiyle bant boşluğu değerinin düştüğü yorumu yapılabilmektedir.

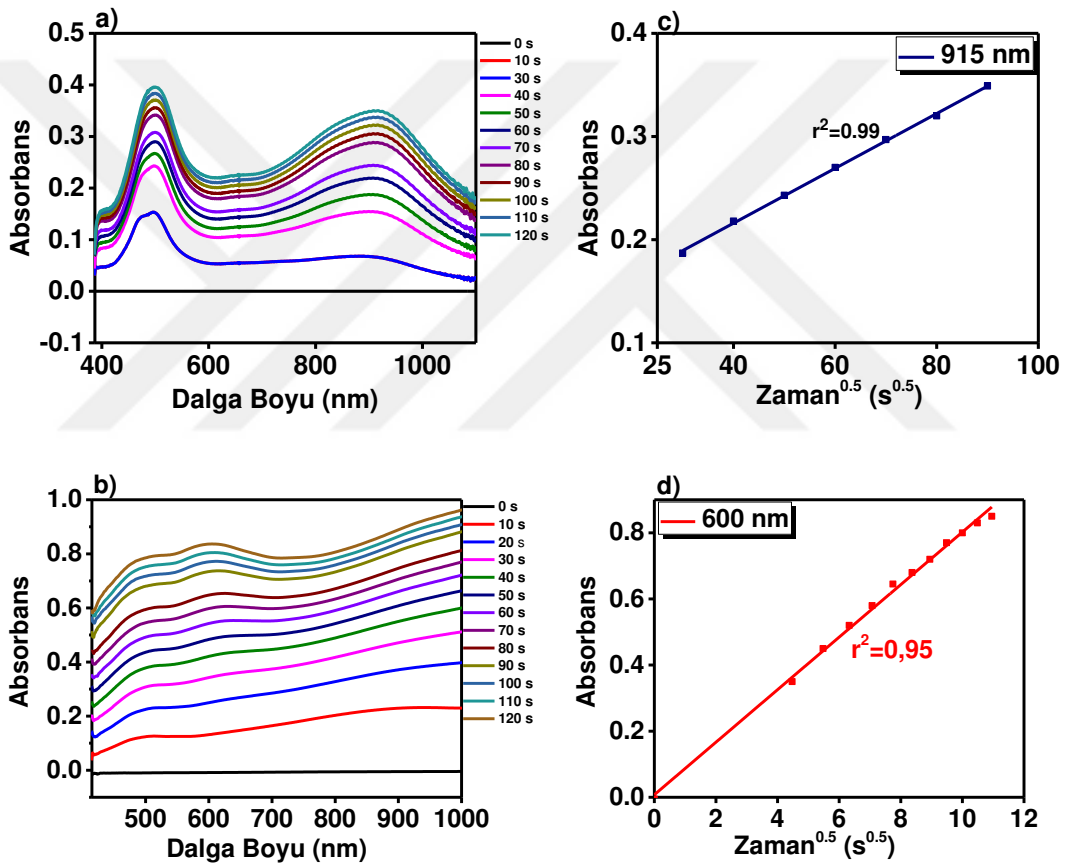


Şekil 4. 51: LiClO₄/ACN/BFEE içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen a) P(DABTP), b) P(2)'e ait spektroeletrokimya grafikleri

Tablo 4. 19: CIE standartlarına göre P(DABTP) ve b) P(2)'nin renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(DABTP)	-0,3	29	24	10
	0,5	43	-6	23
	0,9	45	-19	-4
	1,5	49	-13	-19
P(2)	-1,5	46	13	4
	-0,5	53	7	20
	0,5	63	-10	29
	1,0	68	-14	-10
	1,5	53	-5	26

Bunun yanında, polimerizasyonda kullanılan potansiyometrik yöntemle, spektroeletrokimyasal yöntem birleştirilerek oluşan polimerlerin elektrokromik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, ayrı ayrı 10^{-2} M DABTP ve P(2) içeren içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından DABTP için 1,5 V, P(2) için 1,5 V potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 110 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorbans değışikliğı kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafikler Şekil 4. 52’de gösterilmektedir.

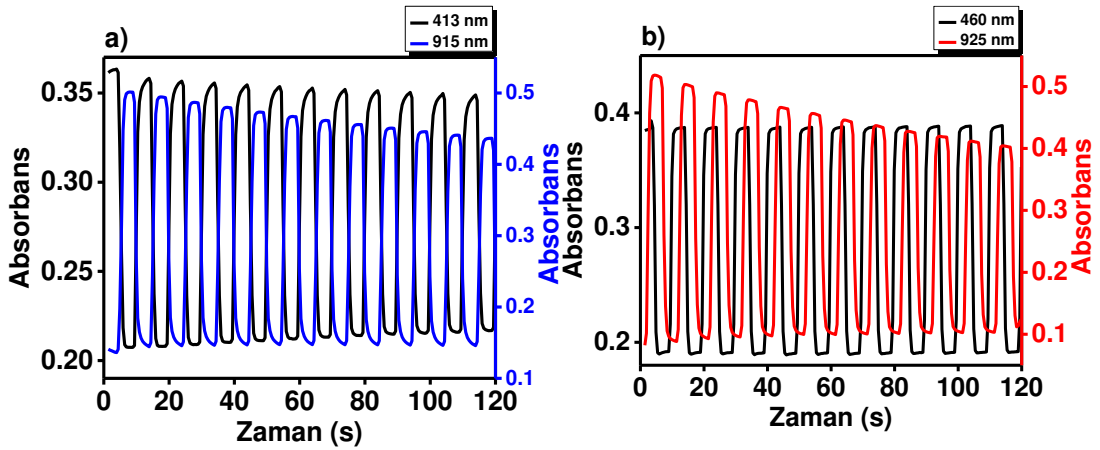


Şekil 4. 52: a) P(DABTP), b) P(2)’ye ait UV görünür bölge spektrumları, c) P(DABTP), d) P(2)’ye ait farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiğı

Çalışmanın sonucuna göre, P(DABTP) için 120 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (915 nm) absorbansın 30. saniyeden itibaren zamanla (Şekil 4. 52.c) zamanın kareköküyle doğrusal olarak değışmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. P(2) için ise 120 saniye boyunca belirlenen dalga boyunda (600 nm) absorbansın zamanın karekökü ile (Şekil

4. 52.d) lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında kopolimerleşmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, zamanla P(2) kopolimerinin, homopolimer P(DABTP)'ya göre çok daha iyi elektrot yüzeyine kaplandığı, zamana bağlı artış gösteren absorbands değerlerinden açıkça görülmektedir.

Bunlara ek olarak, spektroelektrokimya çalışmalarından elde edilen veriler sonucu, kinetik çalışmalar yapılmıştır. Buna göre spektroelektrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbands farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında homopolimer ve kopolimer için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,5 V'ta P(DABTP), 1,5 V'ta P(2) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(DABTP) ve P(2) için 415 ve 915 nm'de 0,1 V ile 1,6 V 10'ar saniye aralıklarla, 460 ve 925 nm'de -1,5 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (Şekil 4. 53). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 915 nm'de P(DABTP)'ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 42%, 2,0 s olarak, 925 nm'de P(2)'e ait optik kontrast ve tepki verme süresi sırasıyla 52%, 1,5 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 53: 0,1 M LiClO₄/ACN/BFEE destek elektrolit çözücü sisteminde, 413 ve 915 nm'de a) P(DABTP)'ye ait, 460 ve 925 nm'de b) P(2)'ye Absorbans-Zaman grafikleri

Bunun yanında elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi hesaplanmıştır. **Tablo 4. 20**'de homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 20: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	T_{renkli} % ; $T_{renksiz}$ %	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(DABTP)	915 nm	1,7805	98,64 ; 29,04	0,531	298,23
P(3)	925 nm	2,5867	97,14 ; 17,76	0,737	284,91

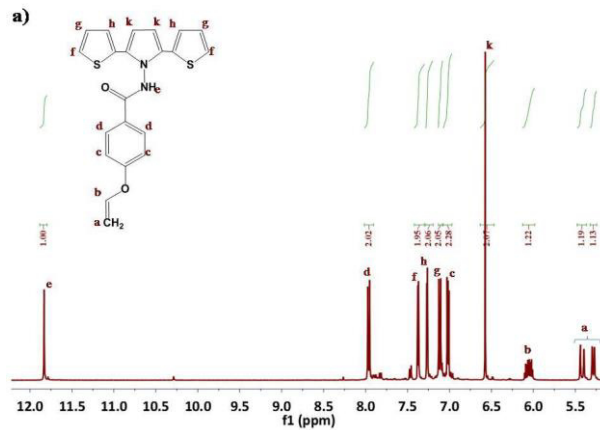
4.7 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi)benzamid'e (TPVB) Monomerinin Karakterizasyonu

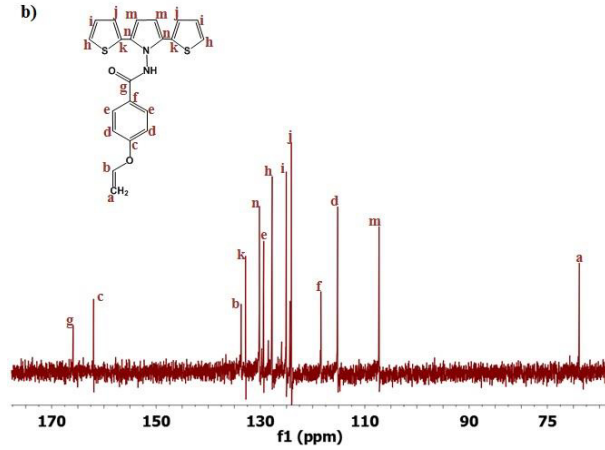
4.7.1 TPVB'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(viniloksi) benzamid monomerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile doğrulanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. **Şekil 4. 54'** de TPVB'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları gösterilmiştir.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, in DMSO-d₆) 11,82 δ (s; 1H, -NH-), 7,96δ (d; 2Hd), 7,37δ (d; 2Hf), 7,26δ (d; 2Hh), 7,12δ (t; 2Hg), 7,01δ (d; 2Hc), 6,57δ (s; 2Hk), 6,05δ (br s; 1H b), 5,35δ (2Ha).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO) δ 165,91 (s), 161,98 (s), 133,68 (s), 132,82 (d, J = 3,0 Hz), 130,17 (s), 129,37 (s), 127,76 (s), 124,94 (s), 123,71 (d, J = 3,1 Hz), 118,38 (s), 115,21 (s), 107,25 (s), 68.89 (s).





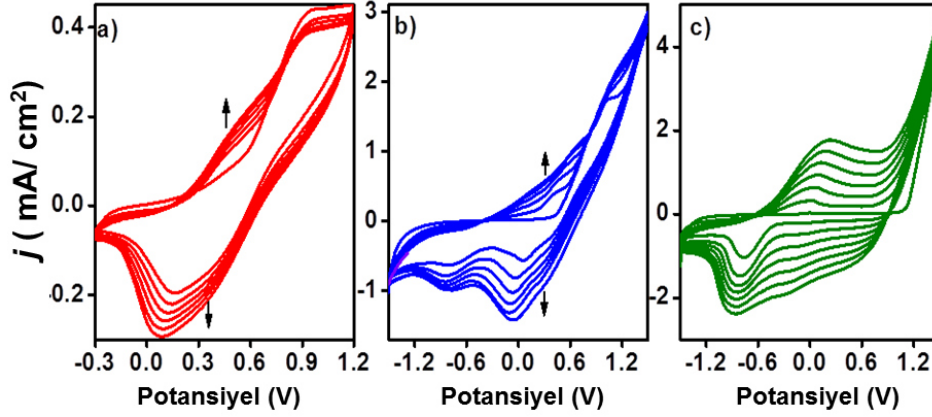
Şekil 4. 54: TPVB'e ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu

4.7.2 TPVB ve TPVB-ko-EDOT'a ait Elektrokimyasal Özellikler

Elektrokimyasal polimerizasyon sürecinde P(TPVB)'ye ait dönüşümlü voltametri grafiği Şekil 4. 55.a'da gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları için, ayrı ayrı 10^{-2} M TPVB, 10^{-2} M EDOT ve 0,1 M TBP₆/DCM içeren çalışma hücresi içerisinde çalışma gerçekleştirilmiştir. Grafikler ayrı ayrı incelendiğinde, çözelti ortamında varolan TPVB monomerin oksidasyonun 0,55V'ta olduğu gözlenmektedir. Devam eden tarama incelendiğinde, oluşan polimere ait oksidasyon pikinin 0,48 V'ta, redüksiyon pikinin 0,18 V'ta olduğu gözlenmiştir. Potansiyel tarama boyunca polimere ait 0,5 V'ta gözlenen oksidasyon ve 0,18 V'ta gözlenen redüksiyon pik akım değerlerinin artması elektrot yüzeyinde polimerleşmenin olduğunun kanıtıdır.

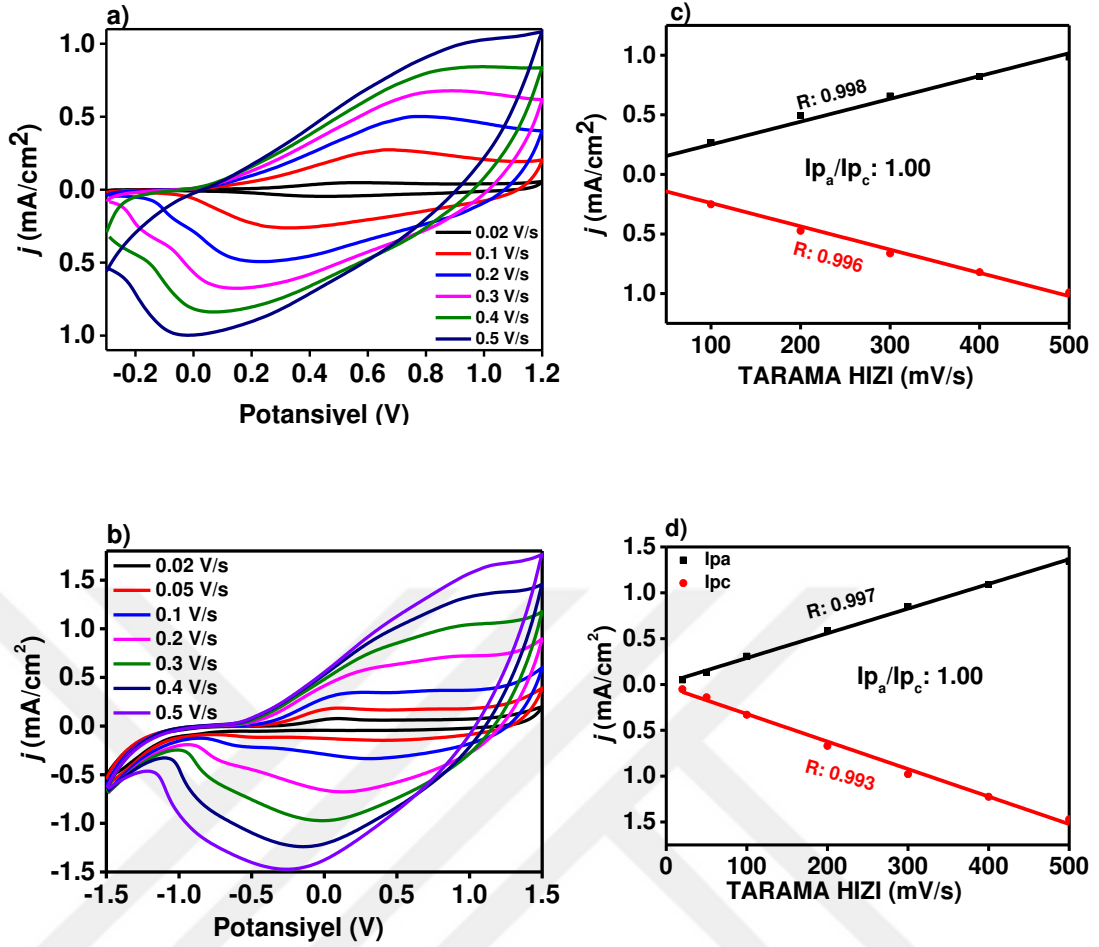
Kopolimere ait dönüşümlü voltametri grafiği incelendiğinde, pik akım değerlerinin döngü sayısı ile artması kopolimerleşmenin çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4. 55.b). Bunun yanında, TPVB-ko-EDOT'a grafik incelendiğinde oksidasyon ve redüksiyon potansiyel değerlerinin TPVB ve EDOT'tan farklı olması da kopolimerleşmenin gerçekleştiğini doğrulamaktadır. TPVB'ye ait çözelti ortamında varolan monomer TPVB'nin yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,45 V'ta gözlenirken, kopolimerin ve EDOT'un sırasıyla onset potansiyeli değerlerinin 0,5 ile 1,2 V aralığında olduğu belirlenmiş, kopolimerde gözlenen bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyellerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı

olabileceği belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, homopolimerleşmenin ve kopolimerleşmenin gerçekleştiği döngülü voltamogramlar yardımıyla aydınlatılmıştır.



Şekil 4. 55: DCM/ 0,1 M TBP₆ içerisinde a) P(TPVB), b) P(TPVB-ko-EDOT), c) PEDOT'a ait dönüşümlü voltamogramlar

Bunun yanında, P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için monomer içermeyen sadece destek elektrolit ve çözücü sisteminde, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Bunun için öncelikle 10^{-2} M TPVB; 10^{-2} M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V'ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında monomersiz ortamda 0,02-0,5 V/s tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışılmıştır (Şekil 4. 56). Alınan dönüşümlü voltametri grafiğinde her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 56.c, d). Buna göre tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

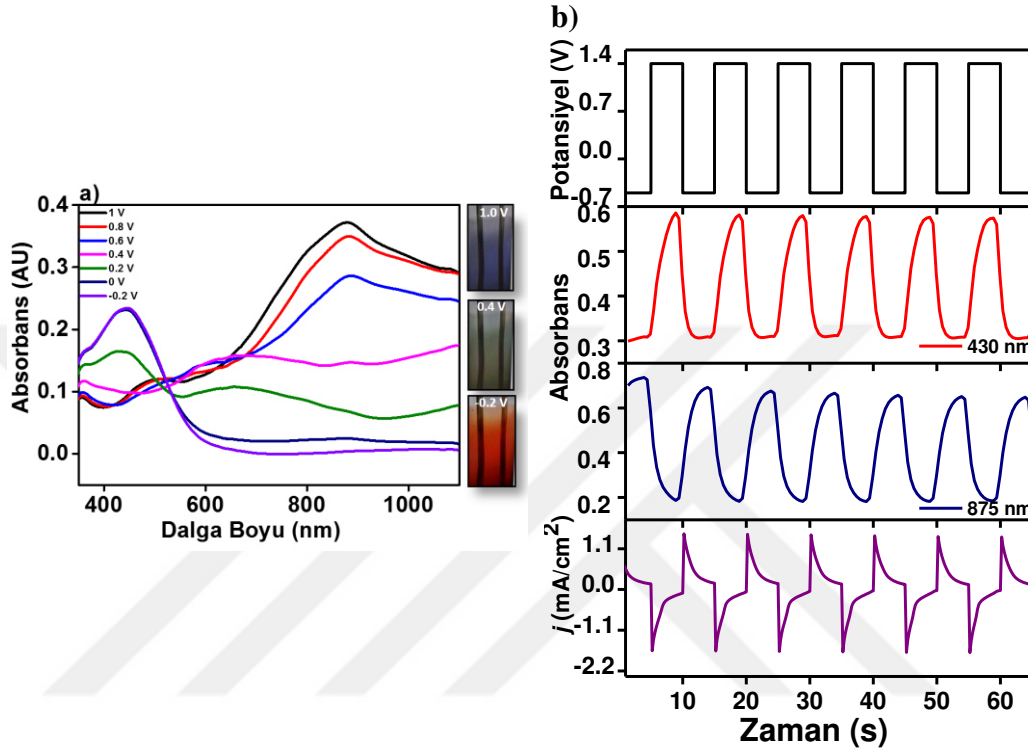


Şekil 4. 56: a) Değişen tarama hızlarında 0,1 M TBP6/DCM içerisinde a)P(TPVB) ve b) P(TPVB-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramı, Anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği c) P(TPVB) ve d) P(TPVB-ko-EDOT)

4.7.3 P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT) ve 'e ait Elektrokromik Özellikler

Şekil 4. 57.a'da P(TPVB)'ye ait spektroeletrokimya grafiği görülmektedir. Bu çalışma için, öncelikle P(TPVB) 1,2 V'ta 1 dakika boyunca İTO yüzeyine kaplanmış ve monomer içermeyen, sadece destek elektrolit ve çözücü içeren ortamda, -0,2 V ile 1,0 V arasında spektrumlar alınmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, nötral halde P(TPVB)'ye ait π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu 430 nm olarak belirlenmiştir. Bu dalga boyuna ait optik band boşluğu 1,99 eV olarak hesaplanmıştır. Spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen veriler sonucu, kinetik çalışmalar yapılmıştır. Buna göre spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,2 V'ta P(TPVB) İTO yüzeyine kaplanıp,

monomer içermeyen ortamda, 430 ve 875 nm’de -0,2 V ile 1,0 V 5’er saniye aralıklarla uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (Şekil 4. 57.b). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 430 nm ve 875 nm’ de P(TPVB)’ ye ait optik kontrast ve tepki verme süresi 23%, 42% ve 2,5 s, 2,5 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 57: a) Farklı potansiyellerde P(TPVB)’ye ait spektrum, b) P(TPVB) filminin 0,05M TBP₆/DCM varlığında, Potansiyel–Zaman, Absorbans–Zaman, Akım yoğunluğu–Zaman grafikleri

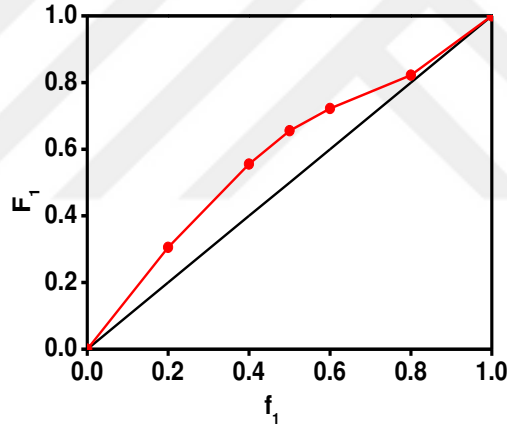
P(TPVB-ko-EDOT)’ a ait spektroeletrokimya çalışmaları daha önce de bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. 10^{-2} M TPVB; 10^{-2} M EDOT içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V’ta 30 saniye boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında monomersiz ortamda 0,25 V/s tarama hızında, uygulanan potansiyel değişikliğine karşılık değişen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir.

Bileşimde varolan monomerlerin oranının değişmesiyle, kopolimere ait π - π^* geçişlerinin değişmesi, kopolimer kompozisyonu hakkında bilgi sağladığından farklı monomer oranları hazırlanarak (Tablo 4. 21), kopolimer bileşimi π - π^* geçişleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri karşılaştırarak en uygun monomer oranı çalışmıştır.

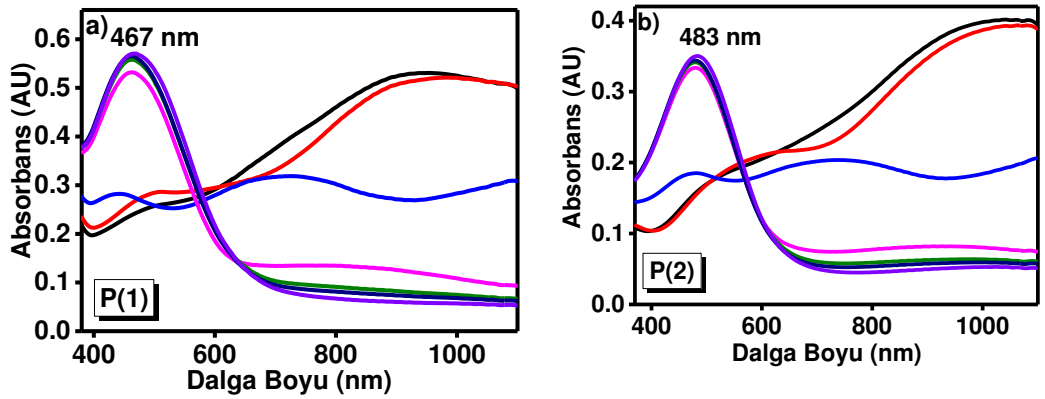
Bu amaçla, stok çözeltileri 10^{-2} M TPVB; 10^{-2} M EDOT olan monomerlerden değişen oranlarda alınıp, 0,1 M TBP₆/DCM içeren çalışma hücresi içerisinde 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp, monomer içermeyen 0,1 M TBP₆/DCM içerisinde spektroelektrokimya çalışmaları tamamlanmıştır (Şekil 4. 59).

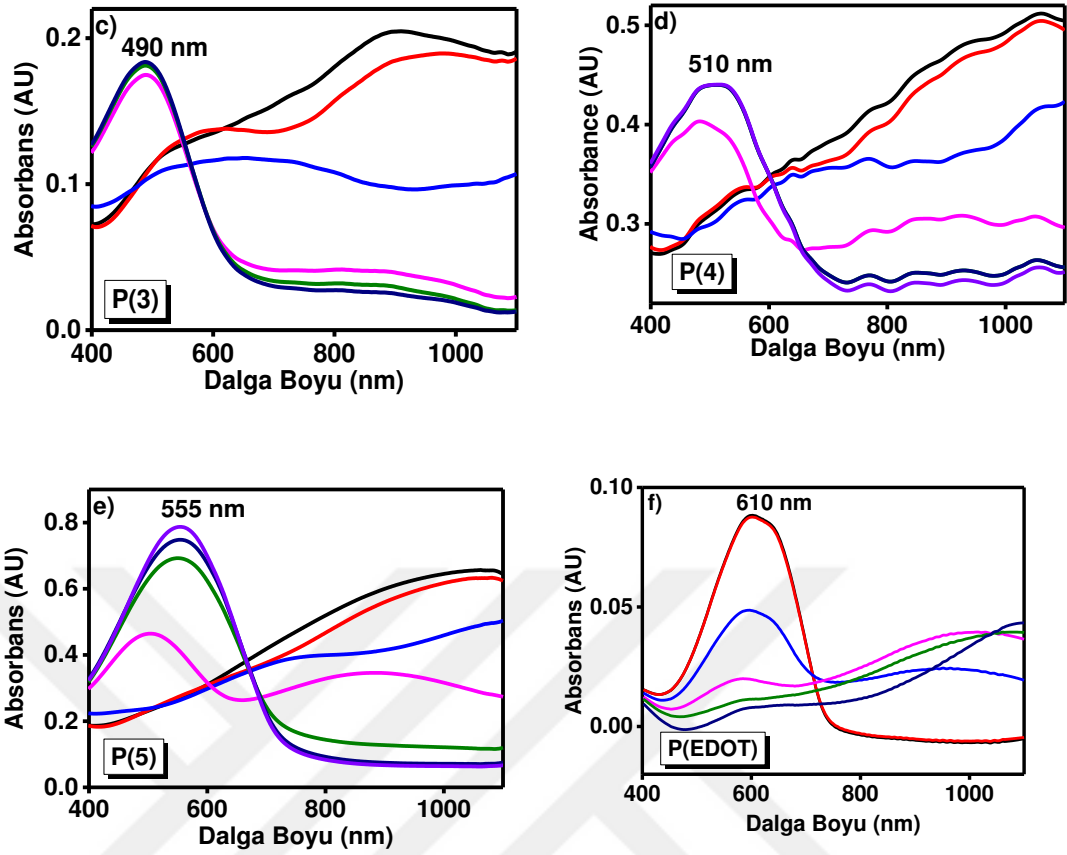
Tablo 4. 21: Değişen monomer besleme oranına bağlı $\lambda_{\max}$ ve E_g değerleri

Çözelti	f_2	f_1	F_2	F_1	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_g (eV)
P(TPVB)	1	0	1	0	430	1,99
P(1)	0,8	0,2	0,82	0,18	470	1,93
P(2)	0,6	0,4	0,72	0,28	483	1,89
P(3)	0,5	0,5	0,66	0,34	508	1,78
P(4)	0,4	0,6	0,56	0,46	510	1,64
P(5)	0,2	0,8	0,31	0,69	555	1,62
P(EDOT)	0	1	0	1	610	1,60



Şekil 4. 58: TPVB'nin EDOT ile kopolimerizasyonu için f_1 monomer besleme oranına karşı, F_1 kopolimer bileşimi grafiği





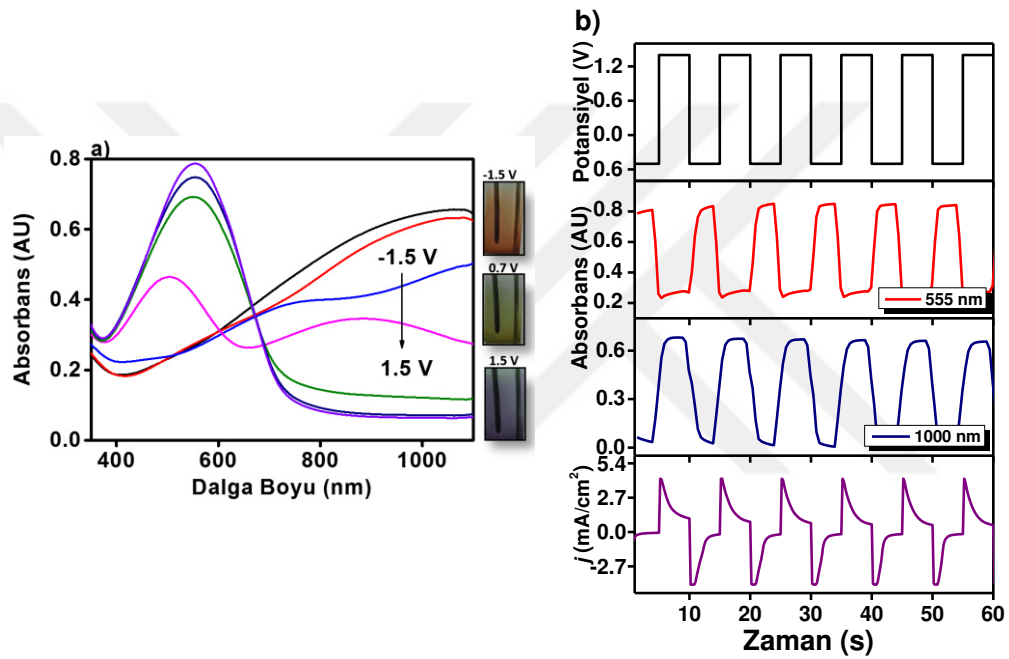
Şekil 4. 59: a)P(1), b)P(2), c)P(3), d)P(4), e)P(5), f) P(EDOT)'a ait spektroeletrokimya grafikleri

Yapılan çalışma sonucu, artan EDOT derişimine bağı olarak, kopolimerin bant boşluğunun düştüğü gözlemlenmiş ve en uygun bileşimin P(5) kopolimerinde olduğu belirlenmiş ve buna bağı olarak kinetik çalışmalar bu oran kullanılarak çalışılmıştır.

Şekil 4. 60.a 'da P(TPVB-ko-EDOT) kopolimerine ait spektroeletrokimya grafiğı bulunmaktadır. Yapılan çalışma sonucu kopolimere ait π - π^* geçişı 555 nm olarak bulunmuş olup, bu dalga boyuna ait bant boşluğu 1,62 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında optik bant boşluğu kullanılarak kopolimere ait HOMO ve LUMO değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, P(TPVB-ko-EDOT) kopolimerine ait HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -4,07, -2,29 eV olarak hesaplanmıştır.

Spektroeletrokimya grafiğinden belirlenen dalga boyu ve uygulanan potansiyel aralığında kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bunun için, P(5) kopolimerine ait derişimlerde monomerler çalışma hücresine konularak 1,5 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kopolimerleştirme gerçekleştirilmiş ve sonrasında monomer

içermeyen 0,1 M TBP₆/DCM içerisinde kinetik çalışma yapılmıştır. 555 ve 1000 nm’de -1,5 ve 1,5 V potansiyel 5’er saniye uygulanıp optik kontrast ve tepki süresi hesaplanmıştır (Şekil 4. 60.b). Buna göre, nötral halde yükseltgen hale geçerken ki tepki süresi 555 nm için 1,5 s ve 1000 nm için 2,0 saniye olarak belirlenmiştir. Bunun yanında 550 ve 1000 nm için, uygulanan potansiyel farklılığının sebep olduğu absorbans farklılığından optik kontrast (% ΔT) 44 ve 75 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel farklılığına göre P(TPVB-ko-EDOT) kopolimerinin 1,5 V’ta mavi, 0,7 V’ta yeşilimsi ve -1,5 V’ta kırmızımsı renkte olduğu belirlenmiştir.



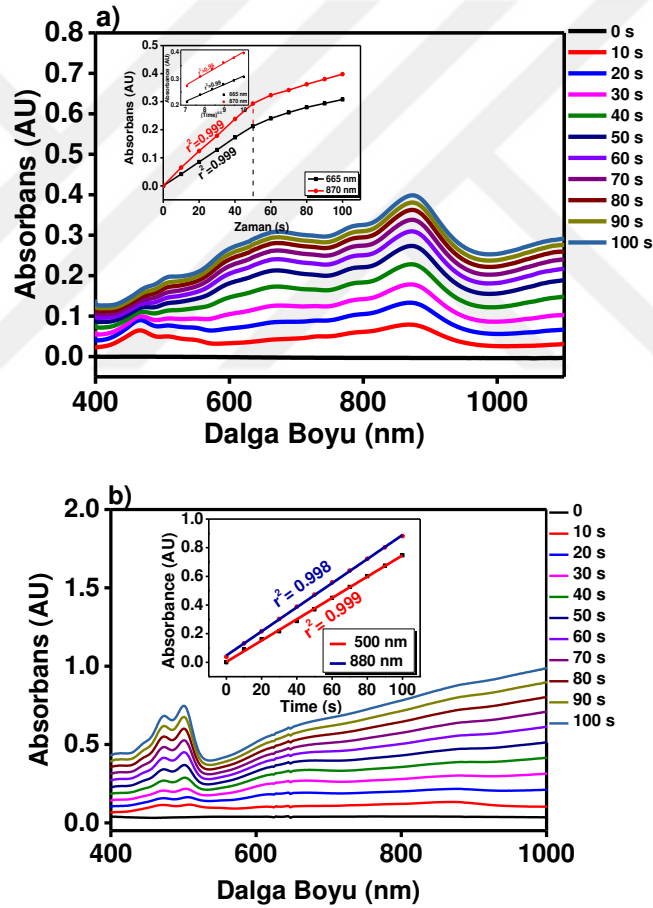
Şekil 4. 60: a) P(TPVB-ko-EDOT) kopolimerine ait spektroelektrokimya grafiği, b) 555 ve 1000 nm’de uygulanan potansiyele bağlı izlenen absorbans değişikliği grafikleri

Bunun yanında elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) aşağıda karşılaştırmalı olarak hesaplanmıştır. **Tablo 4. 22**’de homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 22: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	$T_{\text{renkli}} \%$; $T_{\text{renksiz}} \%$	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(TPVB)	915 nm	1,9602	94,02 ; 24,72	0,580	295,88
P(5)	1000 nm	2,8694	98,82 ; 1,467	1,828	637,06

Bu çalışmaların yanında, polimerizasyonda kullanılan potansiyometrik yöntemle, spektroeletrokimyasal yöntem birleştirilerek oluşan P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT) polimerlerinin elektrokromik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, 1 mM TPVB ve 0,05 M TBP₆/DCM içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır. Eş zamanlı çalışılan potansiyometri cihazından P(TPVB) ve P(TPVB-ko-EDOT) için sırasıyla 1,2 ve 1,5 V potansiyel uygulanarak, iki cihaz eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 100 saniye boyunca 10 saniye aralıklarla polimerlerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorbans değişikliği kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafik Şekil 4. 61'da gösterilmektedir.



Şekil 4. 61: a) P(TPVB) ve b) P(TPVB-ko-EDOT)'a ait UV görünür bölge spektrumu, b) Farklı dalga boylarında gözlenen Zaman- Absorbans grafiği (İç grafik, farklı dalga boylarında zamanın karekökü ile absorbans değişikliği grafiği (50-100 s arası))

Çalışmanın sonucuna göre, P(TPVB) için ilk 50 saniye boyunca belirlenen dalga boylarında absorbansın zamanla lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. 50-100 s aralığında

absorbansın zamanın karekökü ile değişmesi bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

P(TPVB-ko-EDOT) için ise, 100 saniye boyunca belirlenen dalga boylarında absorbansın zamanla lineer olarak değişmesi, bu zaman aralığında polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

4.7.4 Tasarlanan Elektrokromik Cihaz'ın (P(TPVB)/P(EDOT)) Spektroelektrokimyası

Elektrokromik cihaz için, katodik olarak renklenme sağlamak EDOT ve anodik olarak renklenme sağlamak için TPVB kullanılmıştır. Her bir monomerin İTO yüzeyinde polimerleştirilmesi gerçekleştirilip, jel elektrolit kullanılarak sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz hazırlanmıştır.

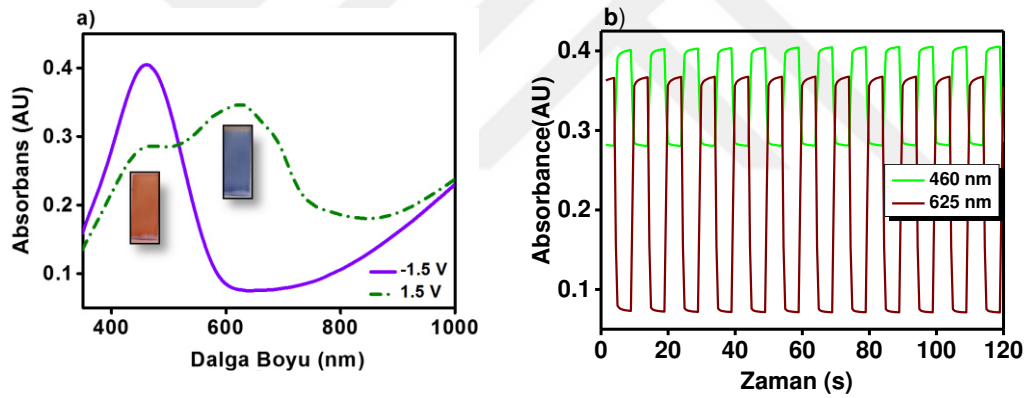
Polimerleştirme için ayrı ayrı, 1mM EDOT çalışma hücrelerine konularak 0,05 M TBP₆/DCM varlığında 1,5 V'ta 60 s boyunca, 1mM TPVB, 0,05 M TBP₆/DCM varlığında 1,2 V'ta 60 s boyunca İTO yüzeylerine kaplanmıştır. Kapanmış yüzeyler birbirine üzerine gelecek şekilde araya jel elektrolit konularak elektrokromik cihazlar kurulmuştur.

Elektrokromik cihazın çalışma prensibi gereği, bir yüzeyin yükseltgenirken diğer yüzeyin arada bulunan jel elektrolit yardımıyla elektronları alması ile indirgenmesi sonucu elektrokromik cihaz farklı renklere sahip olmaktadır. P(EDOT) yükseltgendiği halde şeffaf, indirgendiği halde mavi renktedir. P(TPVB) ise yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde kırmızımsı renktedir. Buna göre P(EDOT)'un yükseltgenme sürecinde P(TPVB) indirgeneceği için kırmızımsı renk cihaz gözlenecek, tam tersi P(EDOT)'un indirgenme sürecinde P(TPVB) yükseltgeneceği için mavi renk gözlenecektir.

Kurulan elektrokromik cihaza ait spektrokromik grafiği Şekil 4. 62'de verilmiştir. Buna göre, uygulanan -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında P(EDOT)'un indirgendiği potansiyelde P(TPVB) yükseltgenerek P(EDOT)'tan kaynaklanan gözlenen mavi rengin sebep olduğu $\pi-\pi^*$ geçişi 625 nm'de gözlenmiştir. Uygulanan

potansiyelin artışıyla, P(EDOT)'un yükseltgenmesi sonucu sahip olacağı şeffaf renk, ve P(TPVB)'nin indirgenmesiyle sahip olacağı kırmızımsı renk sonucu, $\pi-\pi^*$ geçişi 460 nm'de gözlenmiştir.

Elektrokromik cihaz için spektroeletrokimya çalışması sonucu belirlenmiş olan dalga boyları 460 ve 625 nm'de -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında polimerin tepki süresi ve optik kontrastı hesaplanmıştır. Bunun için, -1,5 ile 1,5 V, 5'er saniye uygulanarak kinetik çalışma yapılmıştır (Şekil 4. 62). Buna göre kurulan elektrokromik cihaz için, optik kontrast ve tepki süresi sırasıyla 460 ve 625 nm için, %13, 43 ve 1,0, 1,5 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 62: a) Uygulanan -1,5 ile 1,5 V arasında elektrokromik cihaza ait spektroeletrokimyagrafiği, b) 460 ve 625 nm için absorbans- zaman grafiğine bağlı elektrokromik tepki süresi

4.8 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi) benzamid'e (TPDOB) Monomerinin Karakterizasyonu

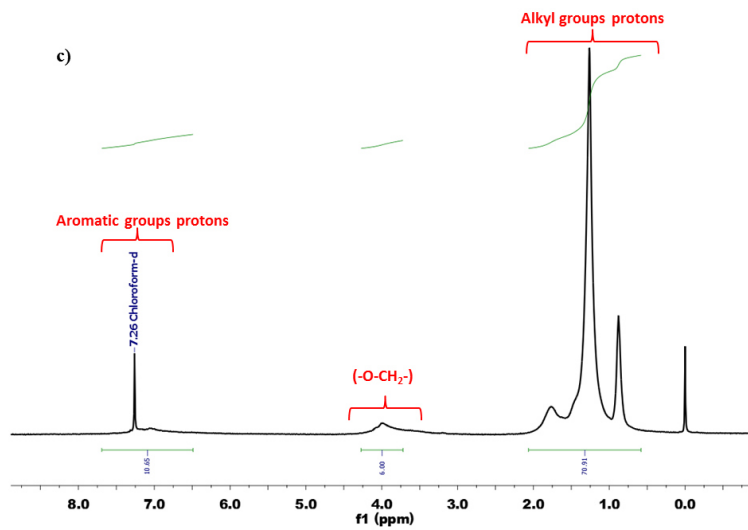
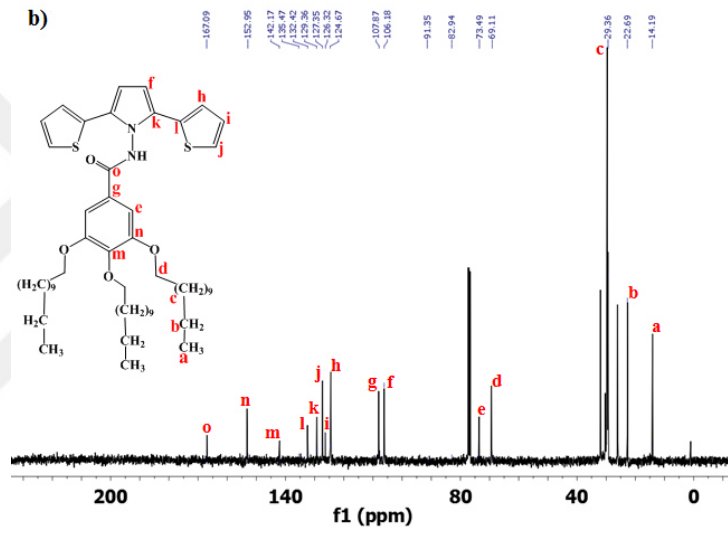
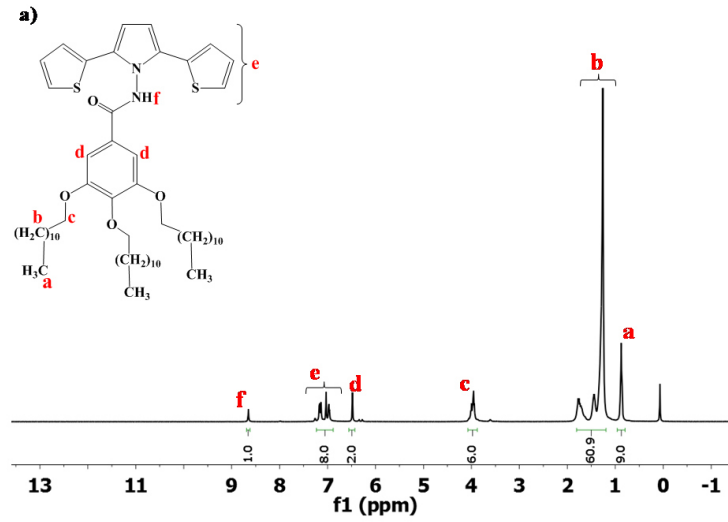
4.8.1 TPDOB'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-3,4,5-tris(dodesiloksi)benzamid monomerinin yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile doğrulanmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki **Şekil 4. 63'** de TPDOP ve P(TPDOB)'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları gösterilmiştir.

^1H NMR (400 MHz, CHCl_3) δ 8,65 (s; 1Hf, -NH-), 7,08 (m; 8He), 6,48 (s; 2Hd), 3,97(m; 6Hc), 1,26 (m; 60Hb), 0,89 (s; 9Ha).

^{13}C NMR (101 MHz, CHCl_3) δ 167,09, 152,95, 142,17, 135,47, 132,42, 129,36, 127,35, 126,32, 124,67, 107,87, 106,18, 91,35, 82,94, 73,49, 69,11, 29,36, 22,69, 14,19.

Bunun yanında P(TPDOB) organik çözücülerde çözünebilir bir polimer olduğundan yapısı ^1H -NMR karakterize edilmiştir.

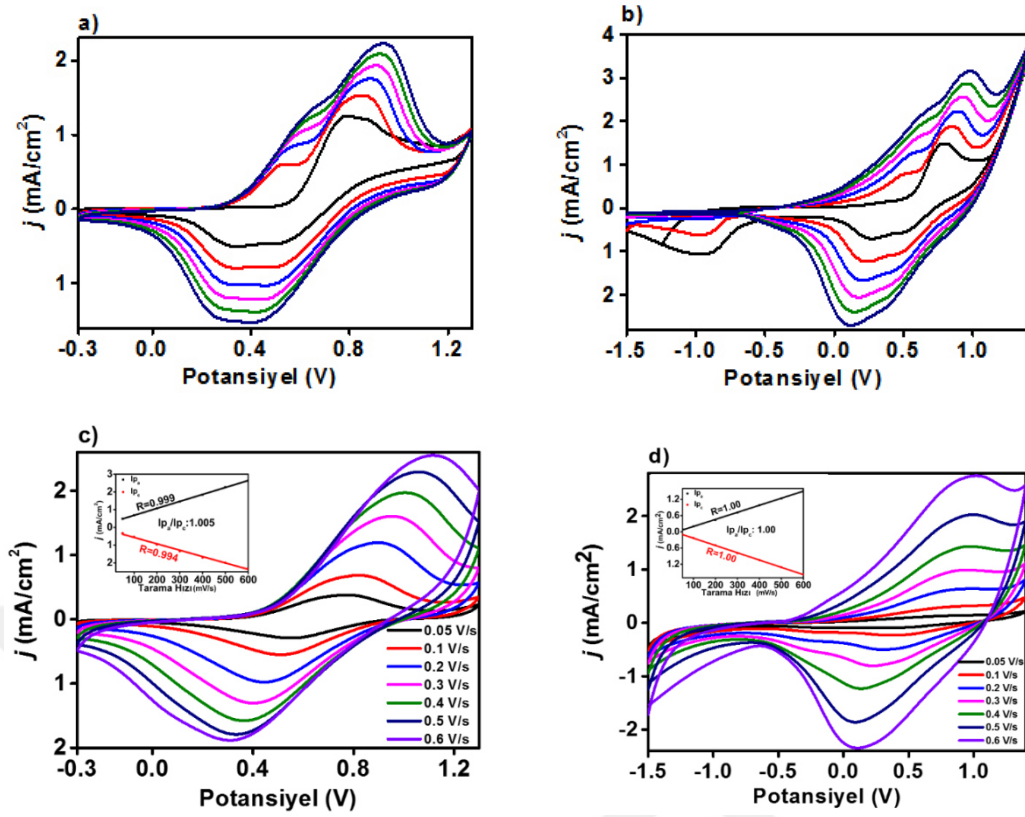


Şekil 4. 63: TPDOP'a ait a) ^1H -NMR spektrumu, b) ^{13}C -NMR spektrumu ve c) P(TPDOP)'a ait ^1H -NMR spektrumu

4.8.2 P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokimyasal ve Elektrokromik Çalışmalar

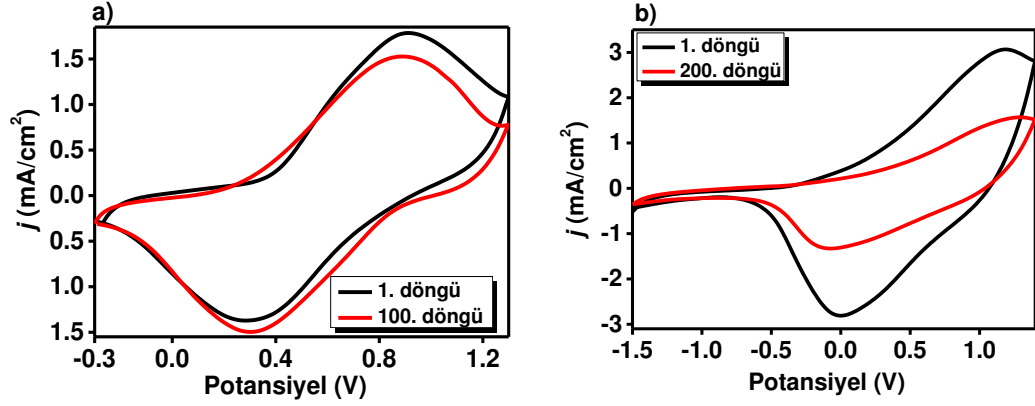
Şekil 4. 64. a ve b'de P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Grafikler incelendiğinde, TPDOP'a ait çözelti ortamında varolan monomer TPDOP'ın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) 0,53 V'ta gözlenirken, kopolimerin onset potansiyeli değerinin 0,57 V olduğu belirlenmiş, bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyelerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için monomer içermeyen sadece destek elektrolit ve çözücü sisteminde, farklı tarama hızlarında P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltametri çalışılmıştır. Bunun için öncelikle TPDOP ve TPDOP-ko-EDOT sırasıyla 1,2 V ve 1,5 V'ta 1 dakika boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında monomer free ortamda 0,05-0,6 V/s tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışılmıştır (Şekil 4. 64.c ve d). Alınan dönüşümlü voltametri grafiğinde her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 64.c ve d iç grafik). Buna göre tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin difizyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'un HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,32, -2,31 eV, ve -4,42, -2,76 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 64: a) P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramlar, ve c) P(TPDOB) ve d) P(TPDOB-ko-EDOT)' un 0,05 M LiClO₄/ACN içeren çözelti içerisindeki redoks davranışları

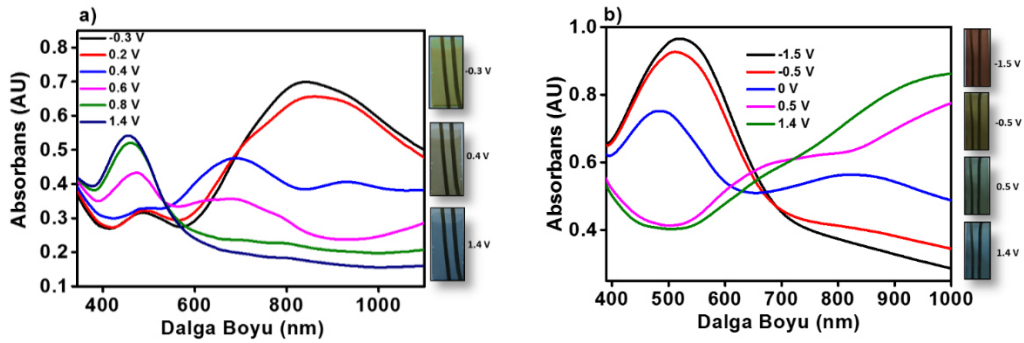
Bu çalışmaların yanında, P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT)'un redoks stabilitesini araştırmak için ITO yüzeyine kaplanan homopolimer ve kopolimerin sırasıyla stabilitesi araştırılmıştır. Bunun için kaplanan homopolimer ve kopolimerin sırasıyla, -0,3 ve 1,3 V, -1,5 ve 1,4 V aralığında 500 mV/s tarama hızıyla 100 döngü olacak şekilde dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır (Şekil 4. 65). Yapılan çalışma sonucuna göre, 200 döngü sonrasında P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT) için sırasıyla %2 ve %50'lik bir alan kaybı olduğu hesaplanmış ve homopolimerin kopolimere kıyasla çok daha iyi bir stabiliteye sahip olduğu belirlenmiştir.

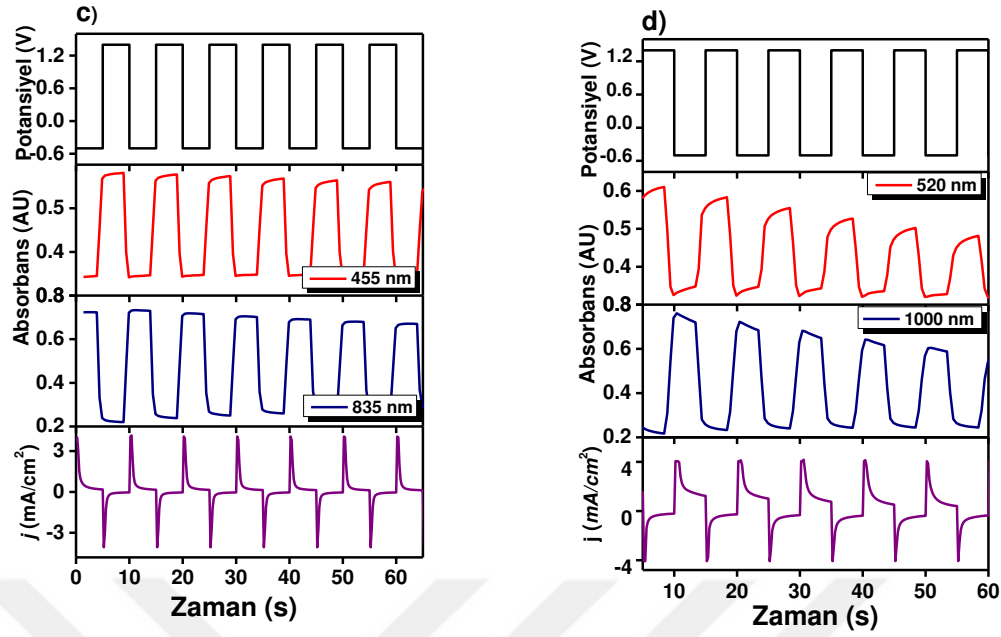


Şekil 4. 65: 0,05 M LiClO₄/ACN içerisinde a) P(TPDOB) and b) P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar

4.8.3 P(TPDOP) ve P(TPDOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokromik Çalışmalar

Şekil 4. 66'da P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT)'un -0,3 ve 1,3 V, -1,5 ve 1,4 V aralığında monomer içermeyen 0,05 M LiClO₄/ACN içerisinde, farklı potansiyeller uygulanarak spektroeletrokimya çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucuna göre P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT) için π - π^* geçişleri sırasıyla, 455 ve 520 nm olarak bulunmuştur. Bunun yanında P(TPDOB)'nin yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde ise yeşil renge sahip olduğu, P(TPDOB-ko-EDOT)'un yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde ise kırmızımsı mor renge sahip olduğu ise belirlenmiştir. Spektroeletrokimyasal çalışmaların sonucuna göre ve elde edilen verilere göre, kinetik çalışmalarda yapılmıştır. Homopolimer ve kopolimere ait elektrokromik ve optik özellikler **Tablo 4. 23'**de özetlenmiştir.





Şekil 4. 66: a) P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait spektroeletrokimyasal özellikler, c) -0,3 and +1,4 V arasında P(TPDOB)'a ve d) -1,5 and +1,4 V arasında P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait kinetik özellikler

Tablo 4. 23: P(TPDOB) ve P(TPDOB-ko-EDOT)'a ait elektrokimyasal ve optik özellikler

Polimer	Başlangıç Potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO ^a (eV)	Stabilite	λ_{max} (nm)	$\Delta T\%$	Tepki Zamanı (s)	Eg (eV)
P(TPDOB)	0,34	-4,32	-2,31	%99	455 835	22 (455 nm) 47 (835 nm)	1,0	2,01
P(TPDOB-ko-EDOT)	0,1	-4,42	-2,76	%50	520 1000	28(520 nm) 40(1000 nm)	1,5	1,66

Bunun yanında, elektrokromik polimerlerin kolorimetrik ölçümleri yapılmıştır. CIE yöntemi kullanılarak elde edilen homopolimerin ve kopolimerin sahip olduğu renk ölçümleri yapılmış ve **Tablo 4. 25**'de özetlenmiştir. Aynı zamanda, elektrokromik özelliklere sahip polimerler elde edildiğinden dolayı, bu polimerlerin renklenme verimi (CE) hesaplanmıştır. **Tablo 4. 24**'de homopolimer ve kopolimere ait CE değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 24: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	$T_{\text{renkli}}\%$; $T_{\text{renksiz}}\%$	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(TPDOB)	835 nm	1,6699	97,68; 34,21	0,455	272,47
P(TPDOB-ko-EDOT)	1000 nm	1,9495	94,92 ; 31,59	0,477	245,09

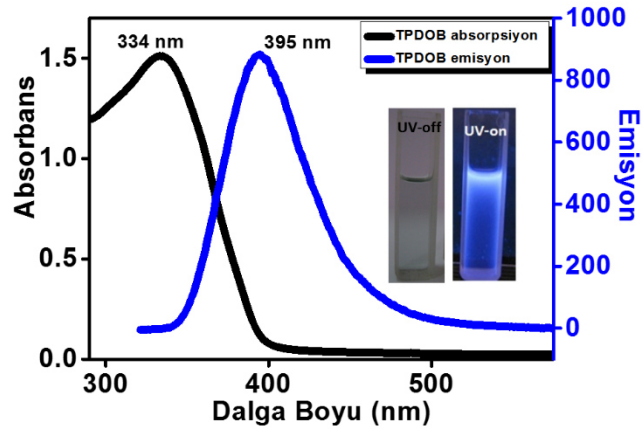
Tablo 4. 25: CIE standartlarına göre P(TPDOB) ve b) P(TPDOB-ko-EDOT)'un renk ölçümleri

Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(TPDOB)	-0,3	66	-18	43
	0,4	53	-6	15
	1,4	58	-11	-14
P(TPDOB-ko-EDOT)	-1,5	39	14	17
	-0,5	44	-4	29
	0,5	45	-14	5
	-1,4	38	-10	-13

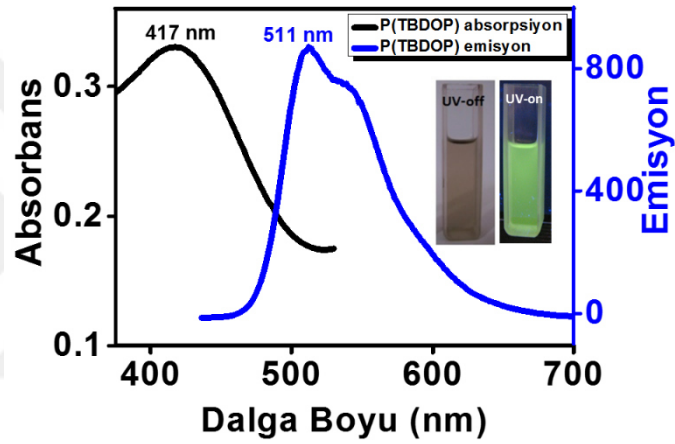
4.8.4 P(TPDOB)'un Floresans Özelliği

Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sırasında elde edilen polimerin çözünebilir olduğunu sonucuna varılmış ve buna bağlı olarak floresans ölçümlerde çalışılmıştır. Bu sebeple hem monomerin hem de polimerinin floresans ölçümleri yapılmıştır. Öncelikle 10⁻² M TPDOB monomeri kloroform içerisinde çözülerek, hem spektrofotometrik hem de florometrik ölçümleri yapılmıştır (**Şekil 4. 67**).

Sonrasında elektrokimyasal olarak elde edilen TPDOB polimeri kloroform içerisinde çözülerek spektrofotometrik ve florometrik ölçümleri yapılmıştır (**Şekil 4. 68**). Yapılan çalışma sonucuna göre monomerin 312 nm'de uyarılmasına karşılık olarak 392 nm'de bir emisyonu sahip olduğu, P(TPDOB)'un ise 426 nm'deki uyarılmasına karşılık 511 nm'de bir emisyonu sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 67: TPDOB monomerinin CHCl_3 içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 4. 68: P(TPDOB) polimerinin CHCl_3 içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları

4.9 N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4-(dodesiloksi) benzamid'e (DOB) Monomerinin Karakterizasyonu

4.9.1 DOB'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

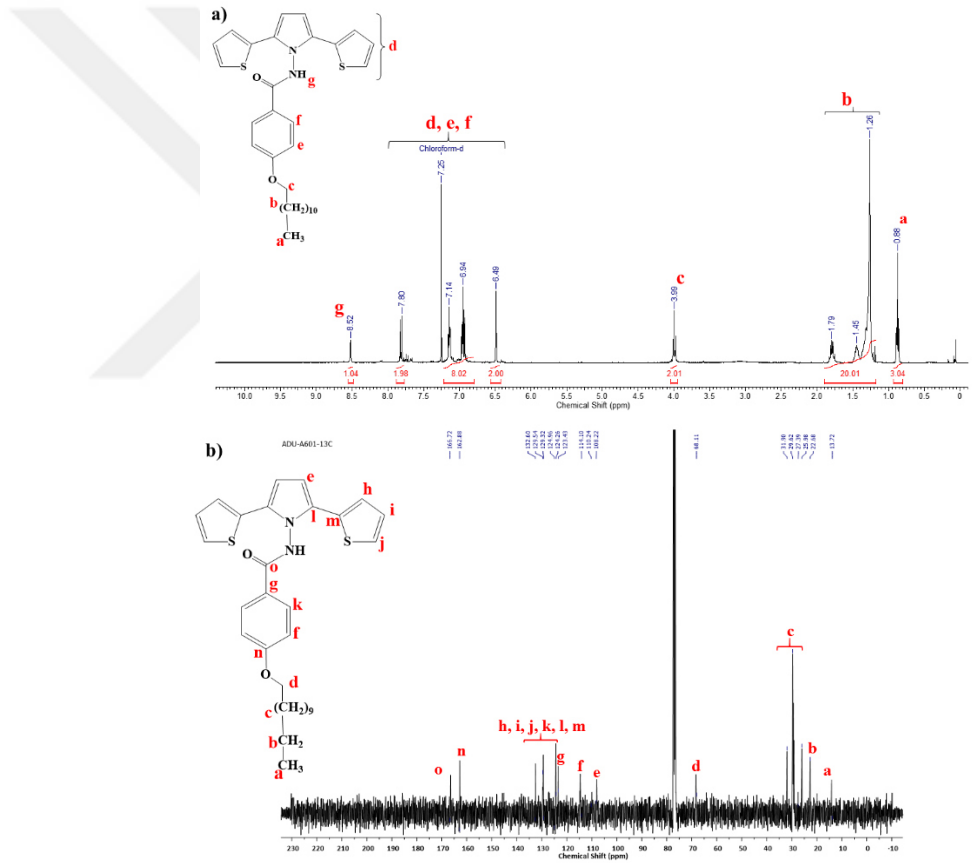
N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-4(dodesiloksi)benzamid monomerinin ve yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile doğrulanmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde monomere ait karakteristik piklerin olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 4. 69' da DOP ve P(DOB)'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları gösterilmiştir.

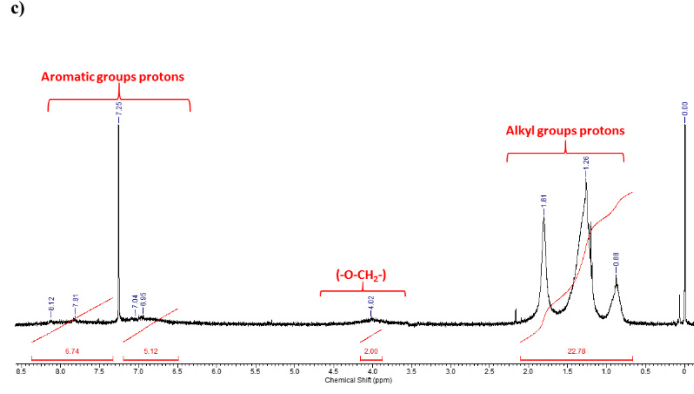
^1H NMR (400 MHz, CHCl_3) δ 8,6 (s; 1Hg), 6,5-7,8 (m; 12Hd,e,f), 4,0 (s; 2Hc), 1,2-1,9 (m; 20Hc), 0,7 (s; 3Ha).

^{13}C NMR (101 MHz, CHCl_3) δ 166,72, 162,88, 132,60, 129,54, 129,32, 124,96, 124,26, 123,43, 114,10, 110,24, 108,22, 68,11, 31,90, 29,62, 27,39, 25,98, 22,68, 13,72.

Bunun yanında P(TPDOB) organik çözücülerde çözünebilir bir polimer olduğundan yapısı ^1H -NMR karakterize edilmiştir.

^1H -NMR (400 MHz, CHCl_3) δ 6,5-8,4 (m, 12H), 4,0 (s, 2H), 2,1-0,65 (m, 23H).



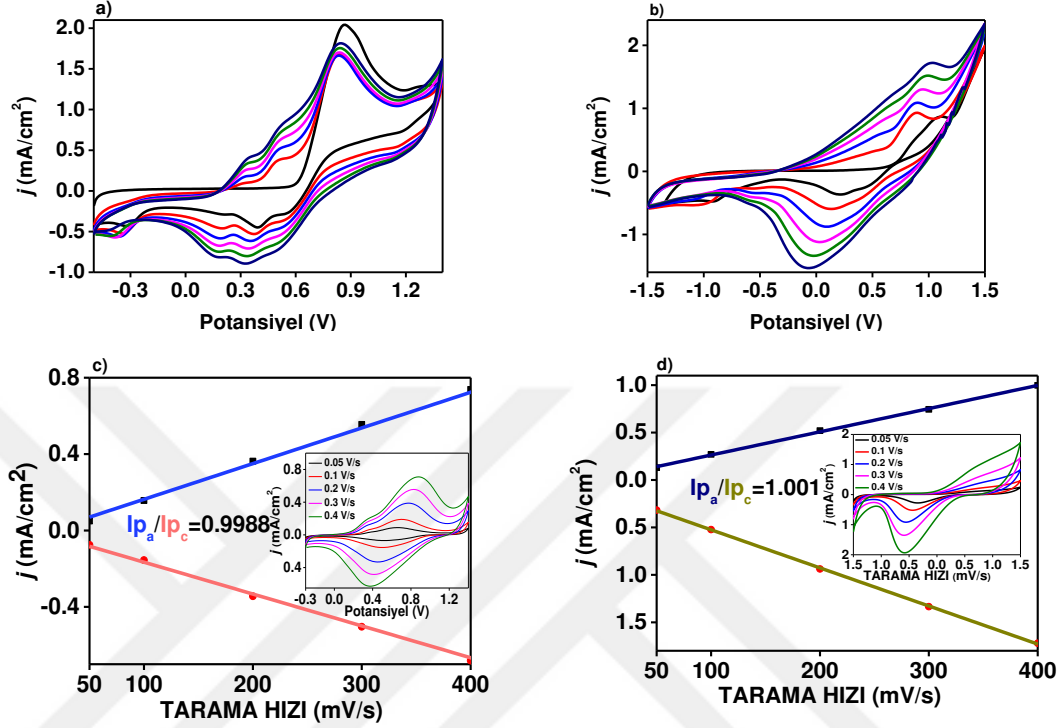


Şekil 4. 69: a) DOB monomerine ait a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR spektrumu ve c) P(DOB) polimerine ait ^1H -NMR spektrumu

4.9.2 P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokimyasal ve Elektrokromik Çalışmalar

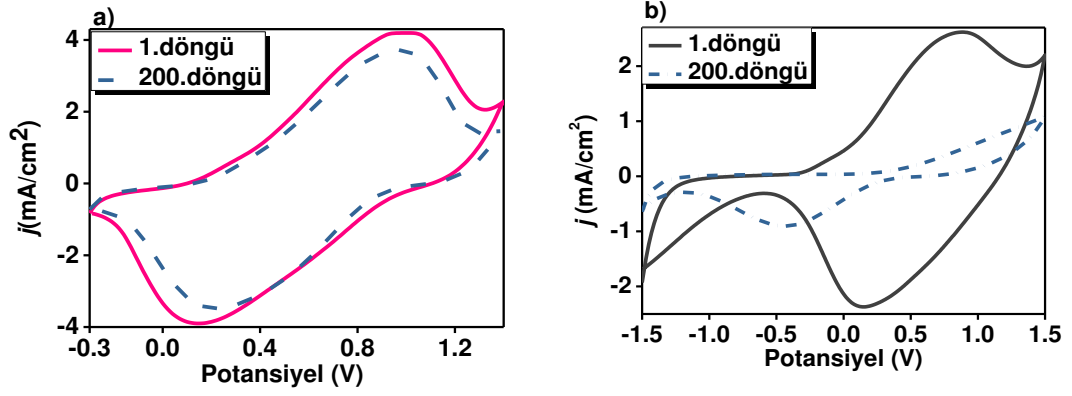
Şekil 4. 70. a ve b'de P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Grafikler incelendiğinde, DOP'a ait çözelti ortamında varolan monomer DOP'ın yükseltgenme başlangıç potansiyeli (onset potansiyel) +0,61 V'ta gözlenirken, kopolimerin onset potansiyeli değerinin +0,63 V olduğu belirlenmiş, bu artışın EDOT'un yapıya girmesiyle, polimerik malzemenin sterik engelini arttırarak, yapıyı düzlemsellikten uzaklaştırıp, daha yüksek potansiyellerde oksitlenebilir ve polimerleşebilir hale getirmesinden kaynaklı olabileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'un elektroaktivitesini araştırmak için monomer içermeyen sadece destek elektrolit ve çözücü sisteminde, farklı tarama hızlarında P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltametrisi çalışılmıştır. Bunun için öncelikle DOP ve DOP-ko-EDOT sırasıyla 1,3 V ve 1,5 V'ta 1 dakika boyunca ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında monomer free ortamda 0,05-0,4 V/s tarama hızlarında dönüşümlü voltametrisi çalışılmıştır (Şekil 4. 70.c ve d). Alınan dönüşümlü voltametri grafiğinde her bir tarama hızı için oksidasyon ve redüksiyon değerleri okunmuş ve bu değerlerle tarama hızına bağlı sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4. 70.c ve d). Buna göre tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin difizyon kontrollü olmadığını ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Tüm bunların yanında, onset potansiyel değeri kullanılarak P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)’un HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -4,04, -2,11 eV, ve -4,02, -2,39 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 70: a) P(DOB) ve b) P(DOB-ko-EDOT)’un 250 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0,1 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar

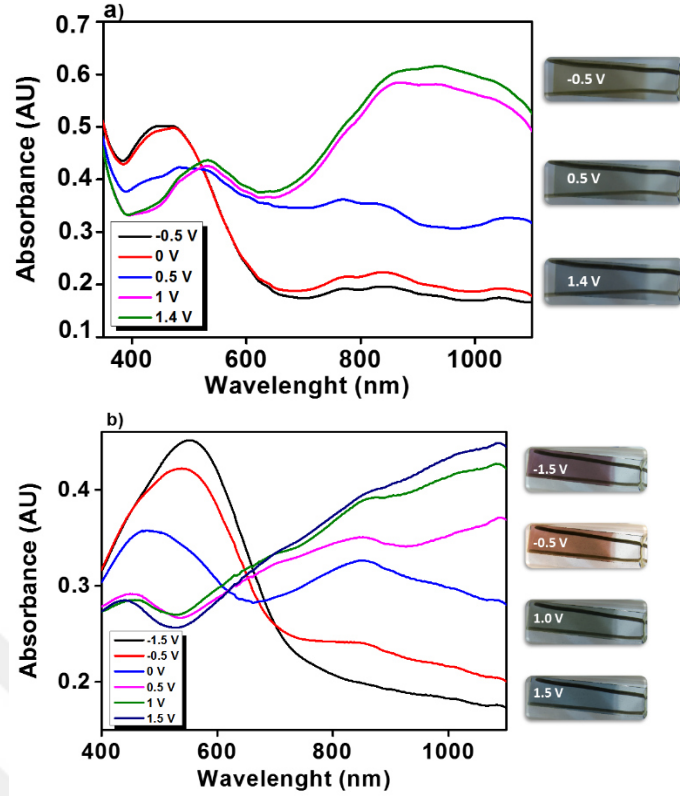
Bu çalışmaların yanında, P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)’un redoks stabilitesini araştırmak için ITO yüzeyine kaplanan homopolimer ve kopolimerin sırasıyla stabilitesi araştırılmıştır. Bunun için kaplanan homopolimer ve kopolimerin sırasıyla, -0,3 ve 1,3 V, -1,5 ve 1,5 V aralığından 400 mV/s tarama hızıyla 200 döngü olacak şekilde dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır (Şekil 4. 71). Yapılan çalışma sonucuna göre, 200 döngü sonrasında P(DOB) ve b) P(DOB-ko-EDOT) için sırasıyla %24 ve >%84’lük bir alan kaybı olduğu hesaplanmış ve homopolimerin kopolimere kıyasla çok daha iyi bir stabiliteye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 71: 0,05 M LiClO₄/AN içerisinde a) P(DOB) and b) P(DOB-ko-EDOT)'a ait dönüşümlü voltamogramlar

4.9.3 P(DOP) ve P(DOP-ko-EDOT)'a Ait Elektrokromik Çalışmalar

Şekil 4. 72'de P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)'un -0,3 ve 1,3 V, -1,5 ve 1,5 V aralığında monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde, farklı potansiyeller uygulanarak spektroeletrokimya çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucuna göre P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT) için π - π^* geçişleri sırasıyla, 457 ve 550 nm olarak bulunmuştur. Bunun yanında P(DOB)'nin yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde ise turuncumsu renge sahip olduğu, P(TPDOB-ko-EDOT)'un yükseltgendiğinde mavi indirgendiğinde ise kırmızımsı mor renge sahip olduğu ise belirlenmiştir. Spektroeletrokimyasal çalışmaların sonucuna göre ve elde edilen verilere göre, kinetik çalışmalarda yapılmıştır. Homopolimer ve kopolimere ait elektrokromik ve optik özellikler **Tablo 4. 26**'da özetlenmiştir.



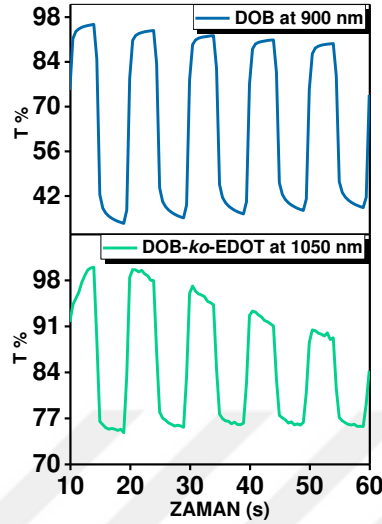
Şekil 4. 72: 0,1 M LiClO₄/ACN içerisinde a) P(DOB) ve b) P(DOB-ko-EDOT)'a ait spektroeletrokimyasal özellikler

Tablo 4. 26: P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)'a ait elektrokimyasal ve optik özellikler

Polimer	Başlangıç Potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO ^a (eV)	Stabilite	λ_{max} (nm)	$\Delta T\%$	Tepki Zamanı (s)	E _g (eV)
P(DOB)	0,61	-4,04	-2,39	%76	900	60 (900 nm)	1,5	1,92
P(DOB-ko-EDOT)	0,64	-4,02	-2,11	%50	1050	25(1050 nm)	1,0	1,66

Bunlara ek olarak, spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen veriler sonucu, kinetik çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, spektroeletrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyları ve potansiyel aralığında homopolimer ve kopolimer için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma için 1,5 V'ta P(DOB), 1,5 V'ta P(DOB-ko-EDOT) İTO yüzeyine kaplanıp, monomer içermeyen ortamda, sırasıyla P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)için 900 nm'de -0,3 V ile 1,2 V 5'er saniye aralıklarla, 1050 nm'de -1,5 V ile 1,5 V uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (Şekil 4. 73). Bu çalışmanın sonucuna göre sırasıyla 900 nm'de P(DOB)' ya ait optik kontrast ve tepki verme süresi 60%, 1,5 s olarak, sırasıyla

1000 nm’de P(DOB-ko-EDOT)’ e ait optik kontrast ve tepki verme süresi 25%, 1,0 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 73: P(DOB) ve P(DOB-ko-EDOT)’a ait 900 ve 1050 nm’de optik stabilite

Tablo 4. 27: Renklenme verimi hesabı için optik ve elektrokimyasal veriler

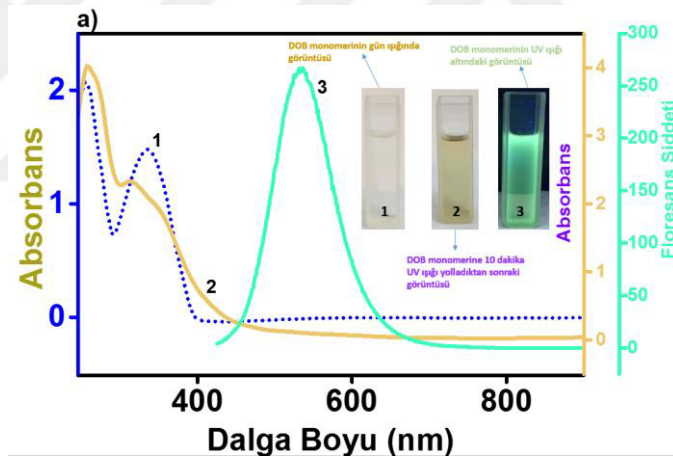
Polimer		Q_d (mC cm ⁻²)	$T_{renkli} \% ;$ $T_{renksiz} \%$	ΔDO	CE (cm ² C ⁻¹)
P(DOB)	900 nm	5,216	91,9 ; 35,2	0,417	139,1
P(DOB-ko-EDOT)	1050 nm	2,221	97,1 ; 75,6	0,121	80,6

4.9.4 DOB ve P(TPDOB)’un Floresans Özelliği

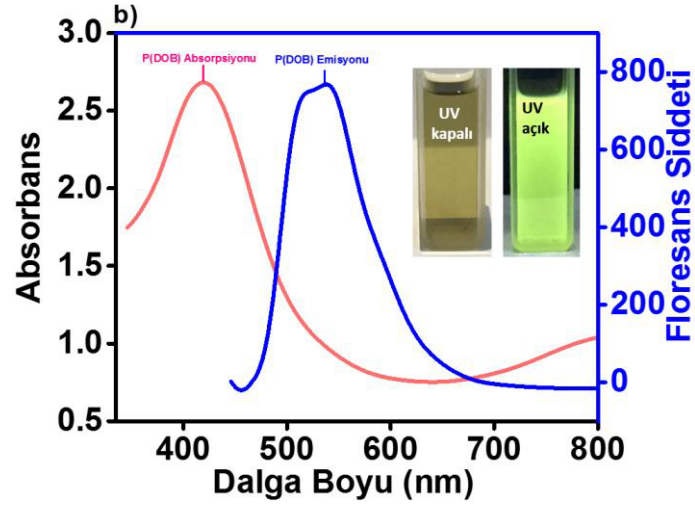
Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sırasında elde edilen polimerin çözünebilir olduğunu sonucuna varılmış ve buna bağlı olarak floresans ölçümlerde çalışılmıştır. Bu sebeple hem monomerin hem de polimerinin floresans ölçümleri yapılmıştır. Öncelikle 10^{-2} M DOB monomeri kloroform içerisinde çözülerek, hem spektrofotometrik hem de florometrik ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4. 74).

DOB monomeri çözücü içerisinde çözülerek absorpsiyon yaptığı dalga boyu 372 nm olara belirlenmiştir. Daha sonra çözücü içerisindeki monomer UV ışığı altında bekletildiğinde gözle görülür renk farklılığın olduğu farkedilmiştir ve bu halin absorpsiyonuna bakıldığında 372 nm de gözlenen omuzda bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, UV ışığı altında monomer zincirinde konformasyonel bir değişiklik olabileceği ile ilişkilendirilerek yorumlanmıştır. Floresans spektrumu ölçümleri yapıldığında, DOB monomerinin 535 nm de uyarıldığı spektrumdan belirlenmiştir.

Sonrasında elektrokimyasal olarak elde edilen P(DOB) polimeri kloroform içerisinde çözülerek spektrofotometrik ve florometrik ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4. 75). Yapılan çalışma sonucuna göre, P(DOB)'un ise 420 nm'deki uyarılmasına karşılık 537 nm'de bir emisyonu sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 74: DOB monomerinin CHCl_3 içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları

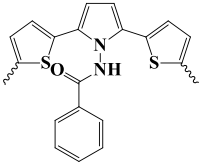
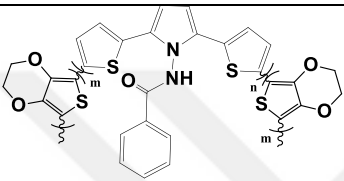
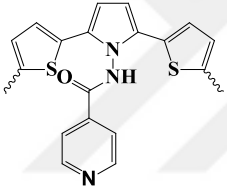
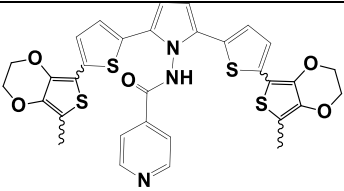
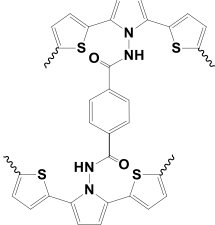


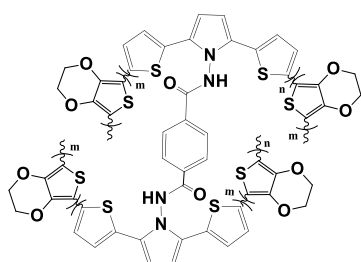
Şekil 4. 75: P(DOB) polimerinin CHCl_3 içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Tüm bu çalışmaların ışığında, hedeflenen monomerlerin polimerlerinin ve EDOT ile kopolimerlerinin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Tablo 4. 28'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. En yüksek optik kontrast ve CE değerinin P(BTPA) polimerinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. 28: Tez kapsamında elde edilen monomerlerin polimerlerinin elektrokromik ve elektrokimyasal özellikleri

Polimer	Polimerin Kısaltması	$E_{\text{başlangıç potansiyeli}}$ (V)	E_g (eV)	$\Delta T\%$	CE ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
	PBA	0,56	2,10	29	277,77
	PBA-ko-EDOT	0,65	1,67	77	697,01
	PNA	0,58	2,1	88	932
	PNA-ko-EDOT	0,65	1,67	72	249
	BTPA	0,68	2,26	90	1977,2



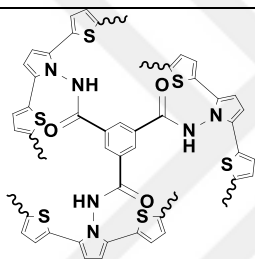
BTPA-ko-
EDOT

0,09

2,09

61

1253,6



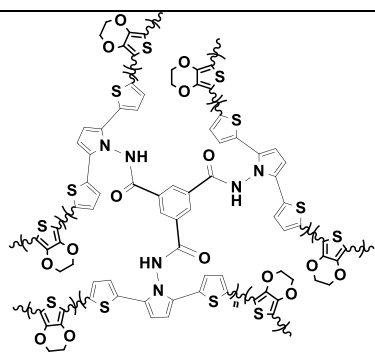
TCA

0,60

2,14

57

210,79



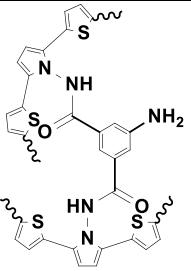
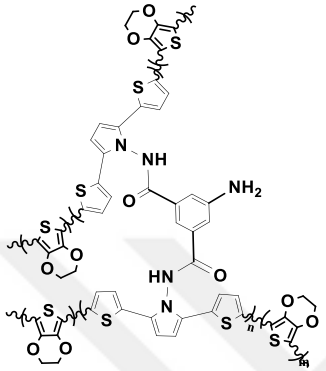
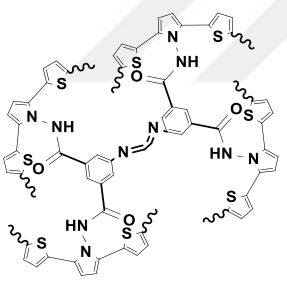
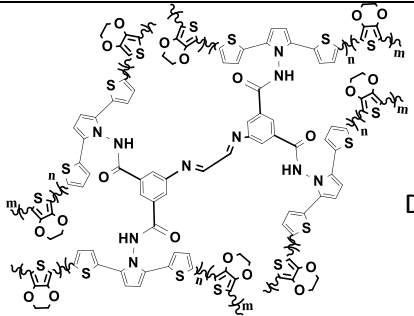
TCA-ko-
EDOT

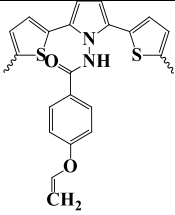
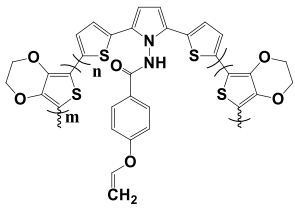
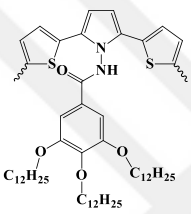
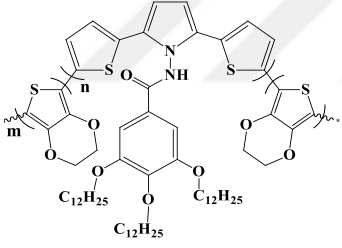
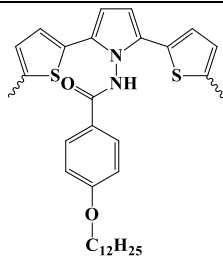
0,70

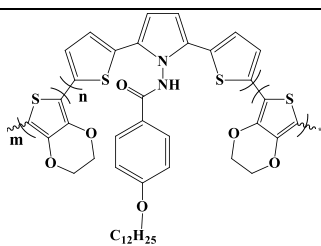
1,71

77

307,25

	a-TPPA	0,64	2,28	52	171,57
	a-TPPA-ko-EDOT	0,84	1,73	63	307,65
	DAPTP	0,61	2,20	42	298,23
	DApTP-ko-EDOT	0,6	1,69	52	284,91

	TPVB	0,55	1,99	42	295,88
	TPVB-ko-EDOT	0,56	1,62	75	637,06
	TPDOB	0,56	2,01	47	272,47
	TPDOP-ko-EDOT	0,57	1,66	40	245,09
	DOB	0,61	1,92	60	139,1



DOB-ko-
EDOT

0,63

1,62

25

80,6

5. SONUÇLAR

Proje kapsamında, hedef monomerlerin sentezinin gerçekleştirilebilmesi için, diketon ve hedef monomerlerin hidrazitleri ile Paal-Knorr reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve hedef monomerler PBA, PNA, BTPA, TCA, a-TPPA, DAPTP, TPVB ve TPDOP, DOB' nin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen amid sübstitüe ditiyenil pirol türevi monomerlerin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Sentezlenen dokuz adet hedef monomerin (PBA, PNA, BTPA, TCA, a-TPPA, DAPTP, TPVB ve TPDOP, DOB) elektrokimyasal polimerleştirme tekniklerinden biri olan dönüşümlü voltametri tekniği (CV) yardımıyla redoks davranışları incelenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda, dönüşümlü voltametri grafikleri incelendiğinde, konjuge 2,5-di(2-tiyenil)pirol sayısı arttıkça, her bir döngü arasındaki akım yoğunluğundaki artış, ağ yapılı polimerlere doğru gidildikçe, oluşacak çapraz bağlardan dolayı polimerleşmenin çok daha kolay gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Bu sonuç için, polimerleşebilir grup sayısına bağlı olarak monomerler kendi arasında sınıflandırılmış ve eş molar PBA, BTPA, TCA, DAPTB monomerlerinden oluşturulan polimerik yapıların her döngü için akım yoğunluğundaki farklanma değerlendirilmiştir. PBA, BTPA, TCA yapılarında çapraz bağlı oluşan polimerlerin üç boyutta iletkenlik sağlamasından dolayı, iletkenlik artmış ve dolayısıyla her döngü için kaplanan polimer miktarı daha fazla olacağından dolayı, akım yoğunluğundaki farklanma artmıştır. DAPTB için akım yoğunluğundaki fark TCA ile kıyaslandığında beklenenin aksine düşüş göstermiştir. Bu durum DAPTB'nin yapısı gereği sterik engelden dolayı konjugasyon yeterince artamayacağından, TCA'ya kıyasla akım farklılığı daha düşük gözlenmiştir. Ana gövdeye bağlı yan grup etkisi değerlendirilmek üzere monomerler kendi arasında kıyaslandığında, DOB ve TPDOB monomerlerinden oluşturulan polimerik yapıların her döngü için akım yoğunluğundaki farklanma ve onset potansiyellerindeki değişim değerlendirilmiştir. Yan grupta var olan birim sayısının artmasına bağlı olarak sterik engelden dolayı yükseltgenme başlangıç potansiyelinde TBDOB polimerinde DOB polimerine göre artış gözlenmiştir. Aynı şekilde her döngü için akım yoğunluğundaki farklanmanın DOB monomerinde daha

fazla gözlenmesinin sebebinin, TPDOB monomerinde bulunan yan grup sayısının polimer zincirinde sterik engel oluşturmamasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Bunun yanında, sentezlenen polimerlerin yük yoğunlukları dönüşümlü voltametri tekniğiyle, monomer içermeyen ortamda incelendiğinde, elde edilen ağ yapılı polimerlerde oluşacak çapraz bağlardan dolayı, yük tutma kapasitesinin arttığı ki bu durum elde edilen polimerlerin çeşitli teknolojik uygulamalara (elektrokromik cihaz) uygunluğunu kanıtlanmıştır. Farklı tarama hızlarında kaplanan homopolimer filmlerinin tarama hızı çalışmalarına göre anodik ve katodik akım değerleri, tarama hızına bağlılık göstermiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım değerleri her bir polimer için doğrusal olarak artmıştır ki bu durum polimerleşmenin tersinir olarak gerçekleştiği sonucunu doğrulamıştır.

Çalışmanın devamında, sentezlenen monomerlerin 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak kopolimerizasyon (P(PBA-ko-EDOT), P(PNA-ko-EDOT) P(BTPA-ko-EDOT), P(TCA-ko-EDOT), P(a-TPPA-ko-EDOT), P(DAPTP-ko-EDOT), P(TPVB-ko-EDOT) ve P(TPDOB-ko-EDOT), P(DOB-ko-EDOT)) çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen kopolimerler CV, tarama hızı, yük yoğunluğu, spektroeletrokimya çalışması gibi analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin özellikleri, spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetrik çalışmalar gibi yöntemlerle araştırılmıştır. Homopolimer ve kopolimerlerin sahip olduğu polimerizasyon başlangıç potansiyeli (E_{onset}), yük tutma kapasitesi, band boşluğu, optik kontrast değeri (%T), renklenme verimliliği özellikleri karşılaştırmalı olarak **Tablo 4.28**'de verilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abruña, H. D. "Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes." *Coordination Chemistry Reviews*, 86, 135–189, (1988).
- Ak, M., Ak, M. S., Kurtay, G., Güllü, M., & Toppare, L. "Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-ylmethoxy)benzene and its electrochromic properties and electrochromic device application." *Solid State Sciences*, 12, 1199–1204, (2010).
- Akpinar, H. Z., Arslan Udum, Y., & Toppare, L. "Multichromic and soluble conjugated polymers containing thiazolothiazole unit for electrochromic applications." *European Polymer Journal*, 63, 255–261, (2015).
- Amb, C. M., Dyer, A. L., & Reynolds, J. R. "Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers." *Chemistry of Materials*, 23(3), 397–415, (2011).
- Argun, A. A., Cirpan, A., & Reynolds, J. R. "The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices." *Advanced Materials*, 15(16), 1338–1341, (2003).
- Atak, S., İçli-Özkut, M., Önal, A. M., Cihaner, A. "Soluble alkyl substituted poly(3,4-propylenedioxy-selenophene)s: A new platform for optoelectronic materials." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 49(20), 4398–4405, (2011).
- Ayranci, R., Soganci, T., Guzel, M., Demirkol, O., Ak M., Timur S., "Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives." *RSC Advances*, 5, 52543–52549, (2015).
- Başkurt, E., Ekiz, F., Demirkol, D. O., Timur, S., Toppare, L. "A conducting polymer with benzothiadiazole unit: Cell based biosensing applications and adhesion properties." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 97, 13–18, (2012).
- Bernasik, A., Haberko, J., Włodarczyk-Miśkiewicz, J., Raczkowska, J., Łuzny, W., Budkowski, A., Rysz, J. "Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline- polystyrene thin films." *Synthetic Metals*, 155(3), 516–522, (2005).

- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers." *Nature*, 347, 539–541, (1990).
- Charlotte A. Cutler, Mohamed Bouguettaya, Tae-Sik Kang, & John R. Reynolds*. "Alkoxysulfonate-Functionalized PEDOT Polyelectrolyte Multilayer Films: Electrochromic and Hole Transport Materials." *Macromolecules*, 38(8), 3068–3074, (2005).
- Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G. "Electrical conductivity in doped polyacetylene." *Physical Review Letters*, 39(17), 1098–1101, (1977).
- De Silva, K. M. N., Hwang, E., Serem, W. K., Fronczek, F. R., Garno, J. C., & Nesterov, E. E. "Long-Chain 3,4-Ethylenedioxythiophene/Thiophene Oligomers and Semiconducting Thin Films Prepared by Their Electropolymerization." *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(10), 5430–5441, (2012).
- Deb, S. K. "A Novel Electrophotographic System." *Applied Optics*, 8(S1), 192, (1969).
- Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., & Gardini, G. P. "Electrochemical polymerization of pyrrole." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (14), 635–636, (1979).
- Durmus, A., Gunbas, G. E., Camurlu, P., & Toppare, L. "A neutral state green polymer with a superior transmissive light blue oxidized state." *Chemical Communications (Cambridge, England)*, (31), 3246–3248, (2007).
- Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., & Leising, G. "Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene)." *Advanced Materials*, 4(1), 36–37, (1992).
- Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., & Reynolds, J. R. "Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives." *Advanced Materials*, (2003).
- Gumusay, O., Soganci, T., Soyleyici, H. C., Ak, M., Cetisli, H. "Electrochemistry of Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer." *Journal of The Electrochemical Society*, 164(77), 421–429,

(2017).

Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., & Amalnerkar, D. P. "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices." *Materials Chemistry and Physics*, 61(3), 173–191, (1999).

Hendrik, J. "Field-Effect Modulation of the Conductance of Single Molecules." *Science (New York, N.Y.)*, 2138(2001), 2138–2140, (2012).

Heywang, G., & Jonas, F. "Poly(Alkylenedioxythiophene)s - New, Very Stable Conducting Polymers." *Advanced Materials*, 4(2), 116–118, (1992).

Hyodo, K. "Electrochromism of conducting polymers." *Electrochimica Acta*, 39(2), 265–272, (1994).

Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S. "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution." *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12(1), 11–20, (1974).

Kaneto, K., Kohno, Y., Yoshino, K., & Inuishi, Y. "Electrochemical preparation of a metallic polythiophene film." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 382–383, (1983).

Kraft, A., & Grimsdale, A. C. "Elektrolumineszierende konjugierte Polymere – Polymere erstrahlen in neuem Licht." *Angewandte Chemie*, 110(4), 416–443, (1998).

Kumar, D., & Sharma, R. C. "Advances in conductive polymers." *European Polymer Journal*, (1998).

Lane, R. F., & Hubbard, A. T. "Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents." *The Journal of Physical Chemistry*, 77(11), 1401–1410, (1973).

Le, T.-H., Kim, Y., & Yoon, H. "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers." *Polymers*, 9(4), 150, (2017).

Liptay, W. "Electrochromism and Solvatochromism." *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8(3), 177–188, (1969).

MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. "Polyanilines: a novel class of conducting

- polymers." *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88(0), 317–332, (1989).
- McQuade, D. T., Pullen, A. E., & Swager, T. M. "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors." *Chemical Reviews*, 100(7), 2537–2574, (2000).
- Mortimer, R. J. "Organic electrochromic materials." *Electrochimica Acta*, 44(18), 2971–2981, (1999).
- Natta, G. "The present situation and prospects of the italian chemical industry high polymer developments." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 36(3), 114–118, (1958).
- Novák, P., Müller, K., Santhanam, K. S. V, & Haas, O. "Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries." *Chemical Reviews*, 97(1), 207–282, (1997).
- Nowacki, B., Iamazaki, E., Cirpan, A., Karasz, F., Atvars, T. D. Z., & Akcelrud, L. "Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs." *Polymer*, 50(25), 6057–6064, (2009).
- Nunzi, J.-M. "Organic photovoltaic materials and devices." *Comptes Rendus Physique*, 3(4), 523–542, (2002).
- Olgac, R., Soganci, T., Baygu, Y., Gök, Y., Ak, M. "Zinc(II) phthalocyanine fused in peripheral positions octa-substituted with alkyl linked carbazole: Synthesis, electropolymerization and its electro-optic and biosensor applications," *Biosensors and Bioelectronics*, 98, 202–209, (2017).
- Patil, A. O., Ikenoue, Y., Wudl, F., & Heeger, A. J. "Water soluble conducting polymers." *Journal of the American Chemical Society*, 109(6), 1858–1859, (1987).
- Platt, J. R. "Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field." *Journal of Chemical Physics*, 34(1961), 862–863, (1961).
- Rodwell, G. F. "XIII.-On the solubility of sulphate of lead in hydrochloric and nitric acids." *J. Chem. Soc.*, 15(0), 59–61, (1862).
- Roncali, J. "Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization, and applications." *Chemical Reviews*, 92(4), 711–738, (1992).
- Roncali, J. "Molecular engineering of the band gap of -conjugated systems: Facing technological applications." *Macromolecular Rapid Communications*, (2007).

- Roncali, J., Blanchard, P., Frere, P., "3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional [small pi]-conjugated systems." *J. Mater. Chem.*, 15(16), 1589–1610, (2005).
- Sankaran, B., & Reynolds, J. R., "High-Contrast Electrochromic Polymers from Alkyl-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes)." *Macromolecules*, 30(9), 2582–2588, (1997).
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578–580, (1977).
- Soganci, T., Ak, M., Ocal, S., & Karakus, M., "Ferrocenyldithiophosphonate Containing Conducting Polymers and Theirs Electrochromic Application." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2015).
- Soganci, T., Demirkol, D. O., Ak, M., & Timur, S., "A novel organic–inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications." *RSC Adv.*, 4(86), 46357–46362, (2014).
- Soganci, T., Soyleyici, H. C., & Ak, M., "A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: Optical, electrical and electrochemical properties." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2016).
- Soganci, T., Soyleyici, S., Soyleyici, H. C., & Ak, M., "High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole)." *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), H11–H20, (2017a).
- Soganci, T., Soyleyici, S., Soyleyici, H. C., & Ak, M., "Optoelectrochromic characterization and smart windows application of bi-functional amid substituted thienyl pyrrole derivative." *Polymer (United Kingdom)*, 118, 40–48, (2017b).
- Suarez-herrera, M. F., "Conducting Polymers." *Electrochemistry*, (2009).
- Thompson, B. C., Schottland, P., Sonmez, G., & Reynolds, J. R., "In situ colorimetric analysis of electrochromic polymer films and devices." *Synthetic Metals*, 119(1-3), 333–334, (2001).

- Tourillon, G., & Garnier, F., "New electrochemically generated organic conducting polymers." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 135(1), 173–178, (1982).
- Ventosa, E., Colina, A., Heras, A., Martínez, A., Orcajo, O., Ruiz, V., & López-Palacios, J., "Electrochemical, spectroscopic and electrogravimetric detection of oligomers occluded in electrochemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films." *Electrochimica Acta*, 53(12), 4219–4227, (2008).
- Yildiz, E., Camurlu, P., Tanyeli, C., Akhmedov, I., & Toppare, L., "A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612(2), 247–256, (2008).
- Zhou, E., Nakamura, M., Nishizawa, T., Zhang, Y., Wei, Q., Tajima, K., Hashimoto, K., "Synthesis and Photovoltaic Properties of a Novel Low Band Gap Polymer Based on N-Substituted Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole." *Macromolecules*, 41(22), 8302–8305, (2008).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğba SOĞANCI

Doğum Yeri ve Tarihi : URLA, 12.10.1987

Lisans Üniversite : Adnan Menderes Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : tugbasoganci@hotmail.com

İletişim Adresi : 6040 sokak Çamlaraltı Mahallesi No:15 D:6
Denizli

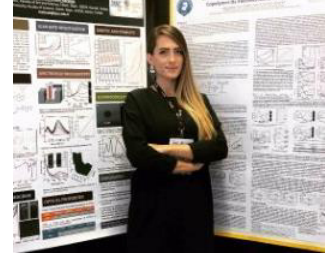
Yayın Listesi :

1- T. Soganci, D.O. Demirkol, M. Ak, S. Timur, A novel organic–inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications, RSC Advance, 4 (2014) 46357–46362. doi:10.1039/C4RA07516A.

2- T. Soganci, G. Kurtay, M. Ak, M. Güllü, Preparation of an EDOT-based polymer: optoelectronic properties and electrochromic device application, RSC Adv. 5 (2014) 2630–2639. doi:10.1039/C4RA13060J.

3- T. Soganci, M. Ak, S. Ocal, M. Karakus, Ferrocenyldithiophosphate Containing Conducting Polymers and Theirs Electrochromic Application, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., (2015). doi:10.1007/s10904-015-0202-9.

4- M. Guzel, T. Soganci, M. Akgun and M. Ak, Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications, Journal of The Electrochemical Society, 162 (8) H527-H534 (2015).



5- R. Ayranci, T. Soganci, M. Guzel, D. Odaci Demirkol, M. Ak and S. Timur, Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives, RSC Adv., 2015, 5, 52543.

6- T. Soganci, H. C. Soyleyici, M. Ak and H. Cetisli, An Amide Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer: Its Electrochromic Properties, Journal of The Electrochemical Society, 163 (2) H59-H66 (2016).

7- T. Soganci, M. Ak, E. Giziroglu and H. C. Soyleyici, Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative, RSC Adv., 2016, 6, 1744.

8- Soganci, T., Soyleyici, H.C., Ak, M. A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: Optical, electrical and electrochemical properties, Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18 (21), pp. 14401-14407.

9- Guzel, M., Soganci, T., Ayranci, R., Ak, M., Smart windows application of carbazole and triazine based star shaped architecture, Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18 (31), pp. 21659-21667.

10- Kurtay, G., Soganci, T., Ak, M., Gullu, M., Synthesis and computational bandgap engineering of New 3,4-Alkylenedioxyppyrole (ADOP) derivatives and investigation of their electrochromic properties, Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163 (10), pp. H896-H905.

11- Soganci, T., Soyleyici, H.C., Giziroglu, E., Ak, M., Processable amide substituted 2,5-bis(2-thienyl)pyrrole based conducting polymer and its fluorescent and electrochemical properties, Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163 (13), pp. H1096-H1103.

12- Tekbaşoğlu, T.Y., Soganci, T., Ak, M., Koca, A., Şener, M.K., Enhancing biosensor properties of conducting polymers via copolymerization: Synthesis of EDOT-substituted bis(2-pyridylimino)isoindolato-palladium complex and electrochemical sensing of glucose by its copolymerized film, 2017, Biosensors and Bioelectronics, 87, pp. 81-88.

13- Soganci, T., Soyleyici, H.C., Giziroglu, E., Ak, M., High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole), Journal of the Electrochemical Society, 164 (2) H11-H20 (2017)

14- Ogun Gumusay, Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, Halil Cetisli, Electrochemistry of Novel Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer, Journal of The Electrochemical Society, 164 (7) H421-H429 (2017).

15- Tugba Soganci, Sevil Soyleyici, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, Optoelectrochromic Characterization and Smart Windows Application of Bi-Functional Amid Substituted Thienyl Pyrrole Derivative, Polymer, Polymer 118 (2017) 40-48.

16- Remziye Olgac, Tugba Soganci, Yasemin Baygu, Yaşar Gök, Metin Ak, Zinc(II) phthalocyanine fused in peripheral positions octa-substituted with alkyl linked carbazole: Synthesis, electropolymerization and its electro-optic and biosensor applications, Biosensors and Bioelectronics 98 (2017) 202–209.

17- Metin Ak, Tuğba Soğancı, Ogün Gümüşay, Sibel Çukurluoğlu, Yeşil kimya ile iletken polimer sentezi ve elektrokromik özellikleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi.

Konferans listesi :

Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Rukiye Ayranci, Merve Guzel, Metin Ak, Dilek Odaci Demirkol, Suna Timur, Comparative Investigation of Spectroelectrochemical and Biosensor Application of Two Isomeric Thienylpyrrole Derivatives, RSC Symposium Series: Catalysis and Sensing for Health, Izmir Institute of Technology, 8 September 2015, Turkey, Izmir.

Tugba Soganci, Metin AK, Hakan Can Soyleyici, New Type Thienyl Pyrrole Derivative and its Electrochromic Application, Molecular Chemistry International Symposium MOLCHEM, 19 December 2014 ,Yıldız Teknik Üniversitesi Istanbul.

Metin AK, Tuğba Soğancı, Hakan Can Soyleyici, Halil Cetisli, Spectroelectrochemical Properties and Electrochromic Device Application of New Type Thienyl Pyrrole Based Conducting Polymer, The 6th International Conference on Optical Spectroscopy, Laser and their Applications 07-09 April 2015, Cairo, Egypt.

Yasin Abduloglu, Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin AK, Processable Amide Substituted 2,5-Bis(2-thienyl)pyrrole Based Conducting Polymer and its Fluorescent and Electrochemical Properties, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC 2016, 9-11 November 2016.

Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: optical, electrical and electrochemical properties, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference-ANNIC 2016, 9-11 November 2016.

Ogun Gumusay, Tugba Soganci, Metin Ak, Hakan Can Soyleyici, Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference -ANNIC 2016, 9-11 November 2016

Simge Durur, Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin Ak, An Amide Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer: Its Electrochromic Properties, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference-ANNIC 2016, 9-11 November 2016.

Tuğba SOĞANCI, Emrah TAVŞAN, Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI, Ramazan DONAT ve Halil CETİŞLİ “Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğiyle Dikromat İyonu Ekstraksiyonunda Taşıyıcı Tür Etkisinin Araştırılması” 25. Ulusal Kimya Kongresi 27 Haziran-2 Temmuz 2011 Erzurum

Emrah TAVŞAN, Tuğba SOĞANCI, Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI, Ramazan DONAT; Halil CETİŞLİ “Tribütil fosfat (TBP) Taşıyıcısı İle Dikromat İyonu Ekstraksiyonu Optimum Koşullarının Araştırılması” 25. Ulusal Kimya Kongresi 27 Haziran-2 Temmuz 2011 Erzurum.

Tuğba SOĞANCI, Mine SULAK, Mehmet KARAKUŞ, Metin AK “Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özellikleri” III. Fiziksel Kimya Günleri 12-15 Temmuz 2012 Balıkesir.

Tuğba SOĞANCI, Metin AK “Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özellikleri” 3.AR-GE Proje Pazarı 1-3 Kasım 2013 İstanbul.

Tuğba SOĞANCI, Metin AK “Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özellikleri” İnnovasyon Haftası 28-30 Kasım 2013 İstanbul.

Tuğba SOĞANCI, Metin AK “İletken Polimer İle Kaplanmış Elektrokromik Kumaşlar” UTIBARGE Proje Pazarı 3-4 Nisan 2014 Bursa.

Gülbin KURTAY, Tuğba SOĞANCI, Metin AK, Mustafa GÜLLÜ “3,4-Alkilendioksipirrol (ADOP) Türevi Monomerlerin Sentezi, Polimerleştirilmesi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi” IV. Fiziksel Kimya Kongresi 5-8 Haziran 2014 Denizli.

Gülbin KURTAY, Tuğba SOĞANCI, Metin AK, Mustafa GÜLLÜ “Ksilen Halka Sistemi İçeren Prol Türevi İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Davranışlarının Belirlenmesi” IV. Fiziksel Kimya Kongresi 5-8 Haziran 2014 Denizli.

Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI, Tuğba SOĞANCI, Halil CETİŞLİ ve Metin AK “Azot Atmosferinde $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ Tuzunun Dehidrasyon ve Bozunma Reaksiyonlarının Kinetik Olarak İncelenmesi” IV. Fiziksel Kimya Kongresi 5-8 Haziran 2014 Denizli.

Tuğba SOĞANCI, Metin AK, Mehmet KARAKUŞ “Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özellikleri” 4. Yenilenebilir Enerji Sistemleri Kış Okulu, 21 - 25 Ocak 2014 Afyon.

Tuğba Soğancı, Dilek Odacı Demirkol, Metin Ak, Mehmet Karakuş, Ferrosenil Ditiyofosfonat İle Fonksiyonlandırılmış İletken Polimerlerin Sentezi Ve Biyosensör

Uygulamaları, V. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi (Tokat), 01-04 Eylül 2014.

Merve Güzel, Hülya Kül Özen, Rukiye Ayrancı, Tuğba Soğancı, Dilek Odacı Demirkol, Metin Ak, İki İzomer Monomerden Oluşturulan İletken Polimerlerin Biyosensör Özelliklerinin Karşılaştırılması, V. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi, 01-04 Eylül 2014, Gaziosmanpaşa Üniversitesi (Tokat).

Metin Ak, Tuğba Soğancı, Rukiye Ayrancı, Mehmet Karakuş, Karbazol ve Ferrosen İçeren Hibrit Polimer Sentezi ve Spektroelektrokimyasal Özellikleri, V. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi, 01-04 Eylül 2014, Gaziosmanpaşa Üniversitesi (Tokat).

Tuğba SOĞANCI, Dilek Odacı Demirkol, Hakan Can SÖYLEYİCİ, Metin AK, Floresan Özellik Gösteren Polimerleşebilir Moleküllerin Hücre Adezyonunun İncelenmesi, Kimyevi Maddeler ve Mamülleri Sektöründe 4. Arge Proje Pazarı 01 Kasım 2014, Haliç Kongre Merkezi

Projeler

TUBİTAK 111 T 074 Numaralı “Organik-İnorganik Hibrit İletken Polimer Sentezi, Elektrokromik ve Biyosensör Uygulamaları” isimli projede 01 Şubat - 01 Ekim 2013 tarihleri arasında bursiyerlik görevi ve proje asistanlığı bursu

TUBİTAK 212 T 241 Numaralı “Farklı Yükseltgenme Basamağına Sahip Metal Tuzlarının Termal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetik Ve Termodinamik Olarak İncelenmesi” isimli projede 01 Aralık - 1 Ocak 2014 tarihleri arasında bursiyerlik görevi ve proje asistanlığı bursu

TUBİTAK 112 T 888 Numaralı “Diboran(4) Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” isimli projede 01 Nisan 2014 - 01 Mart 2015 tarihleri arasında bursiyerlik görevi ve proje asistanlığı bursu

TUBİTAK 115 Z 665 Numaralı “N-Amid Sübstitüye 2,5-Di(2-tiyenil)pirol Bileşiklerinin Sentezi ve İletken Polimerlerinin Spektroelektrokimyasal

Uygulamaları” isimli projede 1 Ekim 2015-1 Ekim 2016 tarihleri arasında bursiyerlik görevi ve proje asistanlığı bursu

TUBITAK 1512 BIGG Kapsamında 2170144 Numaralı “Giyilebilir Sentetik Alçı” isimli projede 1 Ekim 2017-1 Ekim 2018 tarihleri arasında proje yürütücülüğü

Diğer Bilimsel Etkinlikler ve Deneyim

Kozmetik Kongresi, 14-16 Şubat 2014, Organizasyon Komitesi Görevi

3.İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 21-23 Mart 2014, Organizasyon Komitesi Görevi

4. Fiziksel Kimya Kongresi, 5-8 Haziran 2014, Organizasyon Komitesi Görevi

Sahip Olunan Sertifikalar

Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Sertifikası / 2013

Kimyagerler Derneği, Sorumlu Müdürlük Sertifikası / 2010

Üye Olunan Kuruluşlar

Kimyagerler Derneği