

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTRON VERİCİ GRUPLARIN BÜYÜKLÜĞÜNÜN VE ELEKTRON
VERİCİ GÜCÜNÜN BANT ARALIĞI ÜZERİNE ETKİSİ :
[1,2,5]TİYADİAZOL[3,4-G]KİNOKSALİN ELEKTRON ALICI TABANLI
V-A-V TİPİ POLİMERLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Gürcan GÖKÇE
DANIŞMAN: Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

VAN-2018

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTRON VERİCİ GRUPLARIN BÜYÜKLÜĞÜNÜN VE ELEKTRON
VERİCİ GÜCÜNÜN BANT ARALIĞI ÜZERİNE ETKİSİ :
[1,2,5]TİYADİAZOL[3,4-G]KİNOKSALİN ELEKTRON ALICI TABANLI
V-A-V TİPİ POLİMERLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Gürcan GÖKÇE

Bu çalışma VAN YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından
2015-FBE-YL329 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

16 / 01 / 2018
Gürcan GÖKÇE



KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT danışmanlığında, Gürcan GÖKÇE tarafından sunulan “Elektron Verici Grupların Büyüklüğünün Ve Elektron Verici Gücünün Bant Aralığı Üzerine Etkisi : [1,2,5]Tiyadiazol[3,4-g]kinoksalin Elektron Alıcı Tabanlı V-A-V Tipi Polimerler” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 16.01.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

İmza:



Üye: Prof. Dr. Atilla CİHANER

İmza:



Üye: Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

ELEKTRON VERİCİ GRUPLARIN BÜYÜKLÜĞÜNÜN VE ELEKTRON VERİCİ GÜCÜNÜN BANT ARALIĞI ÜZERİNE ETKİSİ: [1,2,5]TİYADİAZOL[3,4-G]KİNOKSALİN ELEKTRON ALICI TABANLI V-A-V TİPİ POLİMERLER

GÖKÇE, Gürcan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

Ocak 2018, 69 sayfa

6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin elektron alıcı grubunu ve tiyofen, 3,4-etilendioksitiyofen ve 3,3-didesil-3,4-propilendioksitiyofen elektron verici gruplarını içeren sırasıyla poli(6,7-difenil-4,9-di(tiyofen-2-il)-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin) (P1), poli(4-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2,3-dihidrotiyeno [3,4-b][1,4]dioksin-7-il)-6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin) (P2) ve poli(4-(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin-6-il)-9-(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin-8-il)-6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo [3,4-g] kinoksalin) (P3) polimerleri elektrokimyasal ve/veya kimyasal yöntemle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ardından polimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri analiz edilmiştir. Elektrokimyasal ve optik analizlerden elde edilen veriler aynı elektron alıcı ve farklı elektron verici grubu içeren polimerlerin bant aralıklarının elektron verici grupların kuvvetine ve büyüklüğüne, aynı zamanda bant aralığı belirleme yöntemine bağlı olarak 0,59- 1,24 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Bu çalışmada varılan en önemli sonuç şudur: Eğer elektron verici grup fiziksel olarak büyük bir grupsa, genel olarak bilinen genel kanı “zayıf elektron verici grubu içeren polimer kuvvetli elektron verici grubu içerene göre daha yüksek bant aralığına sahiptir” durumunun dışına çıkılması söz konusudur.

Anahtar Kelimeler: Bant aralığı mühendisliği, çözünebilir polimer, düşük bant aralıklı polimer, 3,4-etilendioksitiyofen, 3,4-propilendioksitiyofen, sterik etki, tiyadiazolokinoksalin, tiyofen.

ABSTRACT

[1,2,5]THIADIAZOLO[3,4-G]QUINOXALINE ACCEPTOR BASED D-A-D TYPE POLYMERS: EFFECT OF STRENGTH AND SIZE OF DONORS ON THE BAND GAP

GOKCE, Gurcan
M. Sc., Chemical Engineering
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Merve ICLİ OZKUT
January 2018, 69 pages

Electrochromic polymers based on 6,7-diphenyl-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline acceptor and thiophene, 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,3-didecyl-3,4-proylenedioxythiophene donors, namely poly(6,7-diphenyl-4,9-di(thiophen-2-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline) (P1), poly(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-7-yl)-6,7-diphenyl-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline) (P2), and poly(4-(3,3-didecyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-6-yl)-9-(3,3-didecyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-8-yl)-6,7-diphenyl-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline) (P3), respectively, were electrochemically and/or chemically synthesized and characterized. Electrochemical and optical properties of the polymers were then investigated. The results, which were obtained electrochemically and optically, indicate that the polymers bearing the same acceptor and different donor units have band gap range of 0.59–1.24 eV depending on the strength and size of the donor units and band gap determination method. A significant finding in this study was the phenomenon that when the acceptor is physically huge, the general rule that a weak donor would have a high band gap whereas a strong donor would have low band gap can be broken due to the torsional angles/steric hindrances involved with physically large donor molecules.

Keywords: Band gap engineering, 3,4-ethylenedioxythiophene, low band gap polymer, 3,4-proylenedioxythiophene, steric hindrance, soluble polymer, , thiadiazoloquinoxaline, thiophene.



*This thesis is dedicated to my dearest nephew who is Derin GOKCE.
(Bu tezi sevgili yeğenim Derin GÖKÇE'ye ithaf ediyorum.)*



ÖN SÖZ

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen, en ufak moral düşüklüğümde dahi beni cesaretlendiren ve yaptığım her yanlışı alçak gönüllülikle hevesimi kırmadan tolere eden tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

"Dünyayı güzellik kurtaracak ve bir insanı sevmekle başlayacak her şey" diyerek teşekkür etmek istediğim; gönül eşim, laboratuvar arkadaşım, sırdaşım ve içinde daha sayamadığım birçok güzellik barındıran Esra TÜTÜNCÜ'ye tez yazım süresince bana göstermiş olduğu sabrı, deneyler sırasındaki işbirliği, biriktirmiş ve biriktirecek olduğum tüm güzel anılar için gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi her türlü destek ve emeklerini üzerimden eksik etmeyen ve her ne koşulda olursa olsun yanımda olan annem Saniye GÖKÇE ve babam Hasan GÖKÇE'ye teşekkür ederim.

Abim Özcan GÖKÇE ve yengem Derya GÖKÇE'ye bana her konuda yapmış oldukları desteklerden dolayı teşekkür ederim. Sevgili kardeşlerim Süleyman ve Gamze GÖKÇE'ye her daim beni onurlandırdıkları ve gururlandırdıkları için teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 214Z306 No'lu proje ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi tarafından 2015-FBE-YL329 no.lu BAP projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ve YYÜ BAP Başkanlığı'na teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
EKLER LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ	3
2.2. Bant Aralığı Teorisi	5
2.3. İletken Polimerlerde Bant Aralığının Hesaplanması	10
2.4. Elektron Verici-Elektron Alıcı-Elektron Verici (V-A-V) Yöntem ve Monomer Tasarımı	13
2.5. Elektrokromizm	16
2.6. Polimerizasyon Teknikleri.....	17
2.6.1. Elektrokimyasal polimerizasyon	17
2.6.2. Kimyasal polimerizasyon	18
2.7. İletken Polimerler İçin Bazı Karakterizasyon Yöntemleri	19
2.7.1. Elektrokimyasal analiz.....	19
2.7.2. Spektroelektrokimyasal analiz.....	20
2.7.3. Renk ölçümü.....	21
2.7.4. Jel geçirgenlik kromatografisi	22
2.7.5. Nükleer manyetik rezonans (NMR).....	23
2.8. Tezde Gerçekleştirilen Çalışmaların Amacı	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Kullanılan Kimyasallar	27
3.2. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	27
4. DENEYSEL YÖNTEM	29
4.1. Monomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	29

5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
5.1. Monomerlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Elektropolimerizasyonları.....	33
5.2. Polimerlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	36
5.3. Polimerlerin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	46
5.4. Polimerlerin Renk Analizlerinin Yapılması	49
5.5. Kimyasal Polimerizasyonla Sentezlenen Polimerin (P3-C) Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Yolla Sentezlenen Eş Değeri (P3-E) ile Kıyaslanması.....	52
6. SONUÇ.....	55
7. KAYNAKLAR.....	57
8. EKLER	61
9. ÖZGEÇMİŞ (CV)	69

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İletken polimerler için yaygın olarak kullanılan dopantlar.	4
Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin katkılandırma dereceleri.	5
Çizelge 5.1. P1 polimerinin ve türevlerinin elektrokimyasal ve optik verileri.....	42
Çizelge 5.2. P1-P3 polimerinin ve türevlerinin elektrokimyasal ve optik verileri (R=-C ₁₀ H ₂₁).	44
Çizelge 5.3. P1 polimerinin p-katkılandırma sırasında renk analizi.....	50
Çizelge 5.4. P1 polimerinin n-katkılandırma sırasında renk analizi.....	50
Çizelge 5.5. P2 polimerinin p-katkılandırma sırasında renk analizi.....	50
Çizelge 5.6. P2polimerinin n-katkılandırma sırasında renk analizi.	50
Çizelge 5.7. P3 polimerinin p-katkılandırma sırasında renk analizi.....	51
Çizelge 5.8. P1-P3 polimerleri için ΔE_{ab} *değerleri ve göz tarafından algılanan renkleri.	52



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.Yaygın olarak kullanılan bazı konjuge polimerler.....	3
Şekil 2.2.Poli(pirol) polimerinin ClO_4^- anyonu ile %33 katkılandırılması	4
Şekil 2.3 Polimer zincirinin sisteme elektron vermesiyle bant aralığının (E_g) daralması. 7	
Şekil 2.4.Politiyofen iletken polimerinin polaron ve bipolaron yapıları ve bu yapılardaki bant aralığı değişimi.....	8
Şekil 2.5. Poliasetilen'den günümüz iletken polimer yapıları ve bant aralıkları (*Yukarıda örneklendirilen iletken polimerlerin verilen bant aralıkları elektrokimyasal analizle bulunan değerlerdir. Yalnızca P(PTQP)'nin bant aralığı SPEL analizi ile hesaplanmıştır).....	9
Şekil 2.6.a) Döngülü voltametriden ve b) diferansiyel puls voltametriden bant aralığı hesaplanması	11
Şekil 2.7.Soğurma spektrumundan bant aralığının hesaplanması	13
Şekil 2.8.a) Farklı V ve A grupların kimyasal yapıları ve sahip oldukları HOMO ve LUMO enerji seviyeleri b) V-A-V yöntemine göre tasarlanmış bazı iletken polimerlerin bant aralığı değerleri ($R=\text{C}_6\text{H}_{13}$).	15
Şekil 2.9. Genel hatlarıyla bir elektrokimyasal hücre.	17
Şekil 2.10. Polimer moleküllerinin dolgu kolonda büyüklüklerine göre kolon dibine ulaşmak için izledikleri yol	22
Şekil 2.11. Tiyadiazol ve bistiadiazol tabanlı bazı polimerlerin bant aralığı değerleri (P4-P5, P6 , P7 , P8 , P9).	24
Şekil 2.12. 1,2 ve 3 monomerlerinin ve bunların polimerlerinin (sırasıyla P1, P2 ve P3'ün) kimyasal yapıları.	26
Şekil 4. 1. 3,3 - didesil - 3,4 - dihidro-2H - tiyeno [3,4-b] [1,4] dioksefin'in (21) sentez tepkimesi.	29
Şekil 4.2.V grupların Stille Kenetlenme Tepkimesine hazırlanması.....	29
Şekil 4.3. A grubun bromlu türevi şeklinde elde edilmesi.	30
Şekil 4.4. 1-3 monomerlerinin Stille Kenetlenme Tepkimesi ile sentezi.	31

- Şekil 5.1. (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 monomerlerinin 0,1 M TBAH/ DCM içerisinde Ag/ AgCl referans elektroda karşı mVs^{-1} tarama hızında döngülü voltametrisi.34
- Şekil 5.2. (a) 1 monomerinin 0,1 M TBAH/ DCM içerisinde, (b) 2monomerinin 0,1 M TBAH/ DCM içerisinde ve (c) 3 monomerinin 0,1 M TBAH/ DCM: ACN (5: 95, h: h) içerisinde 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl referans elektroda karşı sırasıyla P1, P2veP3 elde etmek amacıyla döngülü voltametrileri.35
- Şekil 5.3. (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 0,1 M TBAH/ ACN içerisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında Ag/AgCl referans elektroda karşı döngülü voltametrileri (R:- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$).37
- Şekil 5.4.(a) P1, (b) P2 ve (c) P3 0,1 M TBAH/ACN içerisinde Ag/AgCl referans elektroda karşı 20 mVs^{-1} 'den 120 mVs^{-1} 'e (20 mVs^{-1} 'lik aralıklarla) farklı tarama hızlarında döngülü voltametrileri (R:- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$). İç şekiller: Tarama hızlarına karşı akım değerlerinin değişimi.38
- Şekil 5.5. (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 0,1 M TBAH/ACN içerisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında Ag/AgCl referans elektroda karşı diferansiyel puls voltametrisi (R:- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$).40
- Şekil 5.6. P1, P2 ve P3 polimerlerinin diferansiyel puls voltametriden hesaplanan E_{onset} potansiyel değerleri ve bu değerlerden hesaplanan HOMO, LUMO ve bant aralığı değerleri (*P3 polimerinin n-katkılandırması olmadığından yalnızca HOMO değeri hesaplanmış, LUMO değeri ise optik bant aralığı ve hesaplanan HOMO değerlerinden faydalanarak bulunmuştur).41
- Şekil 5.7. (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 polimerlerinin 0,1 M TBAH/ACN içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında normal şartlar altında döngülü voltametri ile elektrokimyasal kararlılık testleri; Q_a : anodik depolanan yük, i_{pa} : anodik sinyal akım değeri, i_{pc} : katodik sinyal akım değeri. İç şekiller: Polimerlerin farklı tarama sayılarındaki döngülü voltametrileri.45
- Şekil 5.8. ITO elektrot üzerindeki (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 polimerlerinin farklı anodik potansiyellerde Ag tel elektorda karşı spektroeletrokimyasal davranımları. İç şekiller: Uygulanan potansiyeller ve her bir polimerin kimyasal yapısı.47
- Şekil 5.9. 3 damla hidrazin hidrat ile nötral hale getirilmiş (a) P1 ve (b) P2 polimerlerinin UV-Vis-NIR spektrumları.48
- Şekil 5.10. ITO elektrot üzerindeki (a) P1, (b) P2 ve (c) P3polimerlerinin farklı katodik potansiyellerde Ag tel elektroda karşı spektroeletrokimyasal davranımları. İç şekiller: Uygulanan potansiyeller ve her bir polimerin kimyasal yapısı.49

Şekil 5.11. Pt elektrot üzerine damlatma yöntemi ile kaplanan P3-C polimerinin farklı tarama hızlarında (20 mVs^{-1} 'dan 120 mVs^{-1} 'a 20 mVs^{-1} aralıklarla) Ag/AgCl referans elektroda karşı elektrokimyasal davranımı. İç şekil: Akım değerlerinin tarama hızı ile değişimi.....53

Şekil 5.12. ITO üzerine damlatma kaplama yöntemi ile kaplanan P3-C polimerinin Ag tel elektroda karşı $0,1 \text{ M}$ TBAH/ACN içerisinde spektroeletrokimyasal davranımı.53





EKLER LİSTESİ

Ek	Sayfa
Ek 1. 1 monomerinin d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H NMR spektrumu	61
Ek 2. 1 monomerinin d-CHCl ₃ içerisinde ¹³ C NMR spektrumu	61
Ek 3. 2 monomerinin d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H NMR spektrumu	62
Ek 4. 2 monomerinin d-CHCl ₃ içerisinde ¹³ C NMR spektrumu	62
Ek 5. 3 monomerinin d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H NMR spektrumu	63
Ek 6. 3 monomerinin d-CHCl içerisinde ¹³ C NMR spektrumu.....	63
Ek 7. P3-C polimerinin d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H NMR spektrumu	64
Ek 8. 1 monomerinin HRMS verisi	64
Ek 9. 2 monomerinin HRMS verisi	65
Ek 10. 3 monomerinin HRMS verisi	65
Ek 11. (a) 1, (b) 2ve (c) 3 monomerlerinin FTIR spektrumları.....	66
Ek 12. (a) P3-E (M _n = 288100; M _w = 297200; M _z = 306400; PDI= 1,03) ve (b) P3-C (M _n = 504700; M _w = 654200; M _z = 843100; PDI= 1,30) polimerlerinin GPC sonuçları.....	67



SİMGELER

Simgeler	Açıklama
A	Elektron Alıcı Grup
ACN	Asetonitril
DB	Değerlik Bandı
DCM	Diklorometan
d-CHCl₃	Dötöro Kloroform
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
E_g	Bant Aralığı
HI	Heterojenlik İndeksi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbital
ITO	İndiyum Kalay Oksit
İB	İletkenlik Bantı
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbital
M_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Kütlece Ortalama Molekül Ağırlığı
M_z	Z- Ortalama Molekül Ağırlığı
ProDOT	3,4-Propilendioksitiyofen
TBAH	Tetrabütilamonyum Heksaflorofosfat
THF	Tetrahidrofuran
V	Elektron Verici Grup
V-A-V	Elektron Verici -Elektron Alıcı -Elektron Verici



1. GİRİŞ

Polimer terimi 1900'lü yılların başından itibaren bilim dünyasında yerini almışken, polimerlerin veya günlük hayattaki genel kullanılan isimleri ile plastiklerin iletken olabileceği fikri ancak bu yüzyılın sonuna doğru (1977 yılında) ortaya çıkmıştır. Shirakawa ve arkadaşlarının öncülüğünde poliasetilen filminin üzerine yapılan çalışmalar, iletken polimerlerin keşfi niteliğinde olmuştur ve bu çalışma Shirakawa, McDiamid ve Heeges'a 2000 yılı Nobel kimya ödülünü kazandırmıştır (Chiang ve ark., 1977; 1978) . Günümüzde iletken polimerlerin bilim dünyasında oldukça önemli bir yere sahip olmasının temel nedeni ise, bu malzemelerin hem polimerlerin üstün özelliklerini (korozyona karşı dayanıklılık, kimyasal ve açık hava koşullarında kararlılık, kolay işlenebilirlik, hafiflik, esneklik, darbe dayanımı vb.) hem de (yarı)iletken malzeme özelliğini tek bir yapıda bulundurmasıdır. İletken polimerler sahip oldukları bu üstün özelliklerinden dolayı ışık saçan diyotlar (LEDs) (Greenham ve ark., 1993; Goel ve ark., 2008) transistörler (Muccini, 2006) fotovoltailer (Schmidt-Mende ve ark., 2001; Hagberg ve ark., 2008), elektrokromik cihazlar (optik ekranlar (Bange ve Gambke, 1990) , akıllı pencereler (Pennisi ve ark., 1999; Rauh, 1999), aynalar (Mortimer, 1997; Rosseinsky ve Mortimer, 2001) ve kamuflaj malzemeleri (Chandrasekhar ve ark., 2002; Beaupré, 2009)) gibi alanlarında kendilerine yer bulmuştur. Kolay işlenebilirlik, yüksek optiksel zıtlık, tek bir malzeme ile birden çok rengin elde edilebilmesi (elektrokromik uygulamalarda farklı potansiyellerde farklı renklerin elde edilebilmesi), kısa cevap süresi ve açık hava koşullarında kararlılık gibi özellikler bu malzemeleri anorganik eşdeğerleri ile yarışır hale getirmiştir.(Ozkut, 2011).

Bu çalışma, V-A-V yöntemine göre tasarlanmış aynı elektron alıcı grubu (6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin) içeren, farklı fiziksel büyüklük ve farklı elektron sunucu kuvvette üç farklı elektron verici grubu (tiyofen; 3,4-etilendioksitiyofen; 3,4-propilendioksitiyofen) içeren üç iletken polimerin (poli(6,7-difenil-4,9-di(tiyofen-2-il) - [1,2,5] tiyadiazolo [3,4-g]kinoksalin) (P1), poli(4-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b] [1,4]dioksin-7-il)-6,7-difenil - [1,2,5] tiyadiazolo [3,4-g] kinoksalin) (P2) ve poli (4- (3,3-didesil-3,4-dihidro

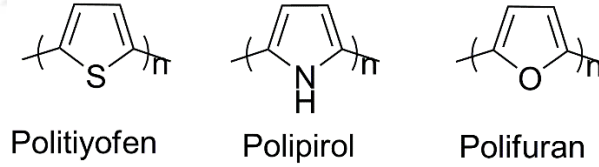
-2H-tiyeno[3,4-b] [1,4] dioksefin-6-il)-9-(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4] dioksefin-8-il) -6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin) (P3))elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonla sentezi, elde edilen polimerlerin ise elektroanalitik ve spektroskopik analizlerini içermektedir. Çalışmada V grupların büyüklüğünün ve elektron verici gücünün bant aralığı üzerine etkisi incelenmiştir.



2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

2.1. İletken Polimerlerin Yapısı ve İletken Polimerlerin Katkılandırılması (Doping)

Bir maddenin iletken olabilmesi için bant aralığının sıfır olması gerekmektedir, ancak iletken polimerlerin sahip oldukları bant aralığı değerleri yarı iletken malzemelerin sahip oldukları bant aralığı değerlerindedir. İletken (sıfır bant aralıklı) polimeri sentezlemek için bilim dünyasında çalışmalar sürdürülmektedir. İletken polimerlerdeki (yarı)iletkenlik konjuge π elektronları üzerinden sağlanır; π bağlarındaki elektronların tek ve çift bağlar üzerinden delokalizasyonu buradaki temel etkindir. Ancak delokalizasyon (yarı)iletkenlik için tek başına yeterli değildir; elektronik iletkenliği elektron hareketleri sağladığı için, çeşitli yöntemlerle (kimyasal veya elektrokimyasal) bu π bağları üzerinde yükler (elektronlar veya elektron boşlukları) oluşturularak (katkılandırma) polimere iletkenlik özelliği kazandırılmış olur. Şekil 2.1’de yaygın olarak kullanılan konjuge polimerlere örnek verilmiştir.



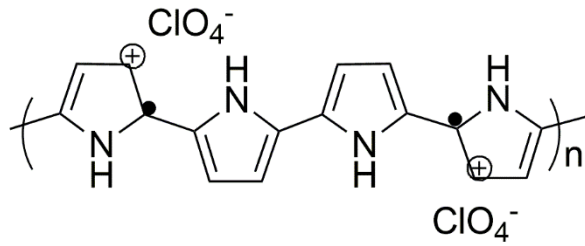
Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan bazı konjuge polimerler

Konjuge bir polimerin iletkenlik değerini (yarı)iletken malzemelerin iletkenlik değerlerine yakınlaştırmak için yapılan işleme katkılandırma adı verilir. İki tür katkılandırma işlemi vardır. Bunlardan ilki konjuge polimer zincirinden elektron koparılması yani yükseltgenme (pozitif katkılandırma/ p-doping) ile katkılandırmadır. Diğeri ise konjuge polimer zincirine elektron eklenmesiyle yani indirgenme (negatif katkılandırma/n-doping) ile katkılandırmadır. Katkılandırma işleminde kullanılan bazı katkılandırıcı iyonlara (dopantlara) Çizelge 2.1. de örnekler verilmiştir (Chandresekhar, 1999).

Çizelge 2.1. İletken polimerler için yaygın olarak kullanılan dopantlar

Tür	Dopant	Formülü
Anyonik	Klorür	Cl^-
	Perklorat	ClO_4^-
	Tetrafloroborat	BF_4^-
	Paratoluensülfonat	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$
	Trifloromethansülfonat	CF_3SO_3^-
Katyonik	Heksaflorofosfat	PF_6^-
	Lityum iyonu	Li^+
	Sodyum iyonu	Na^+

Polimer zinciri bilindiği üzere yüksek molekül ağırlıklıdır ve düzlemsel olmayan sarmal zincir yapıdadır. Ayrıca her polimer zincirinin yapısında bulundurduğu farklı gruplar nedeniyle, ikincil etkileşimler sonucu (dipol-dipol, H bağı gibi) polimerlerin stereokimyasal davranımları farklıdır. Dolayısıyla polimer yapısının ve kullanılan dopantların katkılandırma derecesine doğrudan etkisi vardır ve herhangi bir polimerin her bir farklı dopantla katkılandırılmasının bir derecesi söz konusudur. Örneğin, konjuge bir polimerde dopant polimer zinciri içerisinde her 4 monomerden 2'sini katkılandırmış ise bu polimerin kullanılan dopant ile katkılandırma derecesi % 50 değerindedir (Şekil 2.2).

Şekil 2.2. Polipirol polimerinin ClO_4^- anyonu ile %50 katkılandırılması.

Bazı dopantlarla katkılandırılan polimerler ve katkılandırma dereceleri Çizelge 2.2.'de gösterilmektedir (Chandresekhar, 1999).

Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin katkılandırma dereceleri

Polimerler	Katkılandırma Dereceleri/ Kullanılan Dopant
Polipirol	% 33 ClO_4^-
Politiyofen	% 30 ClO_4^- , % 6 PF_6^-
Polianilin	%42 Cl^-
Poliparafenilen	%44 Li^+

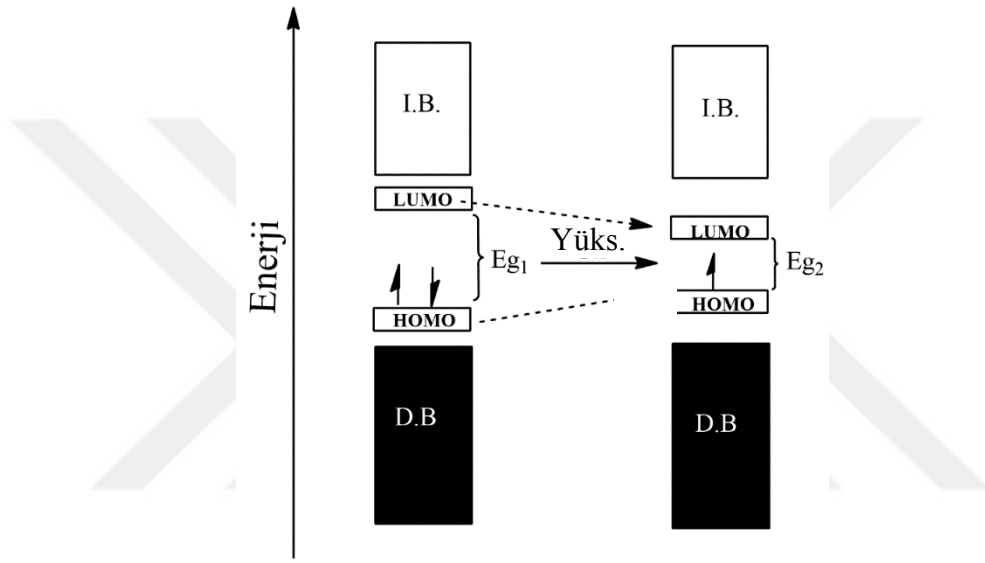
2.2. Bant Aralığı Teorisi

Değerlik bandı (DB) ile iletkenlik bandı (İB) arasındaki enerji farkına bant aralığı (E_g) denir. İster moleküler boyutta ister atomik boyutta düşünülün her iki durumda da malzemelerin sahip oldukları elektronların bulunduğu enerji seviyeleri vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerine dizilmiş durumdadırlar. Nötr durumda bileşiklerin sahip olduğu elektronlar teoride değerlik bandında konumlanmış bir şekildedir. Bir başka deyişle normal şartlarda (molekülde herhangi bir uyarılma veya katkılandırma olmadığı durumda) elektronlar değerlik bandı enerji seviyelerinde bulunurken, iletkenlik bandı enerji seviyeleri boş durumdadır. Elektron geçişleri temel olarak iki enerji seviyesi arasında olur; en yüksek enerji seviyeli dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerji seviyeli boş orbital (LUMO). Bu bileşiklere bir potansiyel (sürücü güç) uygulandığında, değerlik bandındaki elektron(lar) polimer zincirinden koparılır, böylelikle iletkenlik mekanizması oluşmaya başlar. Fakat her zaman bir maddeye potansiyel uygulandığında maddeden elektron koparılması veya maddeye elektron eklenmesi gerçekleşmez. Diğer bir deyişle maddelerin doğası gereği iletkenlik, yarı iletkenlik veya yalıtkanlık davranımları söz konusudur. Konjuge polimerler yarı iletken malzemelerdir ve bir malzemenin yarı iletken özellik göstermesi demek sahip olduğu bant aralığının 3eV'dan düşük olması demektir. Bunun yanı sıra bant aralığı 3 eV'dan büyük ise madde yalıtkan, bant aralığı 0 eV ise iletken özelliktedir (Ozkut, 2011).

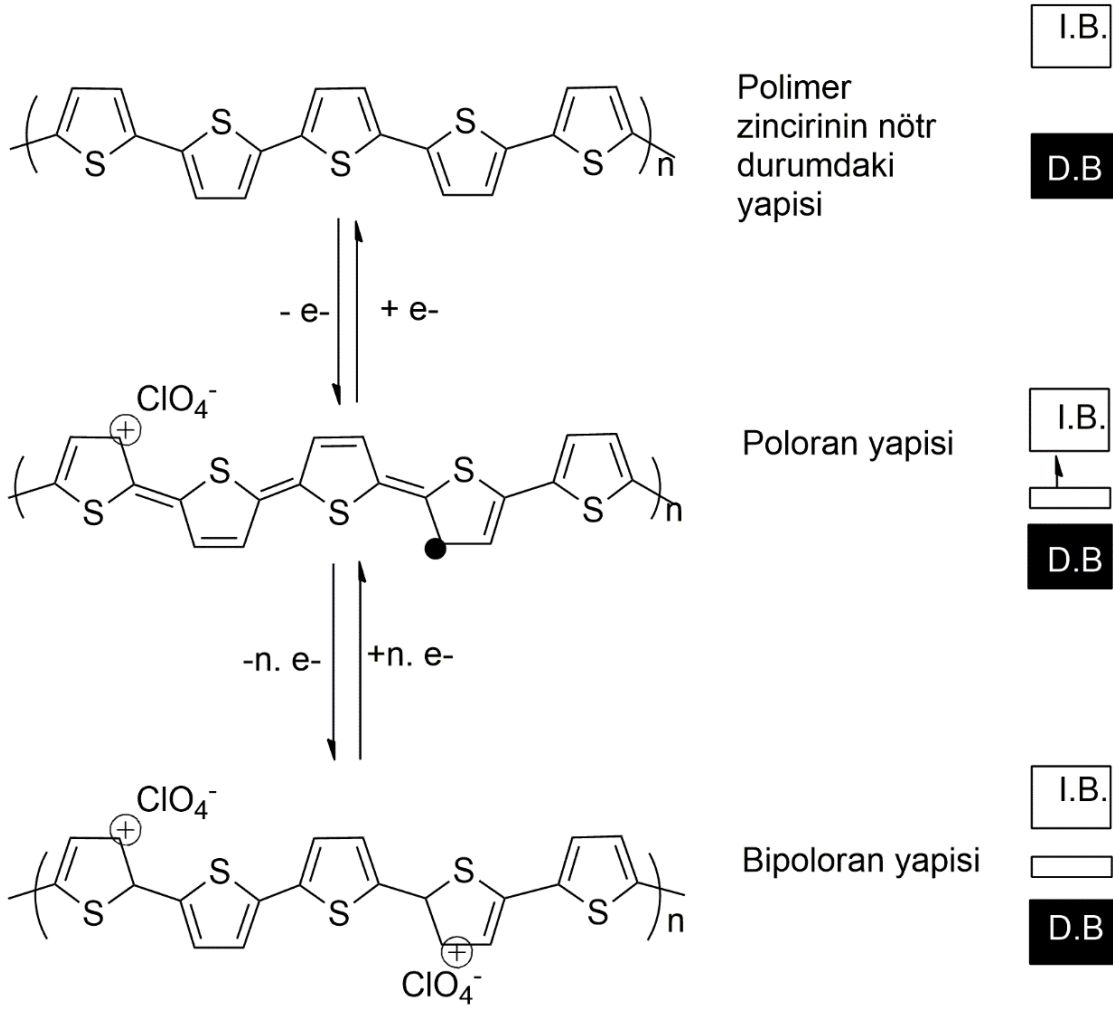
Konjuge polimerler (iletken polimerler) katkılandırıldığında, indirgenerek veya yükseltgenerek yeni enerji seviyeleri oluşur. Yükseltgenme durumunda HOMO seviyesinden elektron uzaklaştırılması sonucu HOMO seviyesinin nötral haldeki



duruma göre enerjisi yükselir. Yani HOMO seviyesinden bir elektron uzaklaştırmak bu enerji seviyesinin iletkenlik bandına biraz daha yakınlaşması demektir (Şekil 2.3). Dolayısıyla bant aralığının daralması demektir. Konjuge polimer zinciri üzerinden koparılan bir elektron sonucu oluşan yapı polaron, yapı elektronca doygunluğa ulaştığında yapı içinde bulunan serbest elektronlar birleşmeye başlar bunun sonucunda oluşan yapı ise bipolaron yapısıdır (Şekil 2.4) ve oluşan bu yeni yüklü yapılar bant aralığını daraltarak polimerin iletkenlik değerini arttırmaktadır.

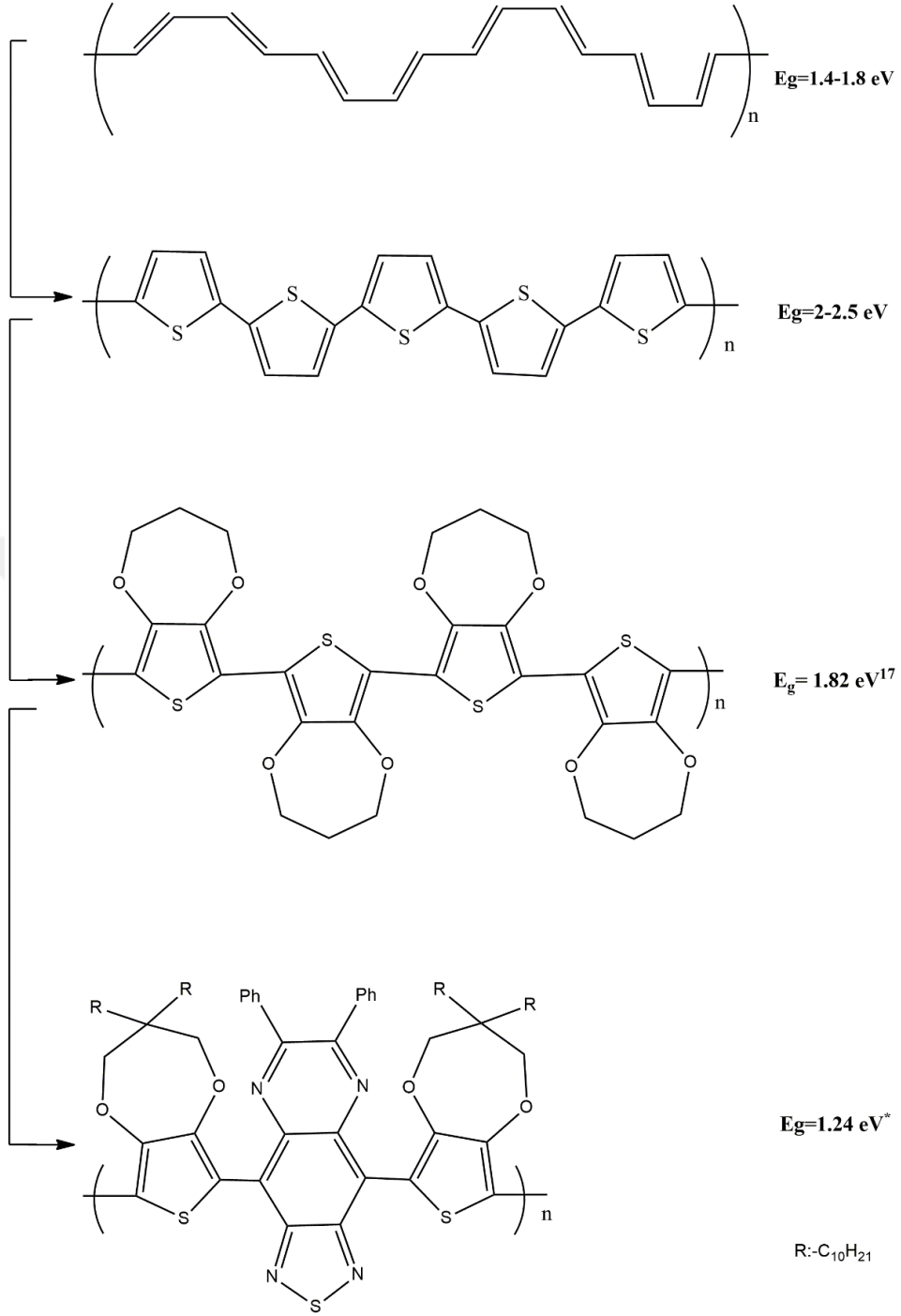


Şekil 2.3. Polimer zincirinden sisteme elektron alınmasıyla bant aralığının (E_g) daralması.



Şekil 2.4. Poli(tiyofen) iletken polimerinin polaron ve bipolaron yapıları ve bu yapılardaki bant enerji bantları değişimi.

I_2 buharı ile 10^7 katı iletkenliği arttırılan ve bakır kadar iletken olabilen poliasetilenden başlanarak politiyofen, poli(propilendioksitiyofen) ve PTQP (poli(4-(3,3-dialkil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin-6-il)-9-(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno [3,4-b] [1,4]dioksefin-8-il)-6,7-difenil- [1,2,5] tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin)) polimerlerinin tekrarlanan birimlerinin yapıları ve bant aralıkları Şekil 2.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Poliasetilen'den günümüz iletken polimer yapıları ve bant aralıkları (*Yukarıda örneklendirilen iletken polimerlerin verilen bant aralıkları elektrokimyasal analizle bulunan değerlerdir. Yalnızca P(PTQP)'nin bant aralığı SPEL analizi ile hesaplanmıştır) (Ozkut, 2011).

2.3. İletken Polimerlerde Bant Aralığının Hesaplanması

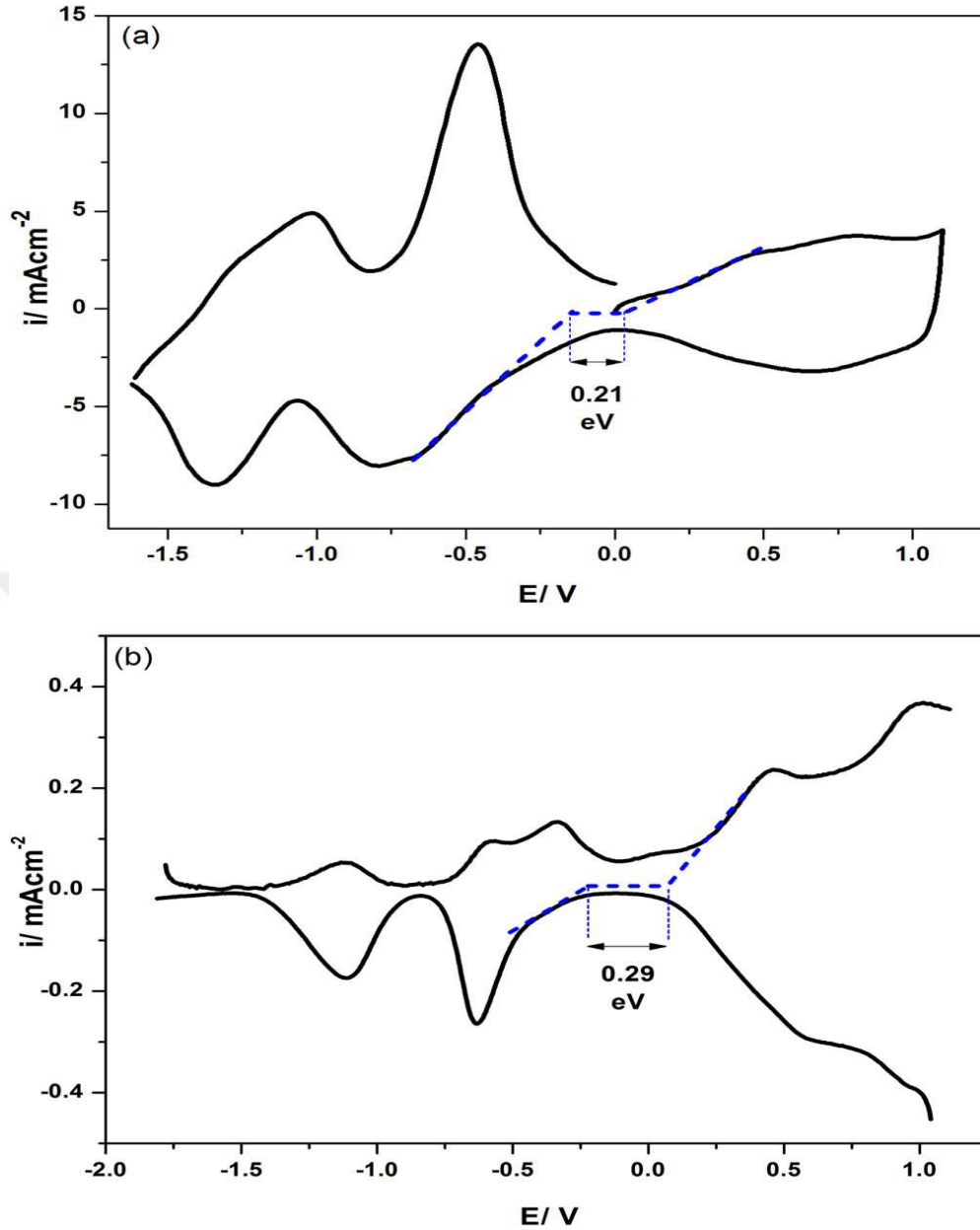
Konjuge polimerlerin bant aralıkları, döngülü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve nötral haldeki soğurma spektrumu verileri kullanılarak hesaplanabilir. Döngülü voltametri ve diferansiyel puls voltametri verileri kullanılarak bant aralığı ölçümü yapılmak istendiğinde, bant aralığı ölçümü yapılacak olan iletken polimerin hem negatif katkılandırılabilmesi (n-doping) hem de pozitif katkılandırılabilmesi (p-doping) gerekmektedir.

Döngülü voltametri ve diferansiyel puls voltametri verilerinden bant aralığı hesaplaması sırasında ilk olarak p-katkılandırmadaki ilk yükseltgenme sinyali ve n-katkılandırmadaki ilk indirgenme sinyali belirlenmelidir. Grafikte akım gradyanının 0 noktasından bir doğru çizilir, belirlenen ilk yükseltgenme ve indirgenme sinyallerinden teğetler çizilir ve çizilen teğetler sıfır doğrusu ile kestirilir. Kesişen noktaların değerleri potansiyel gradyanından okunur. Bunun sonucunda hem p-katkılandırmada yükseltgenmenin başladığı ilk potansiyel değeri ($V_{\text{onset,ox}}$) hem de n-katkılandırmada indirgenmenin başladığı ilk potansiyel değeri ($V_{\text{onset,red}}$) belirlenmiş olur. Bu iki potansiyel değerleri arasındaki fark o polimer için bant aralığını verir (Şekil 2.6). Belirlenen bu değerlerden ayrıca HOMO ve LUMO seviyeleri hesaplanır (Eşitlik 2.1. ve 2.2). Başka bir ifade ile LUMO ve HOMO değerleri arasındaki fark bant aralığını verir (Eşitlik 2.3) (Pommerehne ve ark., 1993; Sun ve ark., 2003).

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset-ox}} + 4.71) \text{ eV} \quad \text{Eşitlik 2.1.}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset-red}} + 4.71) \text{ eV} \quad \text{Eşitlik 2.2.}$$

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad \text{Eşitlik 2.3.}$$



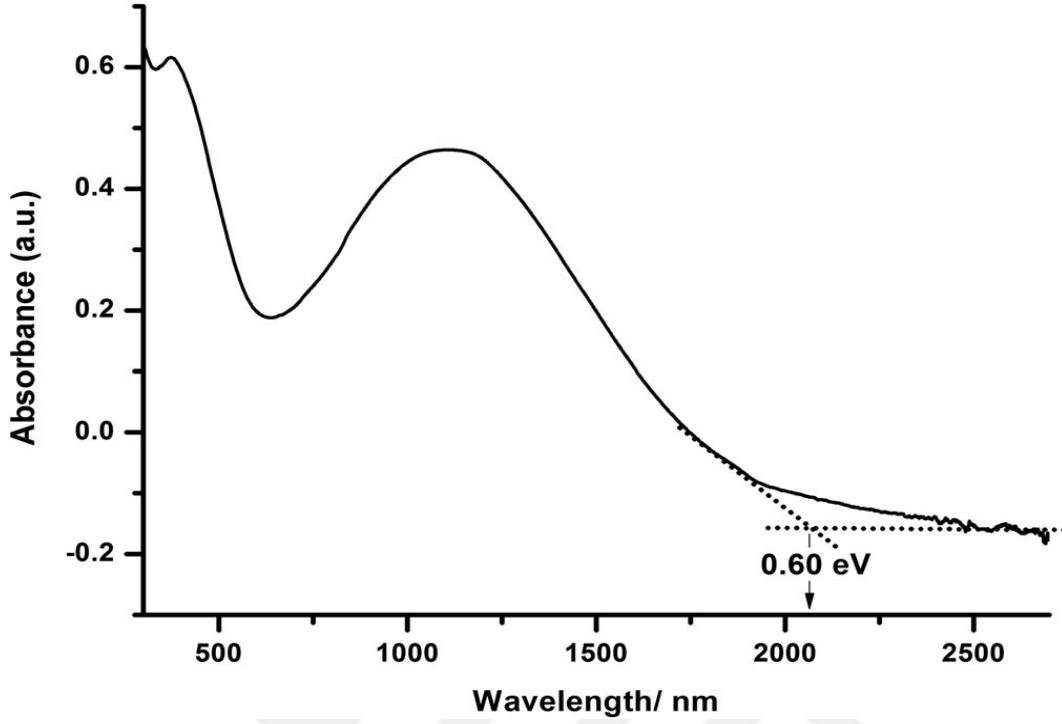
Şekil 2.6. a) Döngülü voltametriden ve b) diferansiyel puls voltametriden bant aralığı hesaplanması (Gokce ve ark., 2017).

İletken polimerlerde, bahsedilen yöntemlerle bant aralığı hesaplanırken yöntemden kaynaklı istenmeyen hatalar ortaya çıkabilir ve bu sebepten bant aralığı hesaplanmasında yanlış sonuçlar elde edilebilir. Bazı iletken polimerler doğası gereği yük depolama ("charge deposition") özelliğine sahiptirler. Üzerlerindeki yükü belli bir potansiyel boyunca taşırlar ve daha sonra bırakırlar. Eğer bu yükleri polimer nötral hale geldiğinde yapısından atmazsa (yani nötral hal potansiyeli uygulandığı halde yükü yapısında tutarsa) polimer analizinde polimerin karakterine ait olmayan yeni sinyaller

ortaya çıkabilir. Bu durum iletken polimerlerde özellikle öncelikle katodik bölge, ardından anodik bölge tarandığında ortaya çıkan bir durumdur. Polimer katodik tarama sırasında yapısına aldığı yükü nötral hale geçmesi için gerekli olan potansiyel uygulandığında yapısından atamaz, anodik bölgede bir yükseltgenme sinyali gibi söz konusu elektron sisteme aktarılır. Bu durumun önüne polimerlerde öncelikle anodik tarama yapılarak geçilebilir. Diğer taraftan, diferansiyel puls voltametri döngülü voltametriye göre yük depolamaya daha az mahal verdiği için, diferansiyel puls voltametri ile elde edilen verilerin bu bağlamda daha güvenilir sonuçlar ortaya koyduğu düşünülebilir.

İletken polimerlerin nötral durumdaki soğurma spektrumları incelenerek de bant aralığı hesaplaması yapılabilmektedir. Herhangi bir iletken polimerin nötral haline ait soğurma spektrumu Şekil 2.7.'de gösterilmektedir. Şekil 2.7.'de görüldüğü üzere $\pi-\pi^*$ soğurma sinyallerinden en uzun dalga boyuna (en düşük enerjiye) sahip olan sinyalden Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi teğetler çizilir. Çizilen bu teğetlerin kesiştiği noktadaki dalga boyu belirlenir (2066 nm) ve bu değer 1240 sabit değerine bölünerek bant aralığı ($1240/2066=0.6$ eV) hesaplanır.

Genellikle bir polimerin bant aralığı hesaplanırken cihaz alt yapısı uygun ise bu üç yöntem de kullanılmalıdır. Beklenen durum her bir yöntemle hesaplanan sonucun bir uyum içerisinde olmasıdır. Birebir aynı sonuçlar elde edilemese de ondalık kısımdaki ufak farklar kabul edilebilir mertebededir.



Şekil 2.7. Soğurma spektrumundan bant aralığının hesaplanması (Gokce ve ark., 2017).

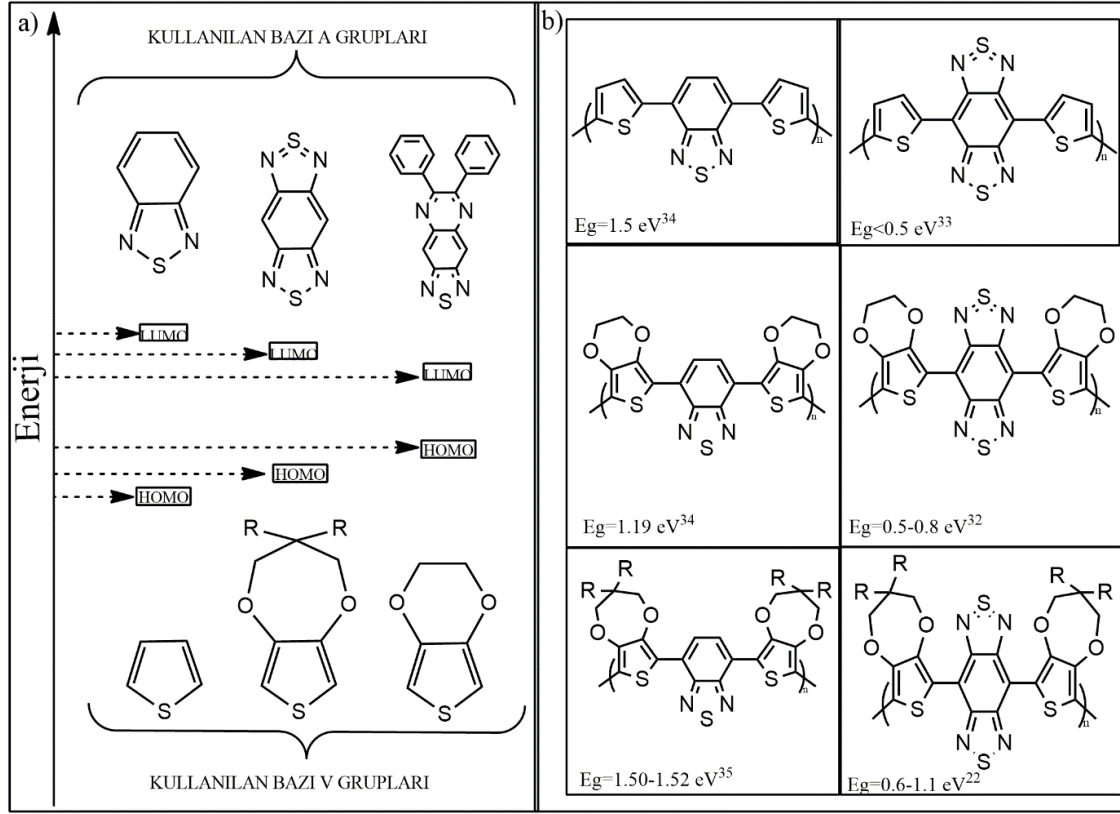
2.4. Elektron Verici-Elektron Alıcı-Elektron Verici (V-A-V) Yöntem ve Monomer Tasarımı

Düşük bant aralıklı polimer sentezlemede kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi elektron verici-elektron alıcı-elektron verici (V-A-V) tipi polimer sentezi yöntemidir. V-A-V tipi konjuge polimer yapısında elektron verici grup (V) HOMO enerji seviyesini önemli ölçüde etkilerken, elektron alıcı grup (A) ise LUMO enerji seviyesini etkilemektedir. Ancak oluşan melez bir yapı olduğu için tam anlamıyla bu seviyelerin bu gruplara doğrudan bağlantılı olarak belirlendiği söylenemez.

(V) seçimi yapılırken, elektron verme isteği yüksek olan atom veya atomlar yapıda bulundurulursa, bu yapının elektron verme isteği oldukça yükselecektir. Yani elektron verici grup seçimi yapılırken yapı mümkün olduğunca elektronca zengin hale getirilmelidir. Bunun sonucunda ise HOMO seviyesi elektron verme isteği az olan gruplara nazaran daha yüksek enerji seviyesinde olacaktır. Elektron alıcı grupta ise yapıya ne kadar fazla elektronegatifliği yüksek atomlar eklenirse bu grubun elektron

çekme eğilimi o kadar arttırılmış olacaktır. Bu durum sonucunda ise LUMO enerji seviyesi daha düşük seviyelere indirilmiş olunur (Şekil 2.8.a). Örneğin, tiyofene göre 3,4-propilendioksitiyofenin elektron verme eğilimi daha fazla iken aralarında en kuvvetli elektron sunucu 3,4-etilendioksitiyofendir. 3,4-etilendioksitiyofenin ve 3,4-propilendioksitiyofenin yapısındaki oksijen atomlarının halkaya sunduğu elektronlar sebebiyle her ikisinin de elektron yoğunluğu tiyofene göre daha fazla ve dolayısıyla elektron verici özellikleri daha fazladır. Tabi ki tek başına elektron yoğunluğu veya elektron alma eğilimi V ve A grupların kuvvetini belirlemez. Polimerler çok büyük zincir yapısında moleküllerdir. Bu sebeple V ve A grupların büyüklüğü polimerin stereokimyasal yapısını ve dolayısıyla optoelektronik özelliklerini önemli ölçüde etkileyecektir.

HOMO enerji seviyesi yüksek ve LUMO enerji seviyesi düşük yapıların birleşimi ile tahmin edileceği üzere düşük bant aralıklı iletken polimerler sentezlenebilir. Ancak moleküller arası etkileşimin de bant aralığı üzerinde etkisi vardır. Örneğin, seçilen gruplar her ne kadar güçlü gruplar olsa dahi büyük yapıda iseler sterik etkilerden dolayı arzu edilen düşük bant aralıklı polimer elde edilemeyebilir. V ve A grupların tasarımından bu grupların aralarındaki etkileşime varıncaya kadar detaylandırmalar literatürde ‘bant aralığı mühendisliği’ altında incelenip açıklanmaktadır (Mullekom ve ark., 2001).



Şekil 2.8. a) Farklı V ve A grupların kimyasal yapıları ve sahip oldukları HOMO ve LUMO enerji seviyeleri b) V-A-V yönetime göre tasarlanmış bazı iletken polimerlerin bant aralığı değerleri ($R=-C_6H_{13}$).

Anorganik türevleriyle karşılaştırıldığında iletken polimerlerin sahip oldukları üstün özellikler (mekaniksel dayanıklılığa sahip olmaları, korozyona dayanıklılıkları, kolay işlenebilir olmaları ve hafif olmaları vb.) bu malzemeleri ileri teknolojik uygulamalar açısından önemli bir noktaya getirmiştir. Teknolojik ve endüstriyel alanlarda uygulanabilirliğinin ucuz ve kolay olması, elde edilen polimerin çözünebilir olmasıyla sağlanacağı için özellikle çözünebilir iletken polimer sentezlenmesi araştırmacıların başlıca hedeflerindendir. Bu amaca ulaşmak için bilinen en temel yollar arasında polimer yapılarına organik çözücünde çözünürlük için alkil ve alkoksi zincirleri eklenmesi (Us ve Iclı Ozkut, 2016), suda çözünürlük için iyonik grupların eklenmesi vardır (Patil ve ark., 1987).

2.5. Elektrokromizm

Kromizm genel olarak malzemenin potansiyel, sıcaklık, ışık ve çözücü gibi bir etkiye maruz kalması sonucu renk değişimiyle tepki vermesidir (Leclerc, 1999) Uygulanan elektrik potansiyeli ile malzemenin renk değiştirmesi ise adından da anlaşılacağı gibi elektrokromizmdir. Bu özellik iletken polimerlerin gösterdiği en yaygın özellikleri arasındadır.

Konjuge polimerlerin renk değişiminin takibi genellikle soğurma spektrumları ile yapılabilir. Aslında söz konusu olan yalnızca renk değişimi de değildir. Bir iletken polimer elektromanyetik spektrumun değişik bölgelerinde de soğurma yapabilir. Örneğin, görünür bölgede soğurma yapan bir polimer ekran uygulamalarında kullanılabilirken, kızılötesi bölgede soğurma yapan bir iletken polimer gece görüş kameralarında kullanılabilir, dolayısıyla elektrokromik polimerlerin oldukça geniş bir kullanım alanı söz konusudur (Trivedi ve Dhawan, 1992; Kelkar ve Bhat, 1993). Ancak iletken polimerlerin elektrokromik cihazlarda kullanımı için taşınması gereken bazı temel özellikler vardır. Bunlar;

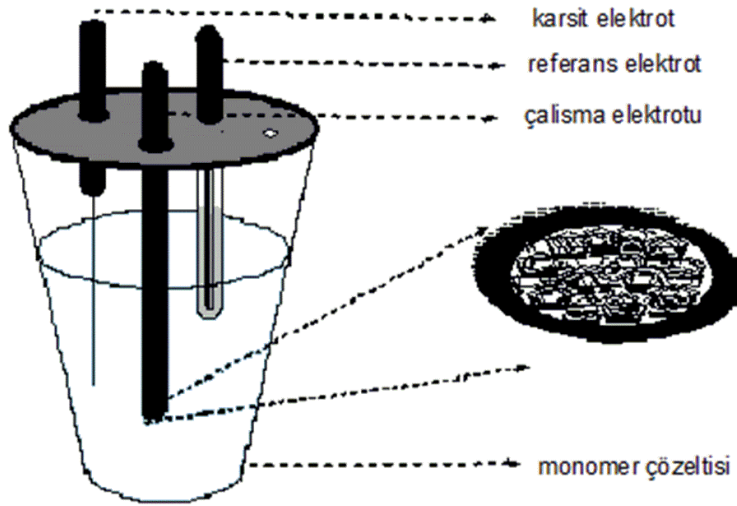
- ✓ Kolay işlenebilir olmalı (çözünebilir olmalı),
- ✓ Açık hava koşullarında kararlı olmalı,
- ✓ Zehirli olmamalı,
- ✓ Verilen potansiyelle uygulanan tüm yüzey homojen olarak renk değiştirmeli ve
- ✓ Kullanım ömrü açısından ortalama milyon kez tekrarlanabilir olmalıdır (Ozkut, 2011).

2.6. Polimerizasyon Teknikleri

2.6.1. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer anodik bölgede döngülü voltametri ile taranarak veya sabit potansiyel/akımla kaplanır. Katodik bölgede polimerizasyonun genelde gerçekleştirilmemesindeki en temel etken, bu bölgede monomerden oluşan radikal anyonun kararsızlığı sonucu polimerizasyonun sağlanamamasıdır.

Elektrokimyasal polimerizasyon 3 elektrotlu sistem üzerinden gerçekleştirilir: Çalışma, referans ve karşıt elektrot (Şekil 2.9). Çalışma elektrotu ve karşıt elektrotun seçiminde üzerinde çalışma yapılacak monomer tipi, çalışmanın amacı gibi etkenler dikkate alınmalıdır. Örnek olarak korozyon çalışması yapılacak bir örnekte çalışma elektrotu olarak paslanmaz çelik veya alüminyum (Al) elektrotu kullanmak gerekir. Eğer polimer filminin görünür bölgedeki spektroeletrokimyasal davranımı incelenecekse ITO elektrotu çalışma elektrotu olarak kullanılmalıdır. Karşıt elektrot olarak çalışmalarda genellikle platin (Pt) elektrot kullanılır. Gümüş tel, Ag/AgCl ve standart kalomel elektrot (SCE) en yaygın kullanılan referans elektrotlardır.



Şekil 2.9. Genel hatlarıyla bir elektrokimyasal hücre.

Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer dışında ortamda çözücü ve destek elektrolit bulunur. Çözücünün monomeri tamamen çözmesi, daha sonra elektrot yüzeyinde oluşturulan ve elektrokimyasal olarak karakterize edilecek olan polimeri

çözmemesi gerekmektedir. Eğer bu kuralı sağlamada tek bir çözücü yeterli değilse çözücü karışımları da kullanılabilir. ACN (Asetonitril)/DCM(Diklorometan) ve su/ etil alkol çözücü karışımları en yaygın kullanılanlarıdır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi sırasında kullanılan çözücüler referans elektroduna, çalışma elektroduna ve seçilen destek elektrolite bağlı olarak belirli bir potansiyel aralığında kullanılabilirler (Wise ve ark., 1998). Elektrokimyasal çalışmalarda kütle aktarımının yalnızca derişim farkıyla olması istenilen bir durumdur. Bu sebepten göç ve konveksiyonel yolla kütle aktarımı olan durumlarını bertaraf etmek gerekmektedir. Konveksiyonel yolla kütle transferinin önlenmesi sistem karıştırılmayarak sağlanır. Göç ile kütle aktarımını bertaraf etmek için ise ortama destek elektroliti eklemek gerekmektedir. Sentezlenen çoğu polimerlerde polimer elektrot yüzeyine kaplandığı için gerçekleşen elektrokimyasal olay difüzyon kontrollü de değildir. Destek elektroliti burada bir yandan göç ile kütle aktarımını engellerken diğer yandan karşıt iyon gibi davranarak polimerin katkılandırılmasını da sağlamaktadır. Kullanılacak destek elektrolitinin seçiminde arzu edilen iletken polimer morfolojisi, iyon büyüklüğü ve polimer büyüme hızı göz önünde bulundurulabilir. Kullanılan başlıca destek elektrolitlere tetrabütilamonyum heksaflorofosfat (TBAH), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄), lityum perklorat (LiClO₄) örnek verilebilir (Ozkut, 2011). Destek elektrolitin elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmasının diğer bir nedeni ise elektrolitik iletkenliği arttırmasıdır.

2.6.2. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon temelde iki mekanizma üzerinden ilerler. Bunlardan ilki basamaklı polimerizasyondur. Bu polimerizasyon tekniği sırasında yapısında iki veya ikiden fazla fonksiyonel grup bulunduran monomer(ler) katalizörsüz veya katalizör yardımıyla polimerleşir(ler). Polimerizasyon sonucunda oluşan polimer dışında ortamda su, alkol veya asit gibi yan ürünler oluşur. Diğer polimerizasyon tekniği ise katılma polimerizasyonudur. Katılma polimerizasyon anyonik, katyonik veya radikalik mekanizma üzerinden ilerler. Endüstriyel polimer üretiminin hemen hemen yarısı serbest radikal zincir tepkimesi üzerinden gerçekleştirilmektedir. Bu teknikte monomer radikalleri oluşturmak için başlatıcı olarak adlandırılan kimyasal

yükseltgeyiciler kullanılmaktadır. Oluşan monomer radikalleri üzerinden monomerler birbirlerine bağlanarak polimer zinciri oluşturmaya başlarlar.

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonlarda genellikle susuz demir (III) klorür, amonyum persülfat, antimon pentaflorür, potasyum dikromat gibi yükseltgeyicilerin kullanıldığı yükseltgeme polimerizasyonu (oxidative polymerization) veya geçiş metal katalizörlü polimerizasyon teknikleri (Stille Kenetlenme, Suzuki Kenetlenme, Grignard Metathesis Tepkimeleri gibi) kullanılır.

2.7. İletken Polimerler İçin Bazı Karakterizasyon Yöntemleri

Polimerlerin birçok farklı analiz yöntemi söz konusudur. Analizde polimerlerin kendi karakteristik özelliklerinin karakterizasyon yöntemine uygunluğu (örneğin, hiçbir çözücüde çözünmeyen bir polimerin jel geçirgenlik kromatografisi ile analizi mümkün değildir) ve polimerlerin kullanılacağı alana yönelik özelliklerinin incelenmesi için uygun analiz yönteminin seçilmesi (örneğin, farklı/yüksek sıcaklıklarda kullanılacak bir polimerin termal analizinin diferansiyel taramalı kalorimetri ve termal gravimetrik analiz gibi yöntemlerle yapılması gereklidir) ilk hedeftir. Burada yalnızca bu çalışmadaki polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan analiz yöntemleri genel olarak anlatılmıştır.

2.7.1. Elektrokimyasal analiz

Elektrokimyasal analizlerde polimerlerin davranımlarını yorumlamak için en fazla kullanılan analiz yöntemi döngülü voltametridir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimer veya kimyasal yöntemle sentezlenip elektrot yüzeyine kaplanan (döndürme, püskürtme veya daldırma ile kaplama) polimer monomersiz elektrolit çözeltisi içerisinde analiz edilir. Polimerlerin elektrokimyasal davranımı genel olarak Eşitlik 2.4 ile açıklanır (Hai Le ve ark., 2017). Eşitlikten görüldüğü gibi sinyalin akım şiddeti tarama hızıyla doğru orantılı değişir. Bu gerçekleşen elektrokimyasal olayın difüzyon kontrollü olmadığının bir göstergesidir. Diğer bir ifade ile eğer elektrot yüzeyinde sentezlenen polimerin akım değeri tarama hızı ile doğru orantılı bir şekilde değişiyorsa, polimer elektrot yüzeyine düzgün bir

şekilde tutunmuştur. Böylelikle herhangi bir uygulamada kullanılacak olan polimer uygulama yüzeyinden kopmayacağı/akmayacağı için tekrarlanabilir aynı elektrokimyasal davranımı defalarca gösterebilecektir. Bu noktada polimerin elektrokimyasal kararlılığı da önemlidir. Polimerin elektrokimyasal kararlılığı yine döngülü voltametri ile veya tekrarlanan kronoamperometri ile ölçülür.

$$i = n^2 F^2 A \Gamma \vartheta \left[\frac{\exp \theta}{RT(1 + \exp \theta)} \right] \quad \text{Eşitlik 2.4}$$

i: Akım değeri

n: Elektron sayısı

F: Faraday sabiti

A: Elektrot yüzey alanı

Γ : Malzemenin kaplandığı alan

ϑ : Tarama hızı

R: Gaz sabiti

T: Sıcaklık

θ : Sabit

2.7.2. Spektroelektrokimyasal analiz

Spektroelektrokimyasal ölçümlerin amacı elektrokromik polimerlerde farklı potansiyellerde polimerin soğurma davranımını incelemektir. Bu ölçümle birçok konuda bilgi sahibi olunabilir: (1) Uygulanan potansiyelle polimer nötral haline getirilir ve soğurma davranımından bant aralığı hesaplanabilir. (2) Döngülü voltametride gözlemlenen indirgenme yükseltgenme olaylarının birer katkılandırma olup olmadığı belirlenebilir (Döngülü voltametride gözlemlenen sinyaller eğer polimer zinciri üzerinde herhangi bir grubun indirgenme/yükseltgenmesine aitse polimerin soğurma spektrumu değişmez ancak eğer n- veya p- tipi katkılandırmaya ait ise polimer zinciri üzerinde gerçekleşen bu olay elbette ki polimerin soğurma davranımını değiştirir. Bu noktada spektroelektrokimyasal ölçümler katkılandırmanın görülebilmesi açısından önemlidir. Ancak oluşan polaran/bipolaranların kesin kanıtı ESR (elektron spin rezonansı) gibi bir yöntemle yapılabilir). (3) Polimerin elektrokromik davranımı incelenebilir.

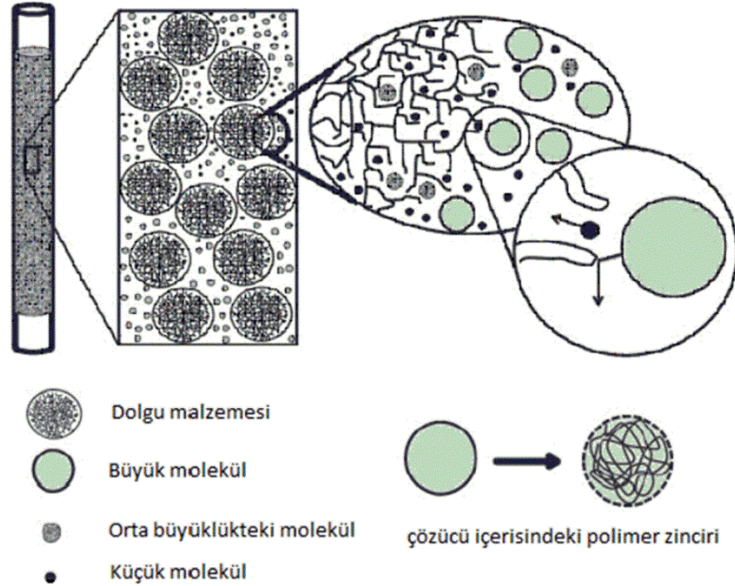
Spektroelektrokimyasal ölçümler yapılırken polimer saydam ITO (“Indium Tin Oxide Coated Glass Slides”) elektrot üzerine kaplanır. Potentiostat/UV-Vis(-NIR) spektrofotometresi tandem çalışması ile ölçüm alınır: Polimere potentiostat ile uygun potansiyeller verilirken, UV-Vis(-NIR) spektrofotometresi ile soğurma davranımı ölçülür.

2.7.3. Renk ölçümü

İletken elektrokromik polimerler belli bir potansiyel aralığında renk değiştirir. İnsan gözü bu renk değişimini bazı tonlarda ayırt edebilir ancak her tonun adlandırabilmesi her zaman mümkün değildir. Zira çoğu zaman bir rengin tonlarını ifade etmekte açık veya koyu ifadelerinin dışında bir tanımlama söz konusu değildir veya her renk tonunun özel bir adı yoktur. Çoğunlukla da renk sübjektif bir kavramdır. Bu sebepten renk değişimini sübjektiflikten çıkarıp objektif bir paydaya getirebilmek amacı ile kolorimetrik ölçümler yapılmaktadır. Renk ölçümü yapılırken CIE (The Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından 1976 yılında geliştirilen $L^*a^*b^*$ renk uzayı kullanılır. Bu ölçüm sırasında malzemenin parlaklık (luminance, L^*), doygunluk (saturation, a^*) ve ton (hue, b^*) olmak üzere üç parametresi ölçülür. Bu yöntemde L^* değeri parlaklığı (0 ile 100 arasında değişen değerlerle siyah-beyaz renk dengesini), a^* değeri doygunluğu (negatif ve pozitif değerler arasında kırmızı-yeşil renk dengesini) ve b^* ise tonu (negatif ve pozitif değerler arasında sarı-mavi renk dengesini) ifade eder (Ozkut, 2011).

2.7.4. Jel geçirgenlik kromatografisi

Polimerlerin gözenekli dolgu malzemeleri ile doldurulmuş kolon yardımı ile molekül ağırlıklarına göre ayrılması yöntemidir. Bu yöntemle kolonun tepesinden beslenen polimerler sahip oldukları molekül büyüklüklerine göre kolon içerisinde ilerlemektedirler. Düşük molekül ağırlıklı polimerler belirli gözenek boyutuna sahip dolgu maddelerinin içerisinde kolon dibine doğru ilerlerken kolon içerisinde alı konma süreleri artacaktır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ise dolgu malzemeleri arasından çok fazla gözeneklerin içerisine girmeden kolon dibine ilerleyecektir ve doğal olarak düşük molekül ağırlıklı yapılara göre daha kısa sürede kolon dibine varacaklardır (Şekil 2.10). Kolon dibinden ilk alınan polimer en yüksek molekül ağırlığına sahip olmalıdır. Kolon dibine ulaşan polimerlerin ölçümü bir dedektör yardımı (kırılma indisi cihazı veya UV-Vis spektrofotometre) ile molekül ağırlığı belirlenecek polimerin kimyasal yapısına benzer molekül ağırlığı bilinen başka bir polimer referans alınarak izlenir ve sonuç olarak bilgisayar üzerinden sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), z-ortalama mol kütlesin (M_z) ve kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) değerleri elde edilir (Saçak, 2008).



Şekil 2.10. Polimer moleküllerinin dolgulu kolonda büyüklüklerine göre kolon dibine ulaşmak için izledikleri yol (Guadalupe ve ark., 2013).

Polimer çözeltisindeki polimer zincirlerinin büyüklüklerinin dağılımı heterojenlik indeksi (HI) ile belirlenir. Heterojenlik indeksi (HI) M_w / M_n oranıyla değerlendirilir. Örneğin HI değerinin bir olması demek polimer çözeltisinde bulunun polimer zincirlerinin büyüklüklerinin birbirine eşit (“homodisperse”) olduğunu gösterir, bu sentetik polimerler için hiçbir zaman mümkün değildir. M_w , M_n ve M_z değerlerinin polimer özellikleri açısından önemi vardır. Örneğin bir polimerin M_n değeri o polimerin çekme mukavemeti, darbe mukavemeti ve sertliği, M_w değeri elastikliği ve M_z değeri ise ışığı saptırma özelliği ve sertliği hakkında bilgi verirler (Guadalupe ve ark., 2013). Dolayısıyla, bir polimerin molekül ağırlığı onun kullanım alanını belirleyen önemli faktörlerden birisidir.

2.7.5. Nükleer manyetik rezonans (NMR)

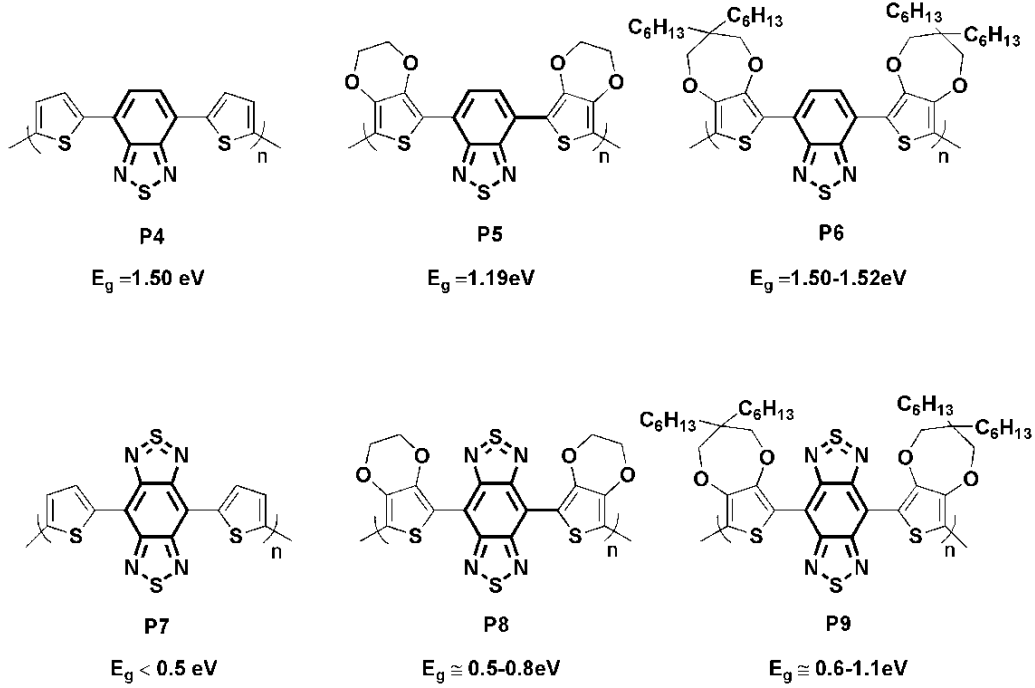
Polimerlerin karakterizasyonunda nükleer manyetik rezonans birçok farklı sebeple kullanılabilir. Örneğin, oldukça spesifik olarak polimerlerin stereokimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılabilir: Polimerlerin taktisitesini belirlemek için uygun bir yöntemdir. Ancak bu yöntem genellikle kontrollü ve katalizörlü polimerizasyonlarda, diğer bir ifade ile polimerizasyon mekanizmasının ve oluşan ürünün stereokimyasının önemli olduğu durumlarda geçerlidir.

V-A-V tipi polimerlerde NMR genellikle polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğinin bir kanıtı olarak kullanılır. Bu noktada polimerizasyonun gerçekleştiği noktadaki H atomlarına ait olan sinyallerin kaybolması ve monomere göre polimer sinyallerinin daha geniş bir sinyal verisine sahip olması beklenir.

2.8. Tezde Gerçekleştirilen Çalışmaların Amacı

Şekil 2.11.'e bakıldığında polimerlerin bant aralığı değerlerinin V ve A grupların kuvvetine bağlı olarak düzenli bir şekilde değiştiği görülmektedir. Örneğin, P4 ve P7 aynı V gruba sahip olsalar da bu polimerlerin farklı A gruba sahip olmaları ve bu A grupların da elektron çekici kuvvetlerinin birbirinden farklı olması sebebiyle bant aralığı değerleri farklıdır: P7, tiyadiazolden daha kuvvetli olan bistiyadiazol (Karikomi ve ark., 1995; Kumar ve ark., 2005; Us ve Iclı Ozkut, 2016) A grubuna sahip olduğu için P4'e

göre daha düşük bant aralığına sahiptir. Benzer davranım P5 ve P8, P6 ve P9 arasında da söz konusudur. Diğer taraftan aynı A grubunu içeren polimerlere bakıldığında, şeklin ilk sütunundaki tiyadiazol içeren polimerlerin bant aralığı değerlerinin V grupların kuvvetine göre düzenli değiştiği gözlemlenmektedir: Tiyofen, EDOT (3,4-etilendioksitiyofen) ve ProDOT (3,4-propilendioksitiyofen) arasında en kuvvetli V grup EDOT iken, en zayıf V grup tiyofen ve ProDOT'un kuvveti ise bu ikisinin arasındadır. Bu durum bant aralığı değerlerine de tiyadiazol A grubunu içeren polimerlerde bu düzen çerçevesinde yansımıştır (Şekil 2.11). Ancak aynı durum bistiyadiazol A içeren polimerlerde gözlemlenmemiştir: Bu grup içerisinde en zayıf V'ye (tiyofen) sahip olan polimer olan P7, P7-P9 polimerleri içerisinde en düşük bant aralığı değerine sahiptir (Şekil 2.11).



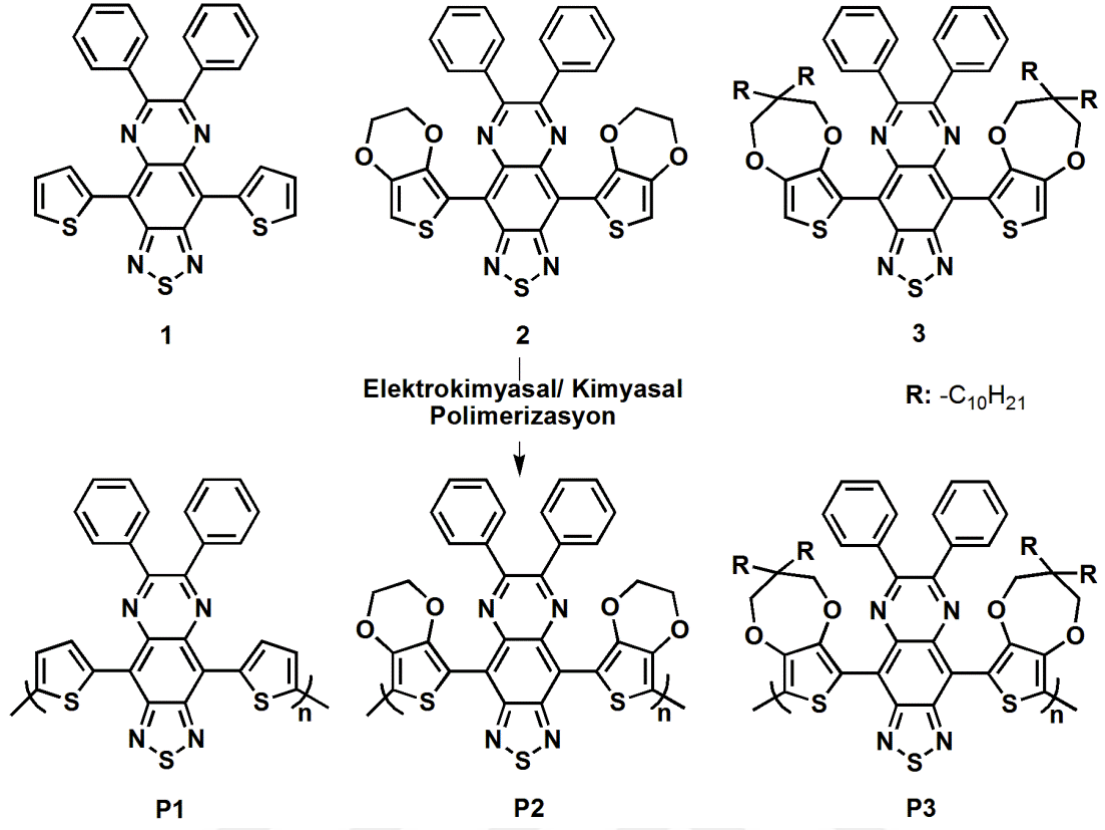
Şekil 2.11. Tiyadiazol ve bistiyadiazol tabanlı bazı polimerlerin bant aralığı değerleri (P4-P5)(Cihaner ve ark., 2008) , P6 (Çelikkilek ve ark., 2012) , P7 (Karikomi ve ark., 1995) , P8 (Steckler ve ark., 2007) , P9 (Us ve Iclı Ozkut, 2016).

Buradan çıkarılacak sonuç şudur: EDOT'un kuvvetli V etkisi, V ve A grup arasındaki sterik etkiden dolayı etkinliğini (dihedral açıdan) bir miktar kaybetmiş ve bunun sonucu olarak da P8'in bant aralığı P7'den daha yüksek bir değere ulaşmıştır (Steckler ve ark., 2007).

Yukarıda sunulan çalışmadan hareketle bu çalışmada tıpkı bistiyadiazol gibi kuvvetli ve fiziksel olarak büyük bir A grup olan 6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin'in değişik kuvvetlerdeki tiyofen (zayıf V), EDOT (kuvvetli V) ve ProDOT (orta dereceli V) V grupları ile V-A-V tipi polimerlerini sentezlemek, V grupların kuvvetinin ve büyüklüğünün bant aralığı üzerine etkisini incelemektir. Bu amaçla, 6,7-difenil-4,9-di(tiyofen-2-il)-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g] kinoksalin (1), 4-(2,3-dihidrotiyeno [3,4-b] [1,4]dioksin-5-il) -9-(2,3- dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)-6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin (2) ve 4-(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno [3,4-b][1,4]dioksefin-6-il)-9-(3,3-didesil-3,4-dihidro - 2H - tiyeno [3,4 b] [1,4]dioksefin-8-il) -6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin (3) monomerleri Stille Kenetlenme Tepkimesi ile sentezlenmiş, ^1H ve ^{13}C NMR, HRMS ve FTIR teknikleri ile analiz edilmiştir. Bütün monomerler elektrokimyasal olarak polimerleştirilirken, 3 monomeri kimyasal olarak da polimerleştirilmiştir (Şekil 2.12). Bundaki temel etken P3-C'nin çözünür olmasıdır. Çözünürlük daha önce de belirtildiği gibi polimerlerde uygulanabilirlik açısından önemlidir. Kimyasal polimerizasyonla elde edilen P3'ün (P3-C) özellikleri de ifşa edilerek ilerideki potansiyel uygulamaları için büyük miktarlardaki senteze olanak sağlanması amaçlanmıştır.

Ayrıca, P1-P3 polimerlerinin (kimyasal yöntemle sentezlendikten sonra elektrot yüzeyine kaplanan P3-C polimerinin) elektrokimyasal ve optik özellikleri elektroanalitik ve spektroskopik yöntemlerle analiz edilmiş ve bu özellikler, V grupların kuvvetlerinin ve büyüklüklerinin bant aralığı üzerine etkisini incelemek için, literatürdeki eş değerlerinin özellikleri ile kıyaslanmıştır.

Özetle bu çalışmada, V ve A grupların arasındaki sinerjinin bant aralığı üzerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 2.12. 1,2 ve 3 monomerlerinin ve bunların polimerlerinin (sırasıyla P1, P2 ve P3'ün) kimyasal yapıları.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tetrahidrofuran (THF) (Merck) mavi renk gözlemlenene kadar sodyum ve benzofenonla kaynatılmış, ardından basit damıtma ile saflaştırılmıştır. Na metali, dietilmalonat (Aldrich, % 99), 1-bromodekan (Aldrich, % 98), 3,4-dimetoksitiyofen (Aldrich, % 97), LiAlH_4 (Acros, % 95), para-toluensülfonik asit monohidrat (PTSA) (Aldrich, % 98), n-butillityum (n-BuLi) (Acros, hekzan içerisinde 2,5 M'lık çözeltisi), tributiltinklorür ($\text{Sn}(\text{Bu})_3\text{Cl}$) (Fluka, $\geq\%95$), diklorobis(trifenilfosfin)paladyum (II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (Aldrich, $\geq\% 99$), sülfürik asit (Sigma Aldrich, % 95-97), susuz magnezyum sülfat (MgSO_4) (Sigma-Aldrich, $\geq\% 97$), 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (Sigma Aldrich, % 95), benzyl (Aldrich, % 98) daha fazla saflaştırma yapılmadan temin edildikleri şekilde kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentez ve analizler için tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAH) (Fluka, $\geq\%98$) destek elektroliti kullanılmıştır. Yine bu sentez ve analizler için çözücü olarak asetonitril (ACN) (Sigma Aldrich) ve diklorometan (DCM) (Sigma Aldrich) CaH_2 (Acros, $\geq\%99$) üzerinde bir saat karıştırıldıktan sonra damıtılarak kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

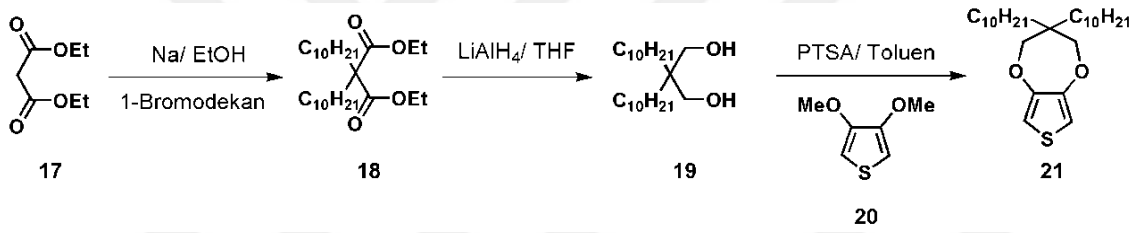
^1H and ^{13}C NMR analizleri Agilent NMR (400 MHz) spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal kaymalar ppm (parts per million) cinsinden trimetilsilan (TMS) iç referansına karşı verilmiştir. Kolon kromatografisi silika jel (Merck 35-70 μm) ile yapılmış, ince tabaka kromatografisi ("thin layer chromatography", TLC) Merck Silica Gel F254 TLC 5x2 cm plakaları ile yapılarak UV lamba yoluyla değerlendirilmiştir. Monomerin Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi ("High resolution mass spectrometry", HRMS) Waters SYNAPT G1 MS cihazı ile pozitif modda gerçekleştirilmiştir. FTIR ölçümleri Nicoletti S10 FT-IR Spectrometer (Thermo Scientific) cihazıyla, elmas dedektör ile yapılmıştır. GPC analizleri Shimadzu RID-10A cihazı ile PSS SDV 100000 A^o 5 micrometre 8x300 mm kolon beraberinde yapılmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar için platin düğme elektrot ($0,034 \text{ cm}^2$), platin tel elektrot ve Ag/ AgCl (3 M NaCl çözeltisi içerisinde) sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Spektroelektrokimyasal çalışmalar için ITO elektrot (indiyum kalay oksit kaplı kuvars cam, Delta Tech. 8-12 ohm, 0.7 cm- 5 cm), platin tel elektrot ve Ag tel elektrot sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler ve renk ölçümleri Specord S 600 (D65 standart aydınlatıcı ve 10°'lik gözlemci seçilerek) cihazı yoluyla ve renk uzayı CIE parametreleri üzerinden tanımlanmıştır: Lüminesans ("Luminescence", L^*), ton ("hue", a^*) ve yoğunluk ("intensity", b^*). Renk ölçümlerinde, platinyum kobalt DIN ISO 621, iyot DIN EN 1557 ve Gardner DIN ISO 6430 referans olarak kullanılmıştır.

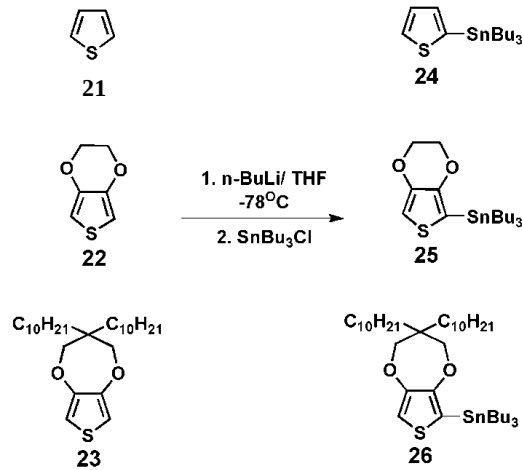
4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Monomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

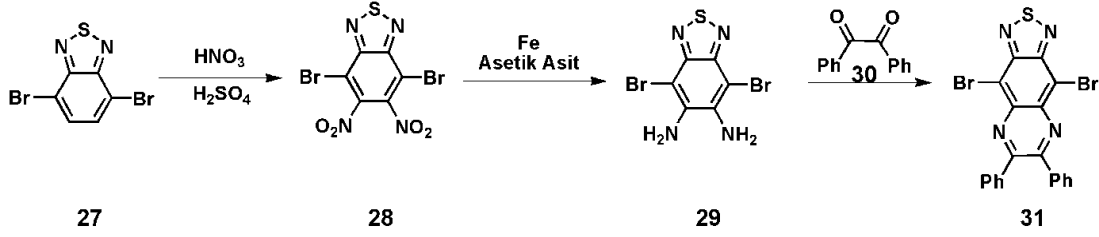
Tiyofen ve EDOT ticari olarak elde edilirken, ProDOT'un (21) sentezi literatüre uygun olarak dietilmalonat (17) başlangıç maddesinden yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir (Shin ve ark., 2006) (Şekil 4.1). Ardından tüm V gruplar (21-23) Stille Kenetlenme Tepkimesine hazırlanmak üzere tributiltin grupları ile literatür prosedürü ile türevlendirilmiştir (24-26) (Turbiez ve ark., 2000) (Şekil 4.2.) A grubun dibromlu türevi (31) dibromotiyadiazolden (27) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Li ve ark., 2011a) (Şekil 4.3).



Şekil 4.1. 3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin'in (21) sentez tepkimesi.



Şekil 4.2. V grupların Stille Kenetlenme Tepkimesi ile hazırlanması.



Şekil 4.3. A grubun bromlu türevi şeklinde elde edilmesi.

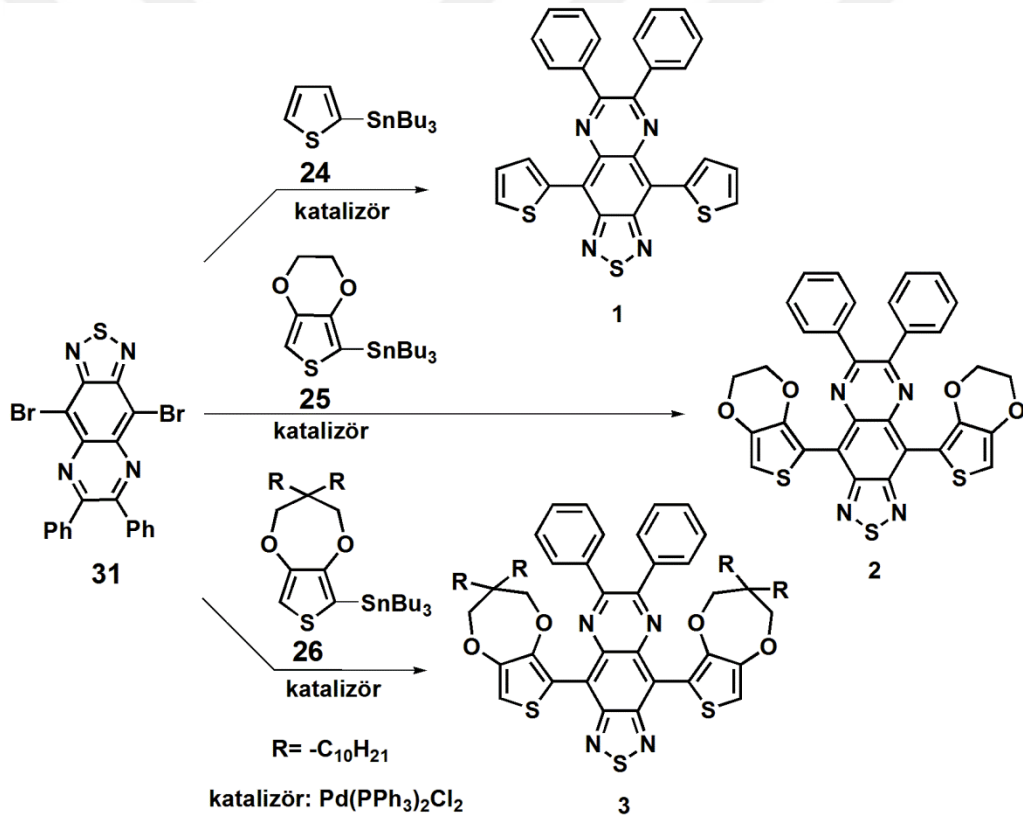
1,14 mmol 4,9-dibromo-6,7-difenil-[1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin, 2,84 mmol tribütil(tiyofen-2-il)stanin (1 monomeri için) veya tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)stanin (2 monomeri için) veya tribütil(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin-8-yl)stanin (3 monomeri için) ve 0,23 mmol bis(trifenilfosfin)palladyum(II)diklorür ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) 100 mL toluen içerisine eklenir. Ortamdan inert gaz geçirildikten sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında kaynatılır. tepkime TLC ile takip edilir. Tepkime tamamlanınca, tepkime karışımından çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra ortama su eklenir ve diklorometan ile çekme yapılır. Organik faz alınır ve MgSO_4 ile kurutulur. MgSO_4 süzülür ve diklorometan düşük basınç altında uçurulur. Tüm monomerler (1-3) farklı oranlardaki diklorometan/ hekzan çözücü sistemleri ile kromatografi kolonu kullanılarak saf olarak elde edilir (Şekil 4.4).

1: Koyu yeşil katı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) 9.01 (dd, $J = 1.08$ Hz, 3.90 Hz, 2H), 7.80 (dd, $J = 1.62$ Hz, 7.93 Hz, 4H), 7.69 (dd, $J = 1.09$ Hz, 5.15 Hz, 2H), 7.48-7.39 (m, 6H), 7.32 (dd, $J = 3.92$ Hz, 5.17 Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) 153.25, 151.89, 138.32, 135.83, 134.75, 133.17, 131.41, 130.58, 129.63, 128.26, 126.82, 121.44. HRMS (ESI, m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{S}_3$ için hesaplanan, 505.0615; bulunan, 505.0616. FTIR (ATR, cm^{-1}) 3188, 3065, 2978, 2152, 1959, 1784, 1669, 1512, 1442, 1415, 1380, 1327, 1257, 1178, 1090, 1187, 1099, 1056, 985, 924, 854, 818, 766, 695, 590 (Şekil E1, E2, E8 ve E11(a)).

2: Koyu yeşil katı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) 7.72-7.70 (m, 4H), 7.42-7.31 (m, 6H), 6.78 (s, 2H), 4.46-4.29 (m, 8H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) 153.24, 152.71, 141.50, 141.19, 138.58, 136.76, 130.19, 129.66, 128.09, 121.48, 110.25, 103.39, 67.74, 64.50. HRMS (ESI, m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ için hesaplanan, 621.0725; bulunan, 621.0715. FTIR (ATR, cm^{-1}) 3364, 3109, 2933, 2855,

2170, 1959, 1748, 1582, 1521, 1485, 1442, 1362, 1249, 1178, 1152, 1064, 1002, 967, 906, 862, 792, 695, 643, 607 (Şekil E3, E4, E9 ve E11(b)).

3: Bordo katı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) 7.66-7.64 (m, 4H), 7.40-7.30 (m, 6H), 6.85 (s, 2H), 3.85 (d, $J=64$ Hz, 8H), 1.36-1.14 (m, 72H), 0.85 (t, $J=0.86$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) 153.27, 152.87, 149.82, 148.73, 138.39, 136.97, 130.08, 129.07, 128.04, 122.17, 114.57, 107.68, 77.82, 58.25, 43.36, 31.89, 30.47, 29.65, 29.60, 29.52, 29.22, 18.21, 13.67. HRMS (ESI, m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{74}\text{H}_{105}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ için hesaplanan, 1209.7319; bulunan, 1209.7298. FTIR (ATR, cm^{-1}) 3671, 2925, 2846, 2345, 2170, 2021, 1959, 1476, 1450, 1362, 1274, 1240, 1169, 1029, 915, 854, 809, 766, 686 (Şekil E5, E6, E10 ve E11(c)).



Şekil 4.4. 1-3 monomerlerinin Stille Kenetlenme Tepkimesi ile sentezi.

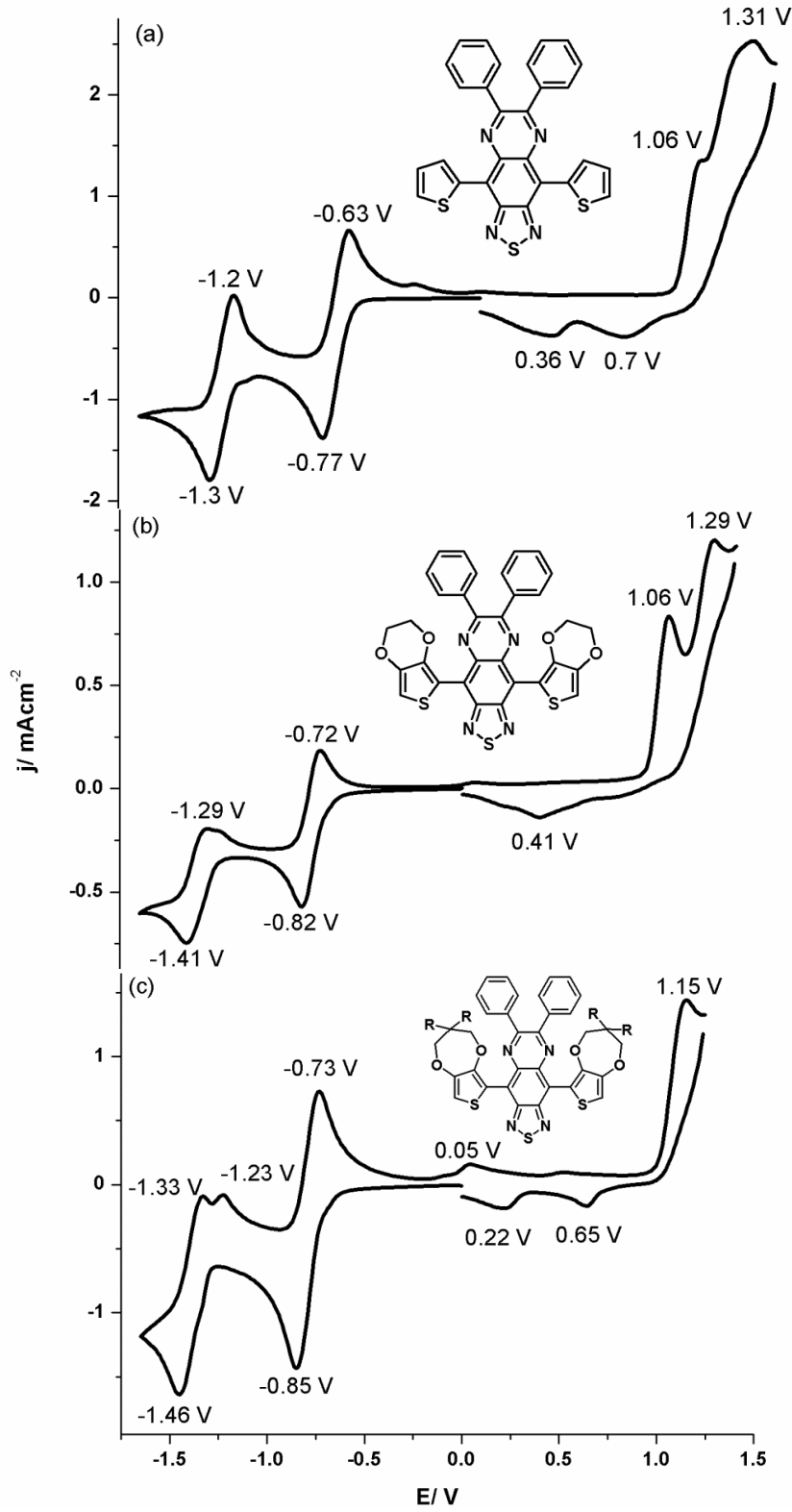


5. BULGULAR VE TARTIŞMA

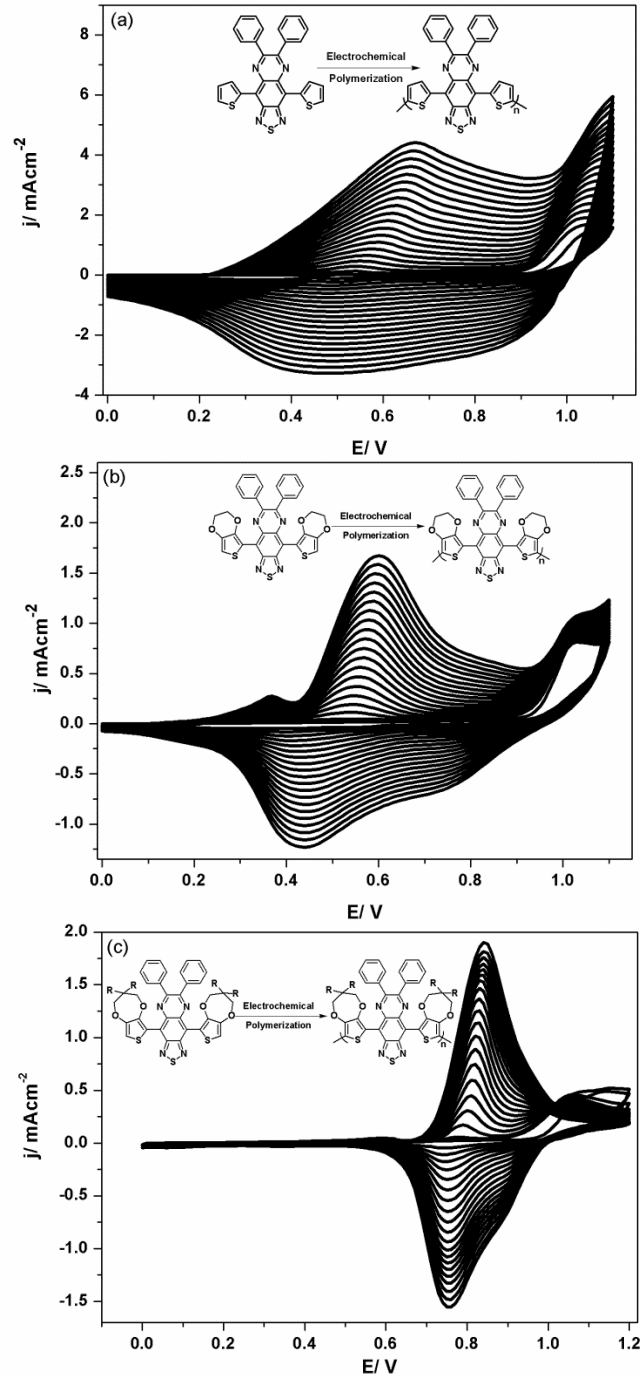
5.1. Monomerlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Elektropolimerizasyonları

Monomerlerin elektrokimyasal davranımları döngülü voltametri ile incelenmiştir. Her bir monomerin anodik bölgede tersinir olmayan yükseltgenme sinyal(ler)ine sahip olduğu görülürken, katodik bölgede tersinir redoks çiftlerinin olduğu görülmektedir (Şekil 5.1).

Monomerlerin davranımları incelendikten sonra döngülü voltametri ile P1-P3 polimerlerini elde etmek için çoklu döngü alınmıştır. Çoklu döngüler sırasında monomer sinyalinin solunda oluşan yeni sinyaller elektroaktif bir polimerin elektrot yüzeyinde oluştuğunun ve her bir döngüde yeni oluşan bu redoks çiftinin akım yoğunluğundaki artış da polimer filminin kalınlaştığının bir göstergesidir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1. (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 monomerlerinin 0,1 M TBAH/ DCM içerisinde Ag/AgCl referans elektroda karşı 100 mVs^{-1} tarama hızında döngülü voltametrisi.



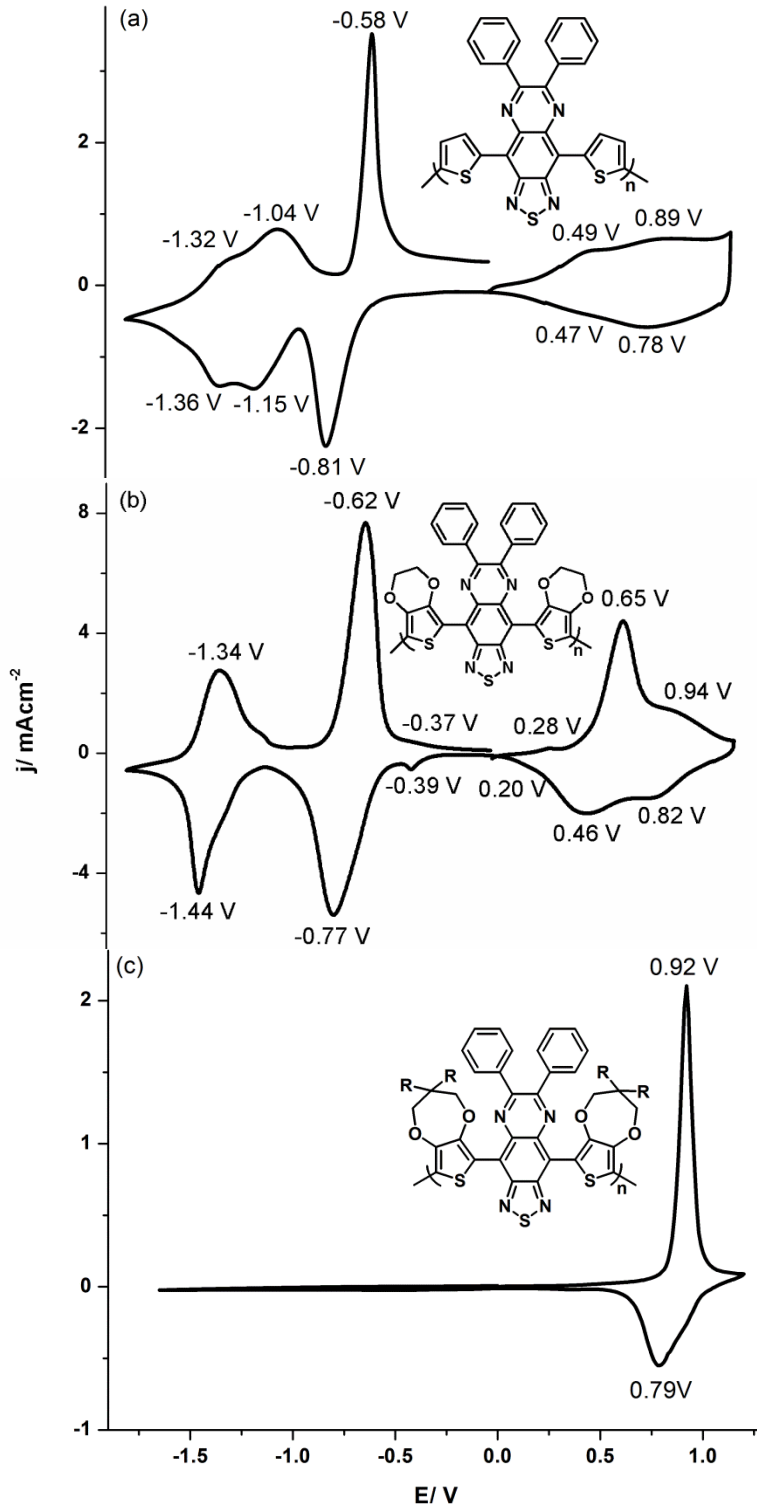
Şekil 5.2. (a) 1 monomerinin, (b) 2 monomerinin ve (c) 3 monomerinin 0,1 M TBAH/DCM: ACN (5: 95, h: h) içerisinde 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl referans elektroda karşı sırasıyla P1, P2 ve P3 elde etmek amacıyla alınan döngülü voltametrileri.

5.2. Polimerlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

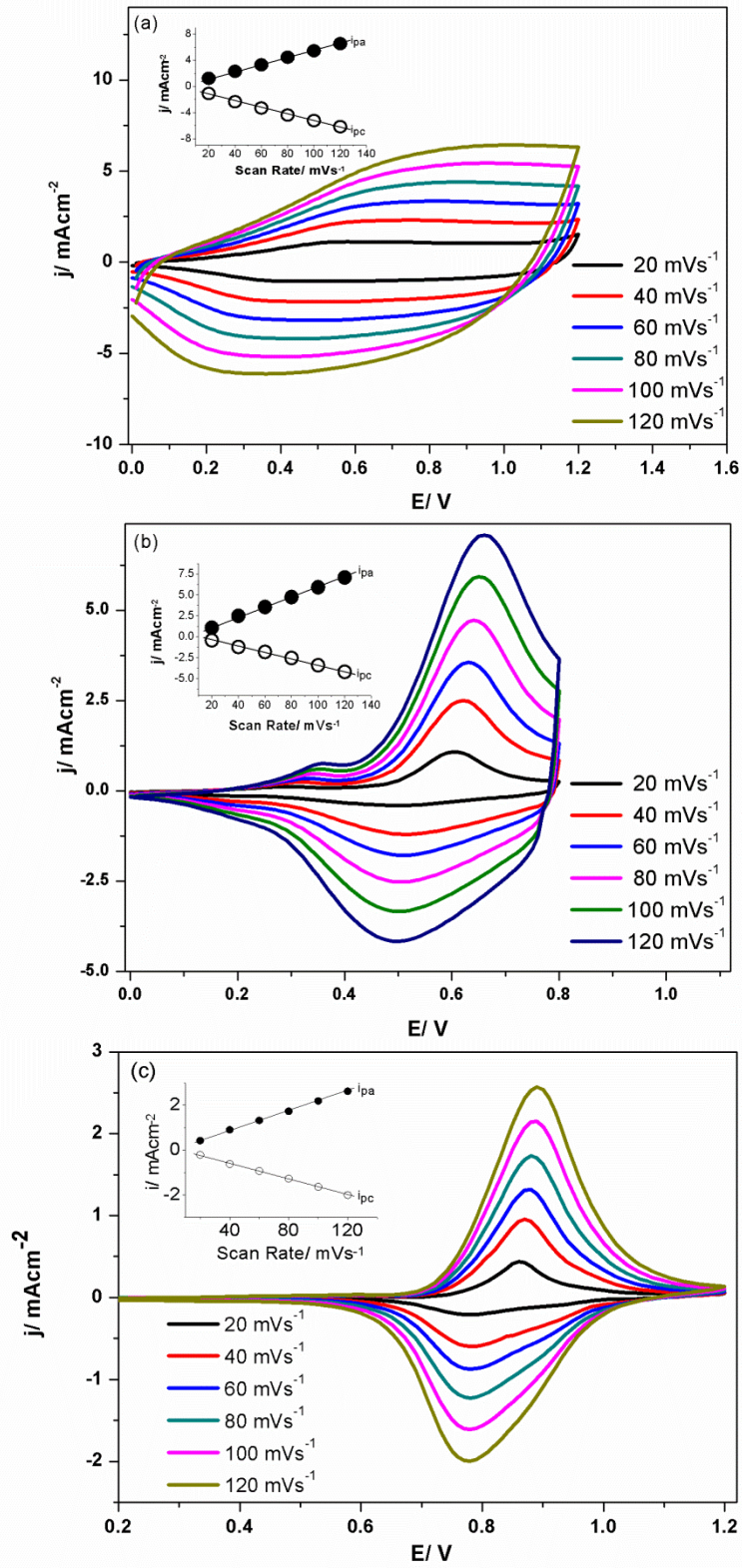
Anodik ve katodik bölgeler taranarak P1-P3 polimerlerinin elektrokimyasal davranımları incelenmiştir. P1 ve P2 hem n- hem de p-tipi katkılandırma özelliğine sahipken, P3 yalnız p-tipi katkılandırma özelliğine sahiptir. Uzun alkil zincirleri bulunduran P3'ün yapısına tetrabutilamonyum katyonlarının nüfus edememesi sonucu bu polimerde n-katkılandırmanın görülmediği düşünülmektedir (Çelikkalek ve ark., 2012; Iclı ve ark., 2010) (Şekil 5.3).

Beklendiği gibi en kuvvetli V gruba sahip olan P2 polimeri en düşük yükseltgenme potansiyeline (0,28 V) sahiptir. Ancak, P3 her ne kadar orta derecede kuvvetli bir V gruba sahip olsa da, P1'den daha yüksek bir değerde yükseltgenmeye sahiptir. Bu durum P2'nin yapısındaki ProDOT gruplarındaki uzun alkil zincirlerinin sterik etkisi ile açıklanır (Steckler ve ark., 2007).

Ardından polimerlerin farklı tarama hızlarında elektrokimyasal davranımları incelenmiştir (Şekil 5.4). Burada redoks çiftlerinin akım değerlerinin tarama hızı ile doğrusal değişimi (Şekil 5.4: İç şekiller) gerçekleşen redoks olayının difüzyon kontrollü olmadığını (Eşitlik 2-4) veya başka bir deyişle polimerin elektrot yüzeyine düzgün bir şekilde tutunduğunun bir göstergesidir.



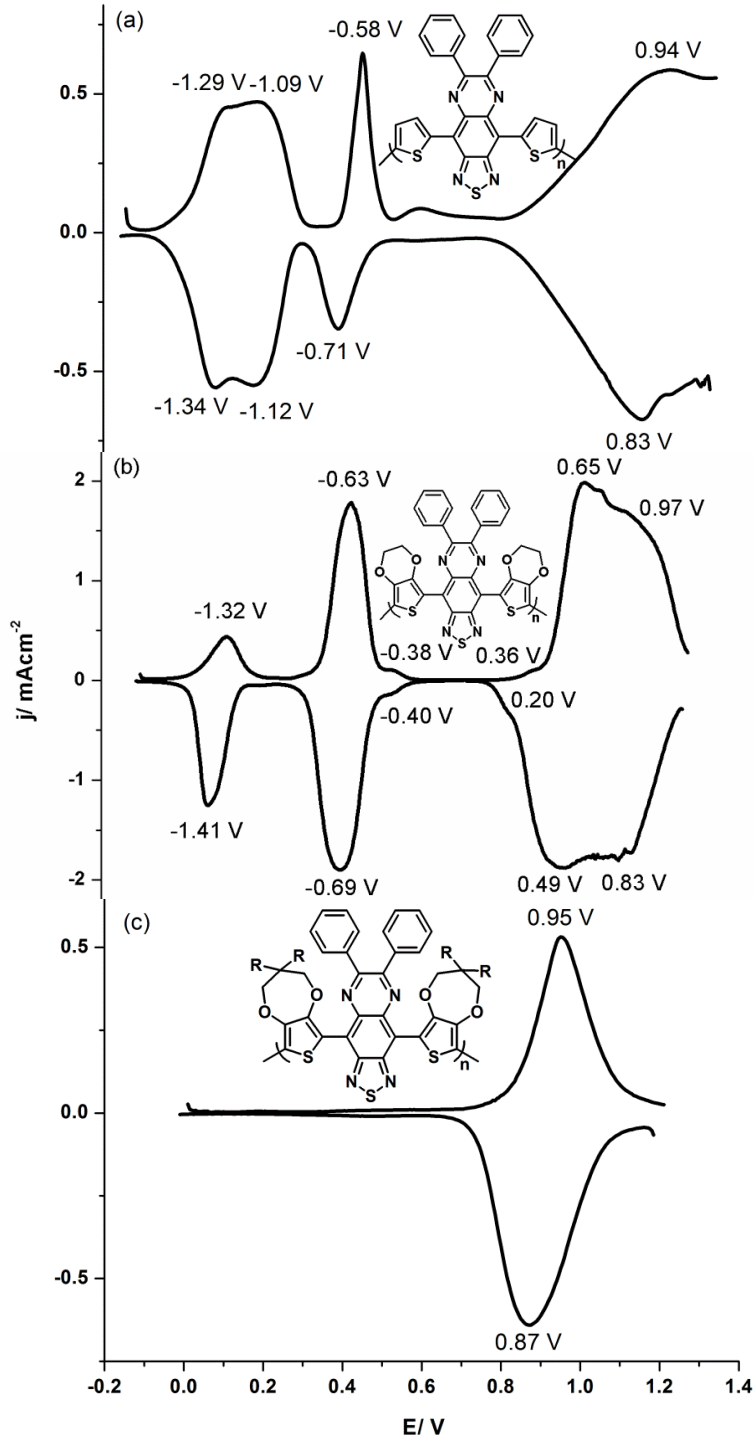
Şekil 5.3. (a) P1, (b) P2ve(c) P3 0,1 M TBAH/ ACN içerisinde 100 mVs⁻¹tarama hızında Ag/AgCl referans elektroda karşı döngülü voltametrileri (R:-C₁₀H₂₁).



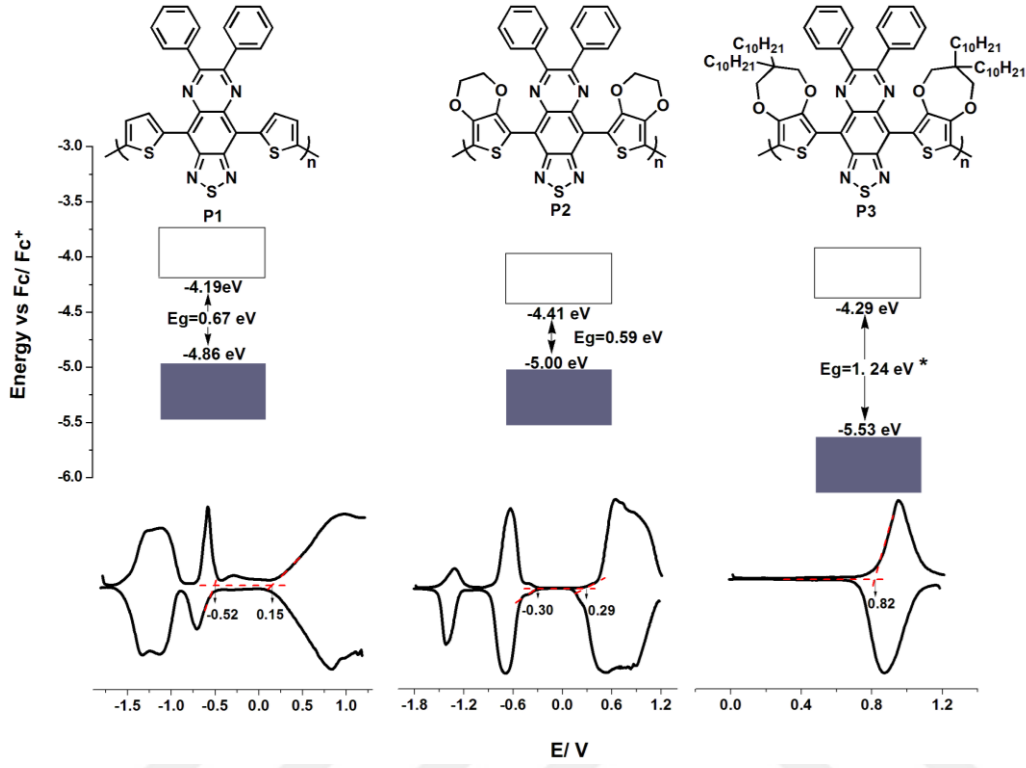
Şekil 5.4. (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 0,1 M TBAH/ ACN içerisinde Ag/AgCl referans elektroda karşı 20 mV s^{-1} 'den 120 mV s^{-1} 'e (20 mV s^{-1} 'lik aralıklarla) farklı tarama hızlarında döngülü voltametrileri (R:- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$). İç şekiller: Tarama hızlarına karşı akım değerlerinin değişimi.

Elektroaktif malzemelerin redoks davranımlarını belirlemek için kullanılan bir diğ er yöntem diferansiyel puls voltametridir. P1-P3 polimerlerinin diferansiyel puls voltametri sonuçlarına bakıldığında ( ekil 5.5), bu sonuçların döngülü voltametri sonuçları ( ekil 5.3) ile tutarlılık içerisinde olduğu görülmektedir. Bu verilerden alınan sonuçlarla ($E_{\text{onset-ox}}$ ve $E_{\text{onset-red}}$ verileri ile), P1-P3'  n enerji seviyeleri hesaplanmıştır (B olum 2'de Eşitlik 2.1-2.3'e bakınız) ( ekil 5.6).

Tiyofen EDOT'a göre daha zayıf bir V grup olmasına rağmen, P1 polimerinin HOMO değerinin P2 polimerinin HOMO değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir ( ekil 5.6). Bu beklenmedik durumun dışında, beklenmeyen bir diğ er durum ise P1-P3 polimerlerinin A gruplarının aynı olmasına rağmen LUMO enerji seviyeleri birbirinden farklı olmasıdır. V ve A grupları V-A-V sistem içerisinde etkileşim içerisinde olduklarından, her V-A-V sistemde grupların benzer davranım sergilemesi beklenmez ve bu durum daha önce de belirtilen "bant aralığı mühendisliği" ile açıklanabilir (Mullekom ve ark., 2001).



Şekil 5.5. (a) P1, (b)P2 ve (c) P3 0,1 M TBAH/ ACN içerisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında Ag/ AgCl referans elektroda karşı diferansiyel puls voltametri (R:-C₁₀H₂₁).

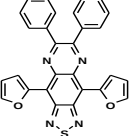
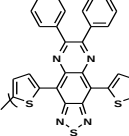
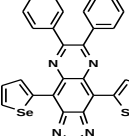


Şekil 5.6. P1, P2 ve P3 polimerlerinin diferansiyel puls voltametriden hesaplanan E_{onset} potansiyel değerleri ve bu değerlerden hesaplanan HOMO, LUMO ve bant aralığı değerleri (*P3 polimerinin n-katkılandırması olmadığından yalnızca HOMO değeri hesaplanmış, LUMO değeri ise optik bant aralığı ve hesaplanan HOMO değerlerinden faydalanarak bulunmuştur).

[1,2,5]Tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin (TDQ) elektroaktif polimerler arasında cihaz uygulamaları dışında (Li ve ark., 2011b), literatürde bu güne kadar çok fazla kullanılmış bir A grubu değildir (Kitamura ve ark., 1996; Kavak ve ark., 2015). A gücünün oldukça kuvvetli olduğu bilinmesine rağmen bu grubun V gruplarla olan etkileşiminin V-A-V sistemlerinde incelenmesine ait çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır. Yapılan kısıtlı sayıda çalışmada sunulan polimerlerin özellikleriyle P1-P3'ün özellikleri kıyaslanmıştır.

Tiyofen içeren P1, literatürdeki furan içeren (P10) ve selenofen içeren (P11) eş değerleri ile kıyaslanacak olursa, P11'in en düşük bant aralığına sahip olduğu görülür (Çizelge 5.1). Çünkü selenofenin tiyofen ve furana göre V-A-V sistemlerde molekül içi yük transfer ("intramolecular charge transfer") yetisi daha fazladır. Bu durum ise selenofende bulunan selenyum hetero atomunun tiyofendeki kükürt ve furandaki oksijene göre daha az elektronegatif olması ile açıklanabilir (Karabay ve ark., 2016; Xiao ve ark., 2011).

Çizelge 5.1. P1 polimerinin ve türevlerinin elektrokimyasal ve optik verileri

Polimer	$E_{m,a}^{ox}$ (V)	$E_{m,1/2}^{red}$ (V)	$E_{p,1/2}^{ox}$ (V)	$E_{p,1/2}^{red}$ (V)	E_g^{op} (eV)	E_g^{elec} (eV)
 P10 ⁴²	1,00 1,29	-0,72 -1,30	0,80	-0,68 -1,26	MD	0,85
 P1	1,06 1,31	-0,7 -1,25	0,66	-0,78 -1,25	0,71	0,77
 P11 ²⁰	1,13	-0,64 -1,16	0,37 0,75	-0,63 -1,18	0,60	0,21- 0,29

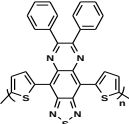
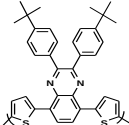
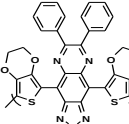
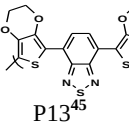
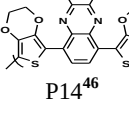
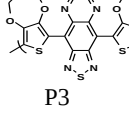
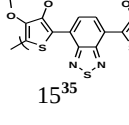
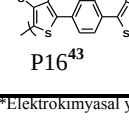
MD: Mevcut değil.

TDQ A grubunun elektron alıcı gücünü daha net bir şekilde sunabilmek için, P1-P3 polimerleri A grubunda yalnızca kinoksalin veya tiyadiazol içeren literatürdeki V-A-V tipi eş değerleri (P12-P16) ile karşılaştırılmıştır. Kinoksalin ve tiyadiazol tek başına dahi çok kuvvetli A gruplarıdır. Bu iki yapının tek bir A grubu yapısında birleşmesi ile oluşan yeni A grubunun elektron alıcı gücünün çok daha kuvvetli olacağı açıktır. Çizelge 5.2'den de görüldüğü gibi kinoksalin ve tiyadiazolü aynı andan yapısında bulunduran A grubunu içeren P1-P3 polimerlerinin bant aralığı değerleri bu grupları ayrı ayrı içeren eş değerlerine (P2-P16) göre oldukça düşüktür. Fakat P1, P2 ve P3'ün bant aralığı değerleri kendi içersinde kıyaslandığında, P4-P6 polimer grubunda

gözlemlenen davranış (A gruplar aynı, bant aralığı V grupların gücüne bağlı olarak değişiyor) gözlemlenmez. P1-P3'te tıpkı P7-P9 polimer grubunda olduğu gibi düzenli bir bant aralığı değişim tablosu gözlemlenmez. Bu durum A grubunun fiziksel olarak büyük bir grup olması ile açıklanır. Tüm bu sonuçlardan hareketle, şu sonuca ulaşılabilir; A grubun fiziksel olarak büyük olduğu durumlarda, V grubunun sadece kuvveti değil fiziksel büyüklüğü de sterik etki sebebiyle elektron geçişlerini etkilediği için bant aralığı değeri üzerinde önemli miktarda etkide bulunmaktadır.

Elektrokimyasal kararlılık polimerlerin endüstriyel uygulamaları açısından oldukça önemli bir parametredir. P1, P2 ve P3 polimerlerinin 1000 döngüden sonra elektrokimyasal kararlılıklarının akım değerine göre sırasıyla % 77, % 86 ve % 25'ini ve depolanan yüke göre ise sırasıyla % 80, % 89 ve % 42'sini koruduğu görülmüştür (Şekil 5.7). P3'ün dayanıklılığındaki ani düşüş V ve A gruplar arasındaki sterik etki ile açıklanabilir.

Çizelge 5.2. P1-P3 polimerinin ve türevlerinin elektrokimyasal ve optik verileri (R=-C₁₀H₂₁)

Polimer	$E_{m,a}^{ox}$ (V)	$E_{m,1/2}^{red}$ (V)	$E_{p,1/2}^{ox}$ (V)	$E_{p,1/2}^{red}$ (V)	E_g^{op} (eV)	E_g^{elec} (eV)
 P1	1,06 1,31	-0,7 -1,25	0,48 ^a 0,84 ^a	-0,70 ^a -1,1 ^a -1,34 ^a	0,74	0,72 ^a 0,67 ^b
 P12 ⁴⁴	1,25	MD	0,88	-1,3 -1,77	1,55	1,65
 P2	1,06 1,29	-0,77 -1,35	0,24 ^a 0,56 ^a 0,88 ^a	-0,38 ^a -0,70 ^a -1,39 ^a	0,76	0,64 ^a 0,59 ^b
 P13 ⁴⁵	0,95	-	-0,16	-1,26	1,19	MD
 P14 ⁴⁶	MD	MD	0,18	MD	1,01	MD
 P3	1,15* -	-0,79* -1,4*	0,86*, ^a 0,85**, ^a	- -	1,24* 1,21* *	- -
 15 ³⁵	1,00	-1,36	0,48	-	1,48	MD
 P16 ⁴³	MD	MD	MD	1,9 eV***	MD	MD

*Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimer P3 için veriler (P3-E).

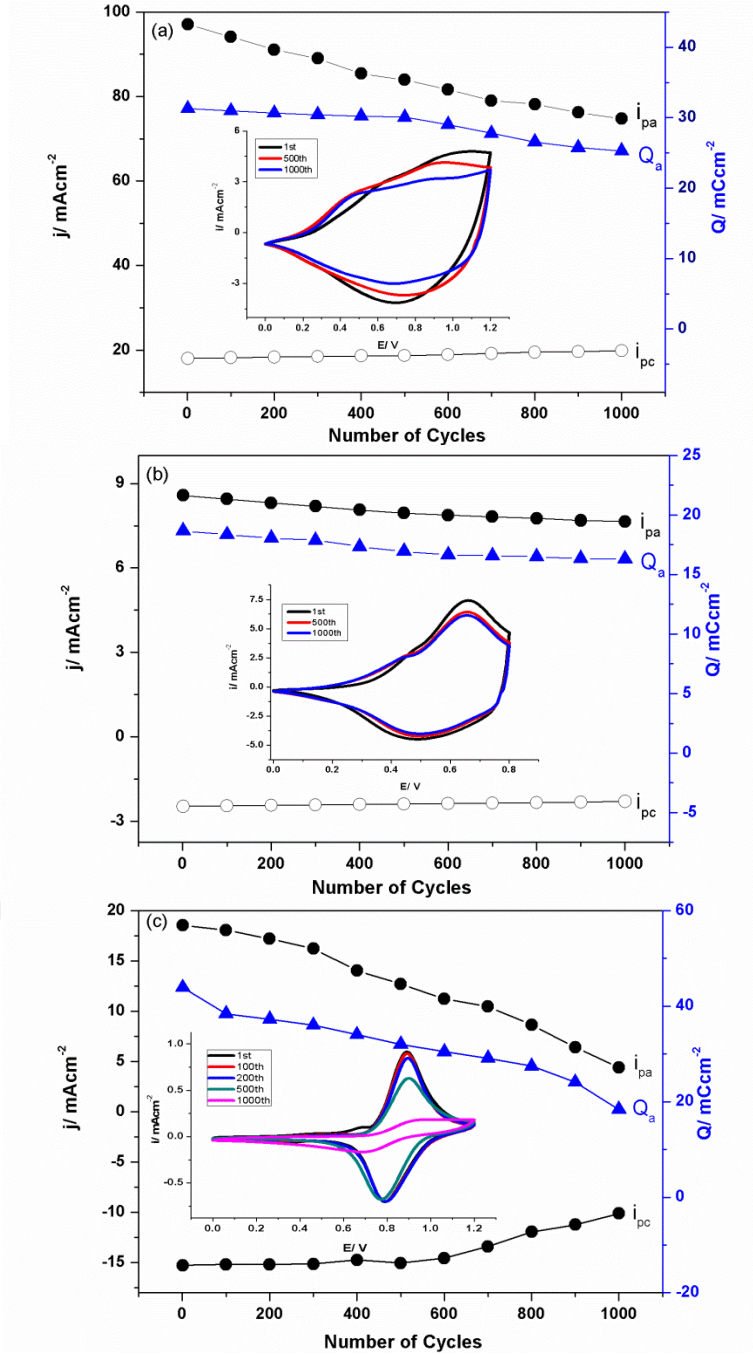
**Kimyasal yöntemle sentezlenen ve elektrot yüzeyine damlatma ile kaplanan P3 için veriler (P3-C).

*** UV-Vis spektroskopiden hesaplanan veriler.

a Döngülü voltametri ile hesaplanan veriler.

b Diferansiyel puls voltametri ile hesaplanan veriler.

MD: Mevcut değil



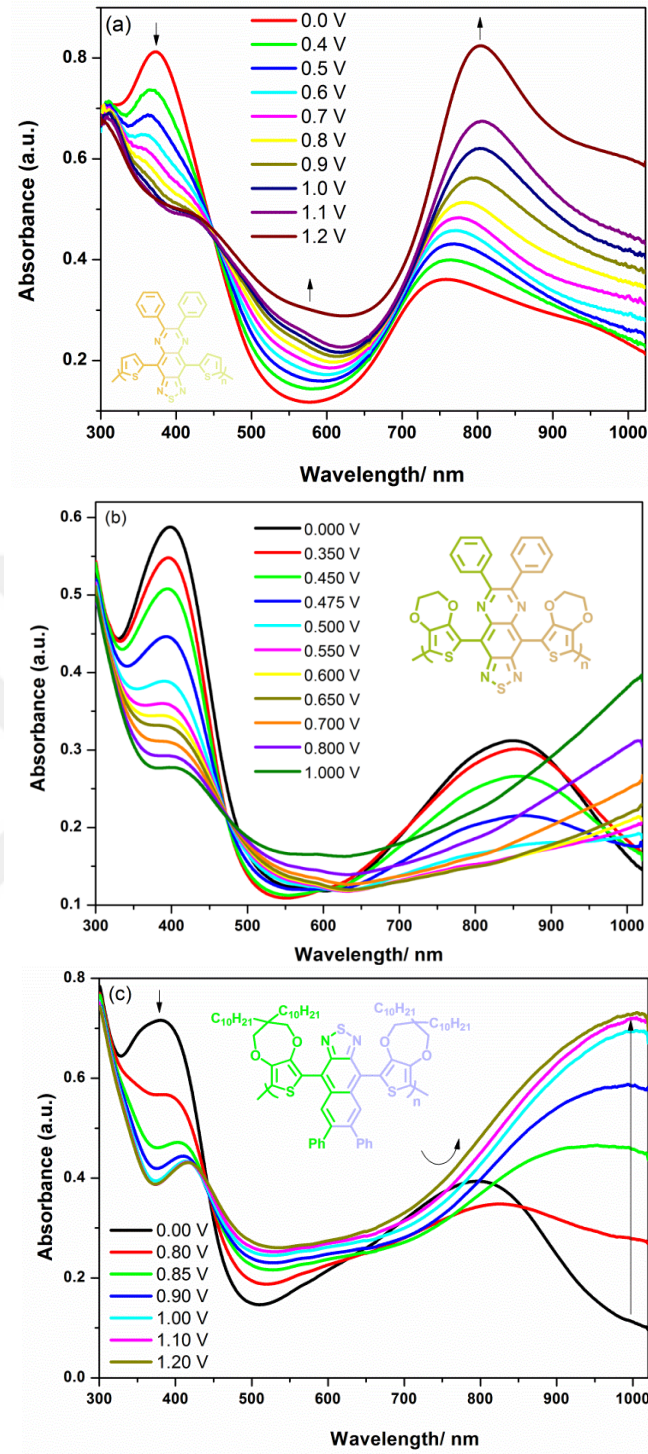
Şekil 5.7. (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 polimerlerinin 0,1 M TBAH/ACN içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında standart atmosfer koşullarında döngülü voltametri ile elektrokimyasal kararlılık testleri; Q_a : anodik depolanan yük, i_{pa} : anodik sinyal akım değeri, i_{pc} : katodik sinyal akım değeri. İç şekiller: Polimerlerin farklı tarama sayılarındaki döngülü voltametrimleri.

5.3. Polimerlerin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

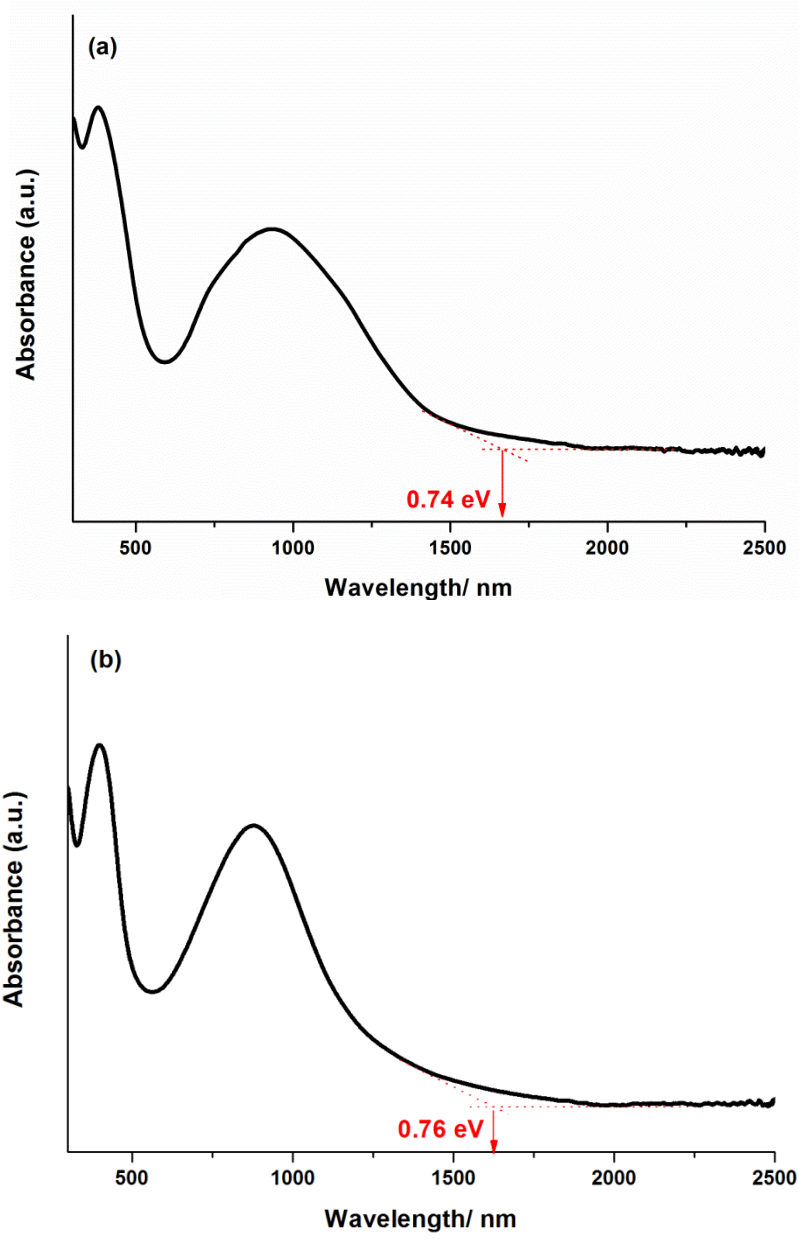
ITO elektrot yüzeyine kaplanan P1-P3 polimerlerinin soğurma davranımlarının değişimi dışarıdan uygulanan farklı anodik ve katodik potansiyeller altında incelenmiştir. Döngülü voltametri ve diferansiyel puls voltametriden alınan sonuçlar P1 ve P2 polimerlerinin hem n- tipi hem de p-tipi katkılandırmaya sahip olduğunu, P3 polimerinin ise yalnızca p-tipi katkılandırmaya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.3 ve Şekil 5.5). Bu durumda bu katkılandırmaları polimerlerin spektroelektrokimyasal davranımlarında da görülmesi gerekmektedir.

P1 polimeri için nötral halde soğurma bantlarına ait maksimum dalga boyları (λ_{maks}) 371 nm ve 754 nm (943 nm'de de bir omuz gözlemlenmiştir) iken, bu değerler P2 polimeri için 399 nm ve 848 nm ve P3 polimeri için 380 nm ve 795 nm'dir. Düşük dalga boyundaki soğurma bandı π - π^* geçişlerine ait iken, yüksek dalga boyundaki soğurma bandı V ve A gruplar arasındaki etkileşime ait soğurma bandıdır (Kerszulis ve ark., 2016). Bulunan bu sonuçlara bakıldığında, en iyi V-A grup etkileşiminin P1 polimerinde, en zayıf etkileşimin ise P3 polimerinde olduğu görülmektedir.

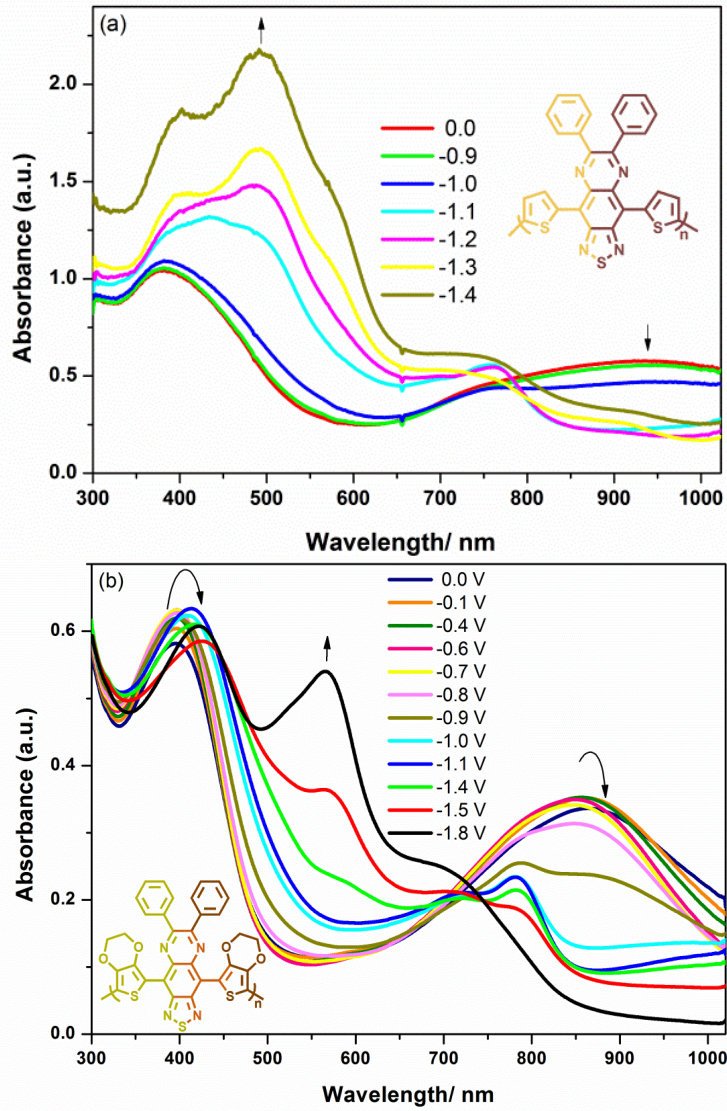
P1-P3 polimerlerinin optik bant aralığı değerleri sırasıyla 0.74 eV, 0.76 eV ve 1.24 eV bulunmuştur. P1 ve P2'nin soğurma bantları yakın kızılötesi ("near infrared" NIR) bölgeye kadar uzandığı için bu polimerlerin UV-Vis-NIR soğurma spektrumları da alınmıştır (Şekil 5.8). Elektrokimyasal yöntemlerle (döngülü voltametri ve diferansiyel puls voltametri) elde edilen bant aralığı değerleri birbirleri ile tutarlı olsada, elektrokimyasal ve optik bant aralığı değerleri arasında bir farklılık söz konusudur (Çizelge 5.2). Bu ufak farkın nedeni, ITO elektrodun 1600 nm'nin ötesinde sahip olduğu kuvvetli soğurmadır (Steckler ve ark., 2007). Katodik (n-katkılandırma) ve anodik (p-katkılandırma) tarama sırasında, maksimum soğurma bantlarının gözlemlendiği bölgelerde soğurma bantlarının yoğunlukları düşer ve bu bantların ötesinde yeni bantlar oluşmaya başlar, oluşan bu yeni bantlar yük taşıyıcılarının (polaron ve bipolaron) oluşumunun bir kanıtıdır (Şekil 5.8 ve 5.10).



Şekil 5.8. ITO elektrot üzerindeki (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 polimerlerinin farklı anodik potansiyellerde Ag tel elektroda karşı spektroeletrokimyasal davranımları. İç şekiller: Uygulanan potansiyeller ve her bir polimerin kimyasal yapısı.



Şekil 5.9. 0,15 ml hidrazin hidrat ile nötral hale getirilmiş (a) P1 ve (b) P2 polimerlerinin UV-Vis-NIR spektrumları.



Şekil 5.10. ITO elektrot üzerindeki (a) P1 ve (b) P2 polimerlerinin farklı katodik potansiyellerde Ag tel elektroda karşı spektroeletrokimyasal davranımları. İç şekiller: Uygulanan potansiyeller ve herbir polimerin kimyasal yapısı.

5.4. Polimerlerin Renk Analizlerinin Yapılması

Bölüm 5.3'te verilen, uygulanan potansiyelle değişen soğurma bantları, P1-P3'ün elektrokromik birer polimer olduğunun göstergesidir. Bu sebeple, polimerlerin elektrokromik davranımları renk analizi ile ölçülmüştür (Çizelge 5.3-5.7).

Çizelge 5.7. P3 polimerinin p-katkılandırma sırasında renk analizi

		0 V	0.1 V	0.2 V	0.3 V	0.4 V	0.5 V	0.6 V	0.7 V	0.8 V	0.85 V	0.9 V	1.0 V	1.1 V	1.2 V
COLORIMETRIC MEASUREMENT PARAMETERS	L*	83.10	82.99	82.90	82.84	83.01	83.31	83.57	83.30	81.16	79.87	79.04	78.26	77.95	77.64
	a*	-12.44	-11.8	-11.37	-11.21	-11.92	-13.05	-14.11	-13.72	-9.34	-7.14	-6.19	-5.72	-5.57	-5.21
	b*	15.10	15.05	15.00	14.98	15.16	15.43	15.51	15.21	13.72	12.24	10.96	9.98	9.96	10.00
OBSERVED RESULTS															

Redoks seviyeleri arasındaki renk farklılıklarının gözle algılanabilirliğinin hesaplanması, renk verilerinin geometrik ortalaması (ΔE_{ab}^*) alınarak yapılır (Eşitlik 1.5):

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Eşitlik 1.5.})$$

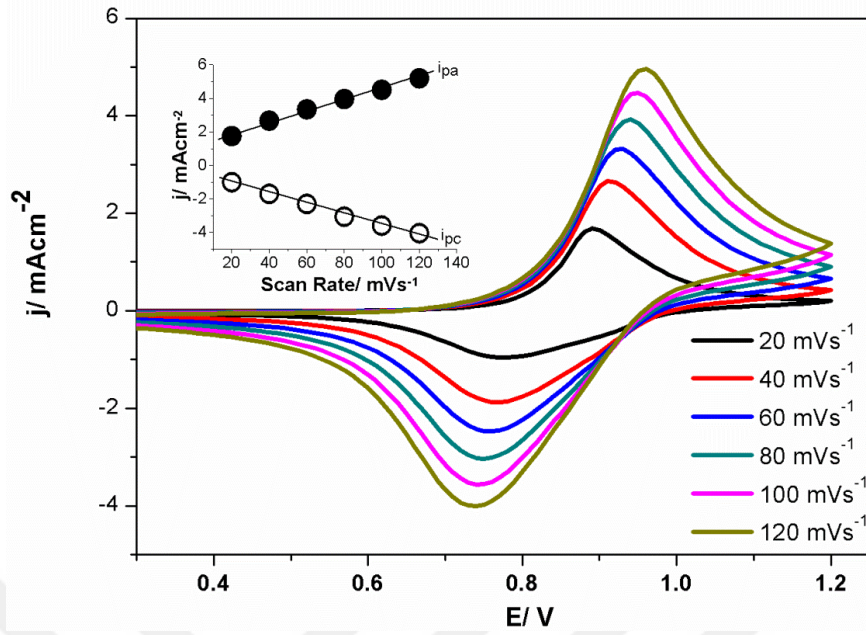
ΔE_{ab}^* 2,3'den büyükse, iki renk arasındaki fark göz tarafından algılanabilir (Kerszelis ve ark., 2016). Çizelge 5.8.'de görüldüğü üzere P1-P3 polimerlerinin ΔE_{ab}^* değerleri 2,3'den oldukça yüksektir ve bu bağlamda P1-P3 polimerleri elektrokromik cihaz uygulamaları için uygundur.

Çizelge 5.8. P1-P3 polimerleri için ΔE_{ab}^* değerleri ve göz tarafından algılanan renkleri

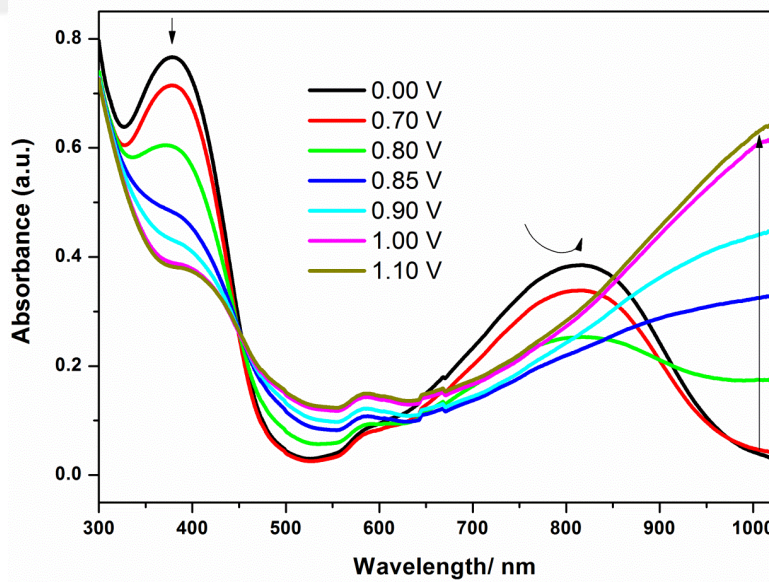
Polimer	ΔE_{ab}^* (nötralden yükseltgenmiş hale)	Algılanan renk (nötral-yükseltgenmiş)	ΔE_{ab}^* (nötralden indirgenmiş hale)	Algılanan renk (nötral-indirgenmiş))
P1	27,15	Parlak altın- haki	62,47	Parlak altın-kahverengi
P2	28,3	Fıstık yeşili- haki	43,5	Fıstık yeşili-kahverengi
P3	10,4	Parlak su yeşili-zeytin yeşili	-	-

5.5. Kimyasal Polimerizasyonla Sentezlenen Polimerin (P3-C) Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Yolla Sentezlenen Eş Değeri (P3-E) ile Kıyaslanması

Çözünürlük iletken polimerlerin ileri teknolojik uygulamalarda kullanılması için oldukça önemli bir parametredir ve literatürde yeni çözünür ve düşük bant aralıklı polimerlere hala ihtiyaç vardır (Us ve Iclı Ozkut , 2016; Steckler ve ark., 2007; Gunbas ve ark., 2008). Daha önce de belirtildiği gibi P3-E (elektrokimyasal sentezlenen P3) ve P3-C'nin (kimyasal sentezlenen P3) özelliklerini kıyaslamak için, P3 kimyasal olarak da sentezlenmiş; elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. Beklendiği gibi P3-C, P3-E ile oldukça benzer elektrokimyasal ve optik özellikler göstermiştir (Şekil 5.11, 5.12 ve Çizelge 5.2). Bu da polimerin olası uygulamaları durumunda fazla miktarda sentezine olanak kılmıştır.



Şekil 5.11. Pt elektrot üzerine damlatma yöntemi ile kaplanan P3-C polimerinin farklı tarama hızlarında (20 mVs^{-1} 'den 120 mVs^{-1} 'a 20 mVs^{-1} aralıklarla) Ag/AgCl referans elektroda karşı elektrokimyasal davranımı. İç şekil: Akım değerlerinin tarama hızı ile değişimi.



Şekil 5.12. ITO üzerine damlatma kaplama yöntemi ile kaplanan P3-C polimerinin Ag tel elektroda karşı 0,1 M TBAH/ACN içerisinde spektroeletrokimyasal davranımı.

P3-E ve P3-Cpolimerlerinin GPC analizleri de gerçekleştirilmiştir (şekil E12). Bu analizden elde edilen verilere göre, P3-E'nin sayıca ortalama molar kütlesi 288100 (1.03 heterojenlik indeksi ile) bulunurken, bu değer P3-C için 504700 (1.30 heterojenlik indeksi ile) bulunmuştur. P3-E 238 yinelenen birime sahipken, P3-C 417 yinelenen birime sahiptir. P3-E ve P3-C'nin yinelenen birimleri aynı olduğu için beklendiği gibi elektrokimyasal ve optik özellikleri birbirinden neredeyse farksızdır.



6. SONUÇ

Bu çalışmada kuvvetli bir A olan [1,2,5]tiyadiazolo[3,4-g]kinoksalin ve güçlü V (EDOT), orta güçlü V (ProDOT) ve zayıf V (tiyofen) içeren bir seri V-A-V tipi monomer (1-3) ve bunların polimerleri (P1-P3) sentezlenmiş; V grupların elektron verici gücü ve fiziksel büyüklüklerinin bant aralığı üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmadan şu sonuçlar çıkarılmıştır:

- Aslında beklenen P1 polimeri en zayıf V gruba sahip olduğu için bant aralığı değerinin en fazla (veya orta kuvvetli V içeren P3 ile aynı) olması beklenir. Yine en kuvvetli V grubu içeren P2'nin bant aralığı değerinin en küçük olması beklenir. Ancak, bu çalışma sırasında görülmüştür ki, A grup eğer fiziksel olarak büyük bir grupsa, sterik etkiden dolayı genel kural bozulur. Çalışma boyunca yapılan bütün elektrokimyasal ve optik ölçümler göstermiştir ki, A fiziksel olarak büyük bir grupsa, V grubun sadece kuvveti değil fiziksel büyüklüğü de bant aralığı üzerinde etkilidir.
- P1-P3 polimerleri elektrokromik özellik gösterdiklerinden, P1 ve P2 polimerleri NIR bölgede soğurma yaptıklarından, bu polimerler elektrokromik cihaz ve termal soğurma uygulamaları için uygun birer malzemedir.
- P3-E ve P3-C'nin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin çok benzer olması bu polimerin (P3) ileride büyük boyutlardaki ileri teknolojik uygulamalarını olası kılacaktır.



7. KAYNAKLAR

- Bange, K., Gambke, T., 1990. Electrochromic Materials for optical switching devices. *Advanced Materials*, **2**: 10-16.
- Beaupré, S., Breton, A.-C., Dumas, J., Leclerc, M., 2009. Multicolored Electrochromic Cells Based On Poly(2,7-Carbazole) Derivatives For Adaptive Camouflage. *Chemistry of Materials*, **21**: 1504-1513.
- Chandrasekhar, P., Zay, B. J., Birur, G. C., Rawal, S., Pierson, E. A., Kauder, L., Swanson, T., 2002. Large, Switchable Electrochromism in the Visible Through Far-Infrared in Conducting Polymer Devices. *Advanced Functional Materials*, **12**: 95-103.
- Chandrasekhar, P., 1996. Semiconductor Models for CPs, Chapter.2. *Conducting Polymers Fundamentals and Applications: A Practical Approach*. Kluwer Academic Publishers, London.25-36.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, **39**: 1047-1108.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., 1977. H Theorem for the (Modified) Nonlinear Enskog Equation. *Physical Review Letters*, **40**: 1409-1472.
- Cihaner, A., Algi, F., 2008. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization. *Advanced Functional Materials*, **18**: 3583-3589.
- Çelikkbilek, Ö., İçli-Özkut, M., Algi, F., Önal, A. M., Cihaner, A., 2012. Donor-acceptor polymer electrochromes with cyan color: Effect of alkyl chain length on doping processes. *Organic Electronics*, **13**: 206-213.
- Goel, A., Dixit, M., Chaurasia, S., Kumar, A., Raghunandan, R., Maulik, P. R., Anand, R. S., 2008. Vapor-Phase Processable Novel Nonplanar Donor-Acceptor Quateraryls for Blue OLEDs. *Organic Letters*, **10**: 2553-2556.
- Gokce, G., Karabay, B., Cihaner, A., İçliÖzkut, M., 2017. A Very Low Band Gap [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline-Based Donor-Acceptor-Donor Type Electrochromic Polymer Organic and Bioelectrochemistry. *Journal of The Electrochemical Society*, **164**(4): G50-G53.
- Greenham, N. C., Moratti, S., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Holmes, 1993. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, *A. B. Nature*. **365**: 628-630.
- Guadalupe, M., Velazquez, N., Rodriguez-Hernandez, M. T., Hernandez-Hernandez, E., Ruiz-Martinez, A. R. Y., 2013. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, First Edition. Polymer Molecular Weight Measurement*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, America.173-176.
- Gunbas, G. E., Durmus, A., Toppare, L., 2008. A Unique Processable Green Polymer with a Transmissive Oxidized State for Realization of Potential RGB-Based Electrochromic Device Applications. *Advanced Materials*, **20**: 691.

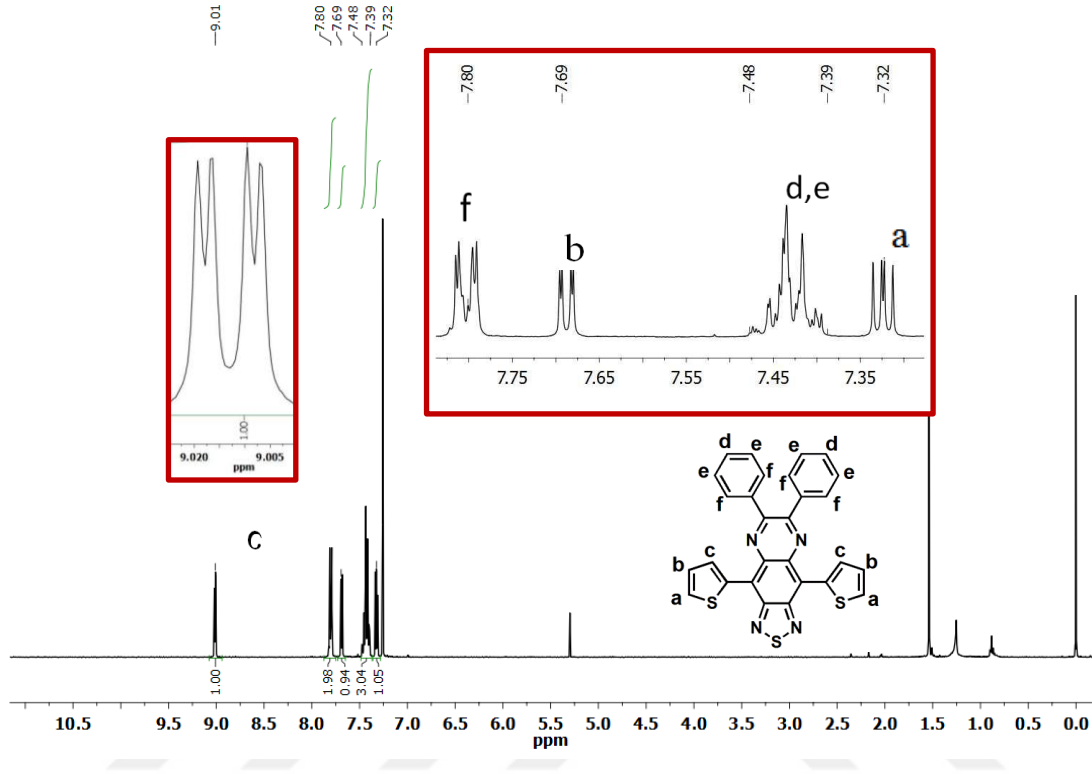
- Hagberg, D. P., Yum, J.-H., Lee, H., De Angelis, F., Marinado, T., Karlsson, K. M., Humphry-Baker, R., Sun, L., Hagfeldt, A., Grätzel, M., Nazeeruddin, Md. K., 2008. Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **130**: 6259-6266.
- I. Ozkut M., 2011. *Color Engineering Of π -Conjugated Donor-Acceptor Systems: The Role Of Donor And Acceptor Units On The Neutral State Color*, Doktora Tezi, Kimya Bölümü , ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çankaya, Ankara.
- Icli, M., Pamuk, M., Algi, F., Önal, M.A., Cihaner, A., 2010. Donor–Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance. *Chemistry of Materials*, **22**: 4034-4044.
- Karabay, L. C., Karabay, B., Karakoy, M. S., Cihaner, A., 2016. Effect of furan, thiophene and selenophene donor groups on benzoselenadiazole based donor-acceptor-donor systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **780**: 84-89.
- Karikomi, M., Kitamura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y., 1995. New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Bezobis(1,2,5-thiadiazole) and Thiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, **117**(25): 6791-6792.
- Kavak, E., Us, C. N., Yavuz, E., Kivrak, A., İcli Özkut, M., 2015. A camouflage material: p-and n-type dopable furan based low band gap electrochromic polymer and its EDOT based copolymer. *Electrochimica Acta*, **182**: 537-543.
- Kelkar, D.S., Bhat, N. V., 1993. Composite films of nylon-6/polypyrrole: thermal behaviour, mechanical properties and electrical conduction. *Polymer*, **34**: 986-989.
- Kerszulis, A., Bulloch, R. H., Teran, N. B., Wolfe, R. M. W., Reynolds J. R., 2016. Relax: A Sterically Relaxed Donor–Acceptor Approach for Color Tuning in Broadly Absorbing, High Contrast Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, **49**: 6350-6359.
- Kitamura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y., 1996. New Narrow-Bandgap Polymers Composed of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline and Aromatic Heterocycles. *Chemistry Letters*, **25**: 63-64.
- Kumar, A., Ner, Y., G. A.Sotzing., 2005. Low energy gap,conducting,and Transparent Polymers,Chap ,7. *In Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, (Editor: Brian J.Thompson). New York.211.
- Le, Thanh-Hai., Kim, Y., Yoon, H., 2017. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, **9**: 150-157.
- Leclerc, M., 1999. Optical and Electrochemical Transducers Based on Functionalized Conjugated Polymers. *Advanced Materials*, **11**: 1491-1498.
- Li, H., Tam, T. L., Lam, Y. M., Mhaisalkar, S. G., Grimsdale, A. C., 2011. Synthesis of low band gap[1,2,5]-thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline and pyrazino[2,3-g]quinoxaline derivatives by selective reduction of benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole. *Organic Letters*, **13**: 46-49
- Mortimer, R. G., 1997. Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*, **26**: 147-156.
- Muccini, M., 2006. A bright future for organic field-effect transistors. *Nature Materials*, **5**: 605-613.
- Mullekom, van H. A. M., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E., Meijer, E. W., 2001. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering*, **R,32**: 1-40.

- Patil, A. O., Ikenoue, Y., Wudl F., Heeger, A. J., 1987. Water soluble conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society*, **109**(6): 1858-1859.
- Pennisi, A., Simone, F., Barletta, G., Di Marco, G., Lanza, L., 1999. Preliminary test of a large electrochromic window. *Electrochimica Acta*, **44**: 3237-3243.
- Pommerehne, J., Vestweber, H., Guss, W., Mahrt, R. F., Bässler, H., Porsch, M. And Daub, J., 1995. Efficient two layer leds on a polymer blend basis. *Advanced Materials*, **7**: 551-554.
- Rauh, R., 1999. Electrochromic windows: an overview. *Electrochimica Acta*, **44**: 3165-3176.
- Rosseinsky, D. R., Mortimer, R. J., 2001. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. *Advanced Materials*, **13**: 783-793.
- SAÇAK, M., 2008. *Polimer Kimyası*. 4. Gazi Kitapevi, Ankara. 173-176.
- Schmidt-Mende, L., Fechtenkotter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R. H., Mackenzie, J. D., 2001. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*. **293**: 1119-1122.
- Shin, W. S., Kim, M. K., Jin, S. H., Shim, Y. B., Lee, J. K., Lee, J. W., Gal, Y. S., 2006. Synthesis and Characterization of Regiosymmetric Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivative. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **444**: 129-135.
- Steckler, T. T., Abboud, K. A., Craps, M. A., Rinzler, G., Reynolds, J. R., 2007. Low band gap EDOT–benzobis(thiadiazole) hybrid polymer characterized on near-IR transmissive single walled carbon nanotube electrodes. *Chemical Communications*, : 4904-4906.
- Sun, Q. J., Wang, H. Q., Yang, C. H. and Li, Y. F., 2003. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers. *Journal of Materials Chemistry*, **13**: 800-806.
- Trivedi, D.C., Dhawan, S.K., 1992. Grafting of electronically conducting polyaniline on insulating surfaces. *Journal of Materials Chemistry*, **2**: 1091-1096.
- Turbiez, M., Frere, P., Blanchard, P., Roncali, J., 2000. Mixed π -conjugated oligomers of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *Tetrahedron Letters*, **41**: 5521-5525.
- Us, C. N., IcliOzkut, M., 2016. Expanding the Realm of Soluble Narrow Band Gap Polymers with a Benzobisthiadiazole Derivative. *Macromolecules*, **49**: 3009-3015.
- Wise, D. L., Wnek, G. E., Trantolo, D. J., Cooper, T. M., Gresser, J. D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems, Fundamentals, Methods, and Applications*. Marcel Dekker Press, New York. 681.
- Xiao, P., Dumur, F., Thirion, D., Fagour, S., Vacher, A., Sallenave, X., Marlet-Savary, F., Graff, B., Fouassier, J. P., Gigmes, D., Lalevee, J., 2013. Multicolor Photoinitiators for Radical and Cationic Polymerization: Monofunctional vs Polyfunctional Thiophene Derivatives. *Macromolecules*. **46**: 6786-6793.

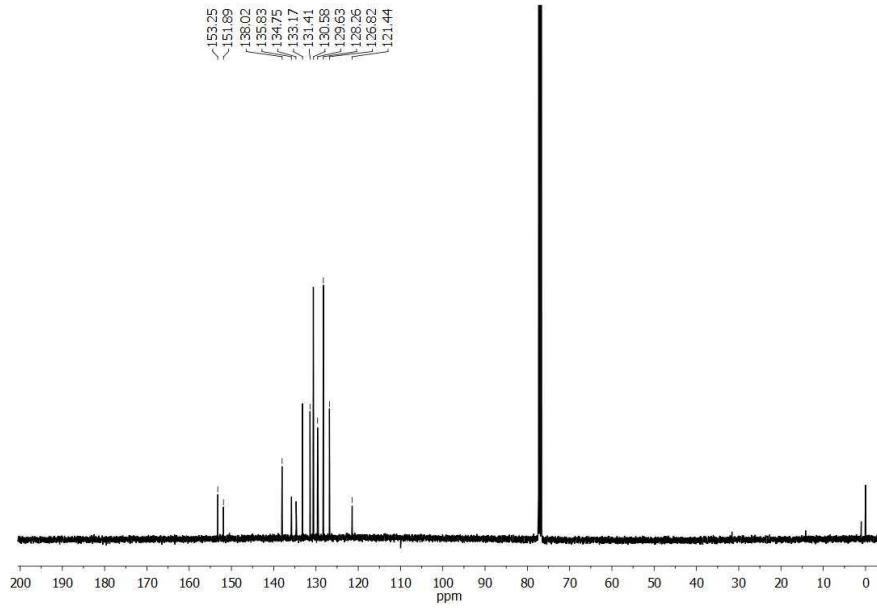


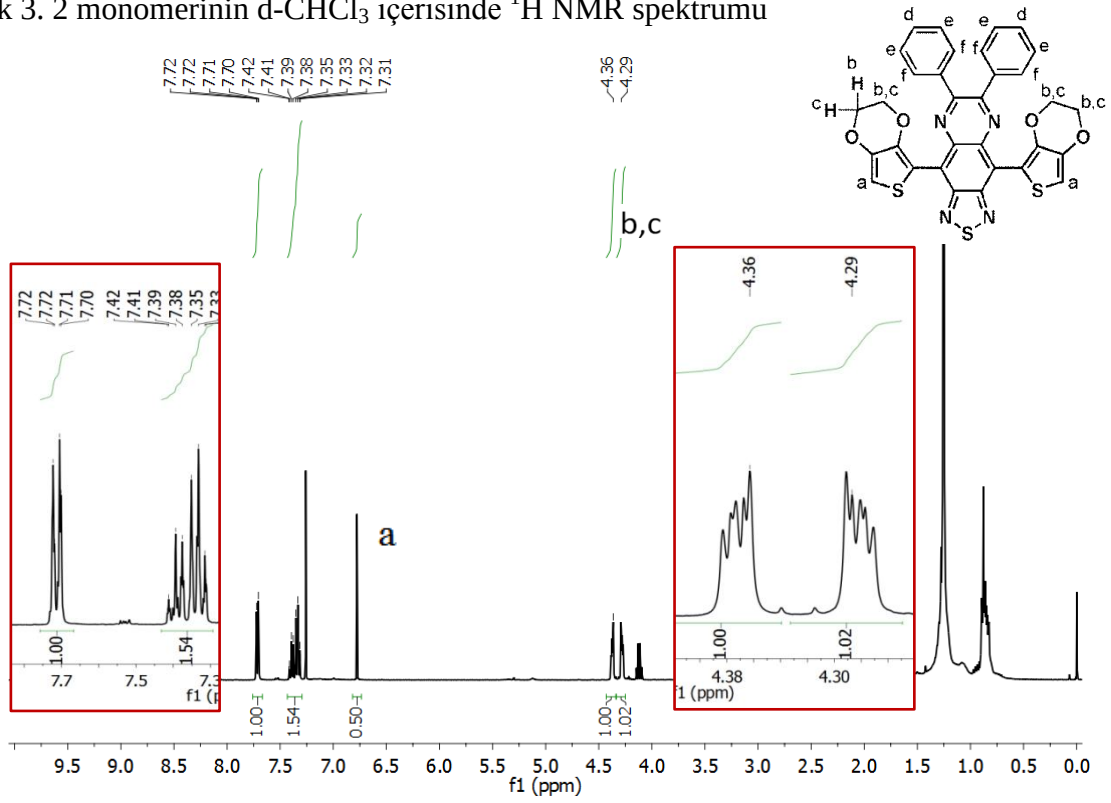
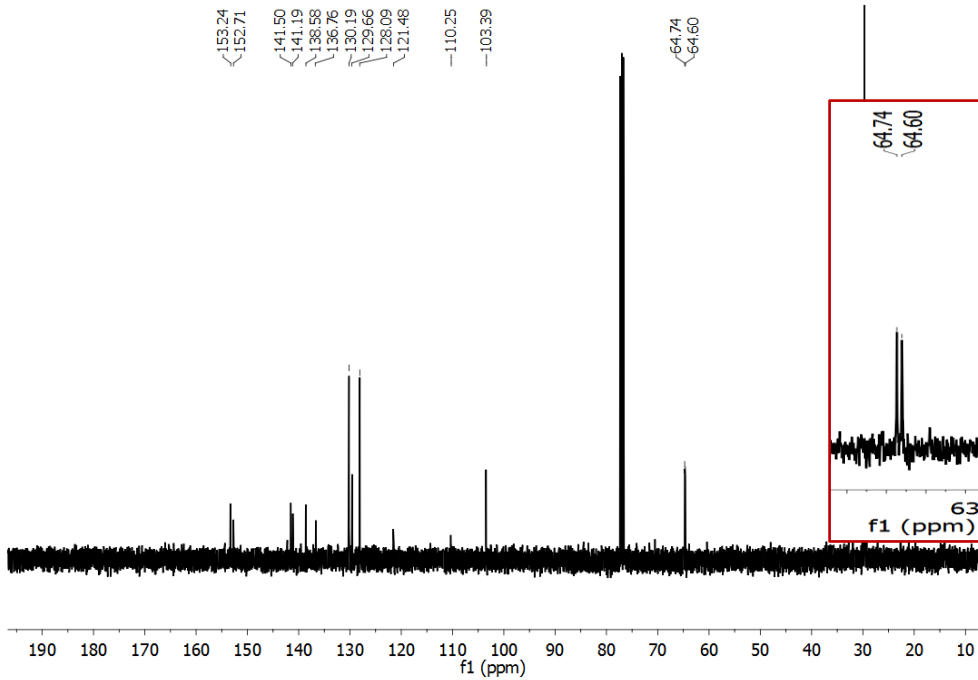
8. EKLER

Ek 1. 1 monomerinin d-CHCl₃ içerisinde ¹H NMR spektrumu

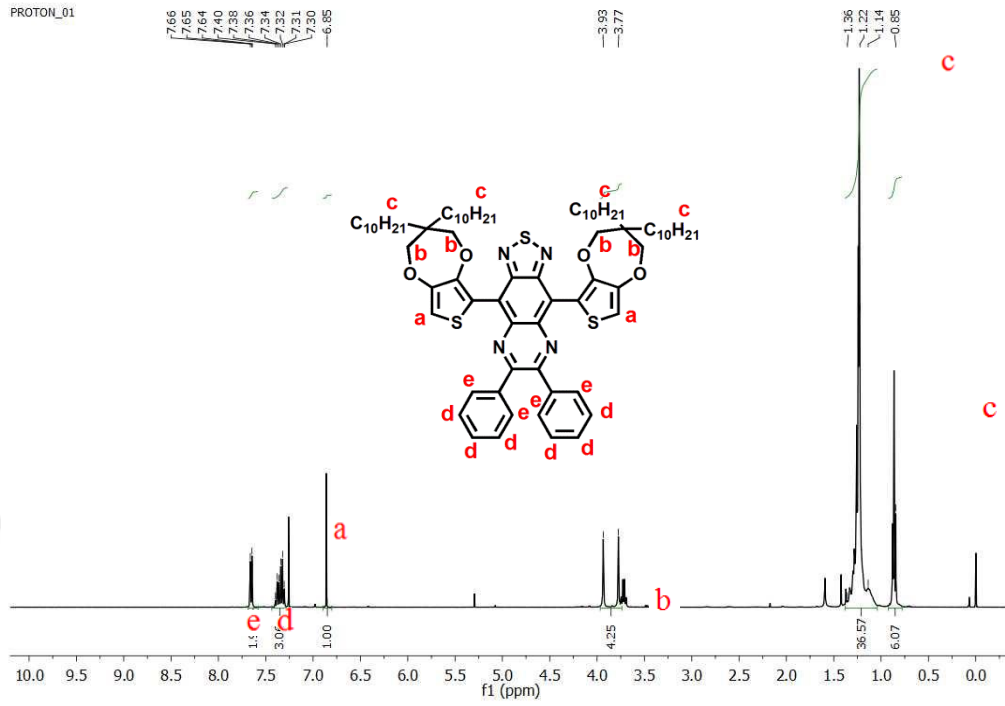


Ek 2. 1 monomerinin d-CHCl₃ içerisinde ¹³C NMR spektrumu

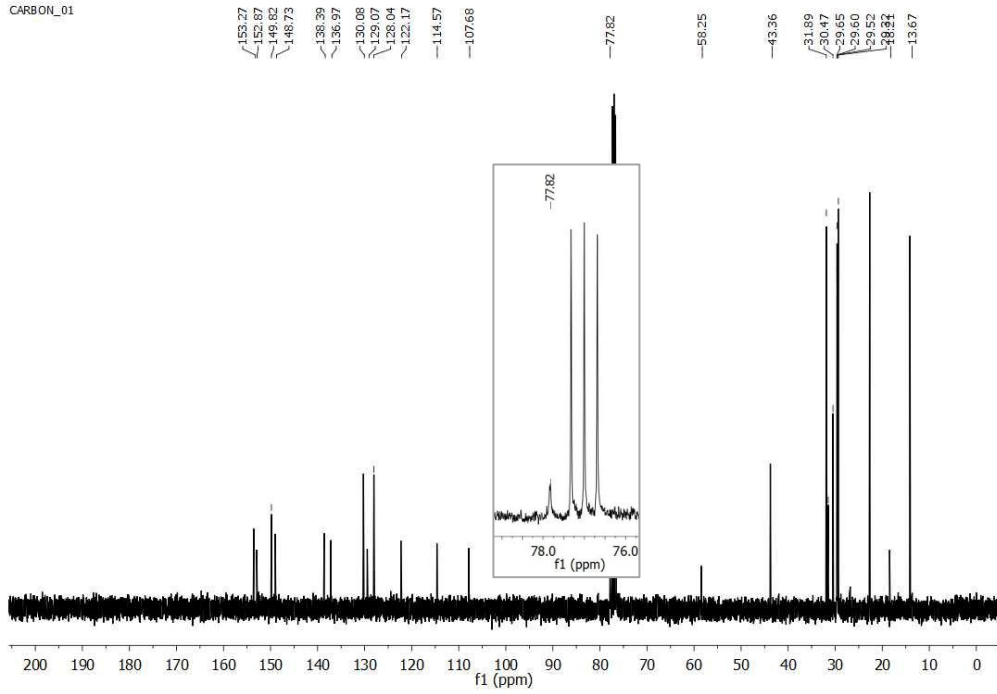


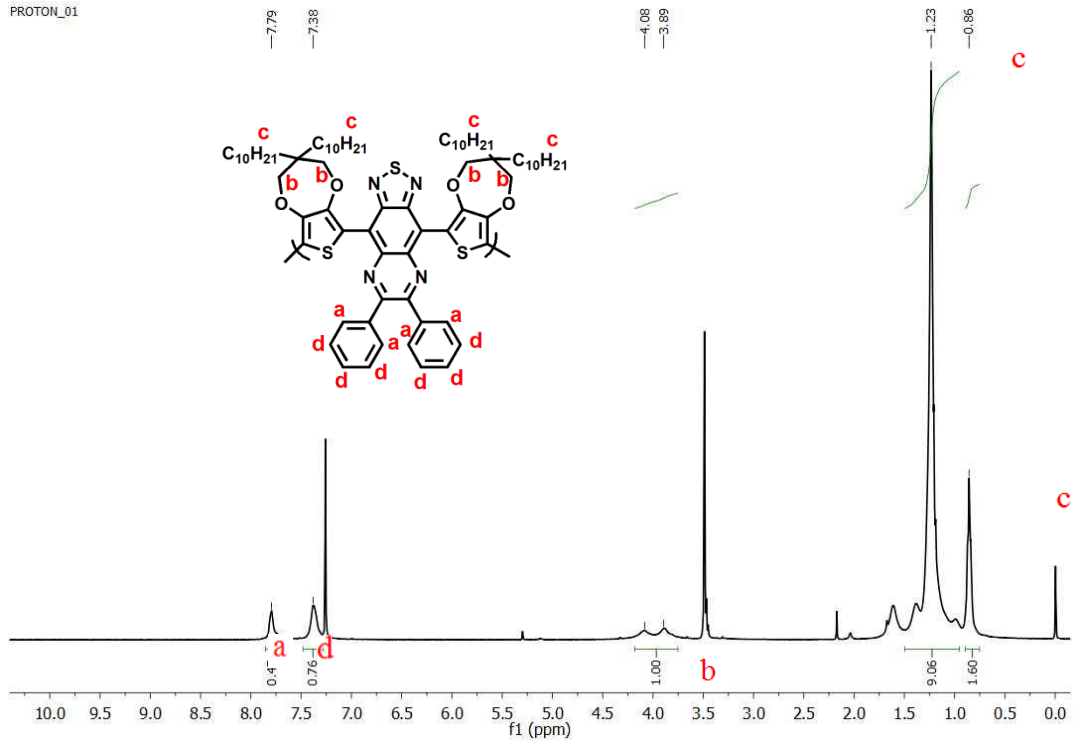
Ek 3. 2 monomerinin d-CHCl₃ içerisinde ¹H NMR spektrumuEk 4. 2 monomerinin d-CHCl₃ içerisinde ¹³C NMR spektrumu

Ek 5. 3 monomerinin d-CHCl₃ içerisinde ¹H NMR spektrumu

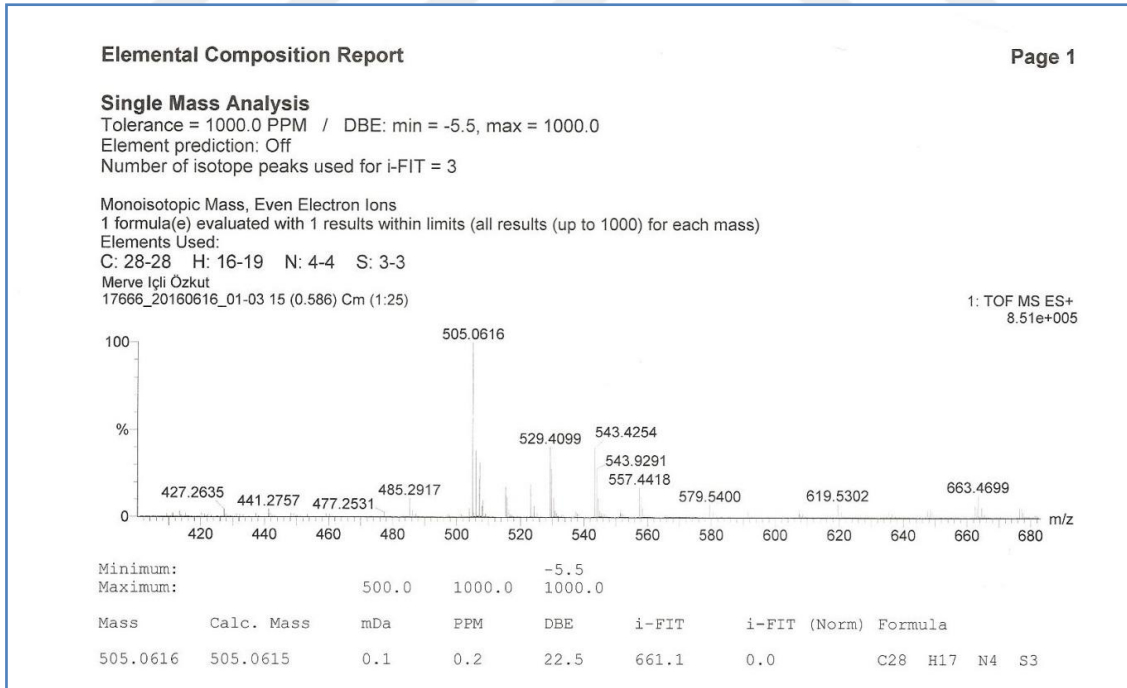


Ek 6. 3 monomerinin d-CHCl içerisinde ¹³C NMR spektrumu

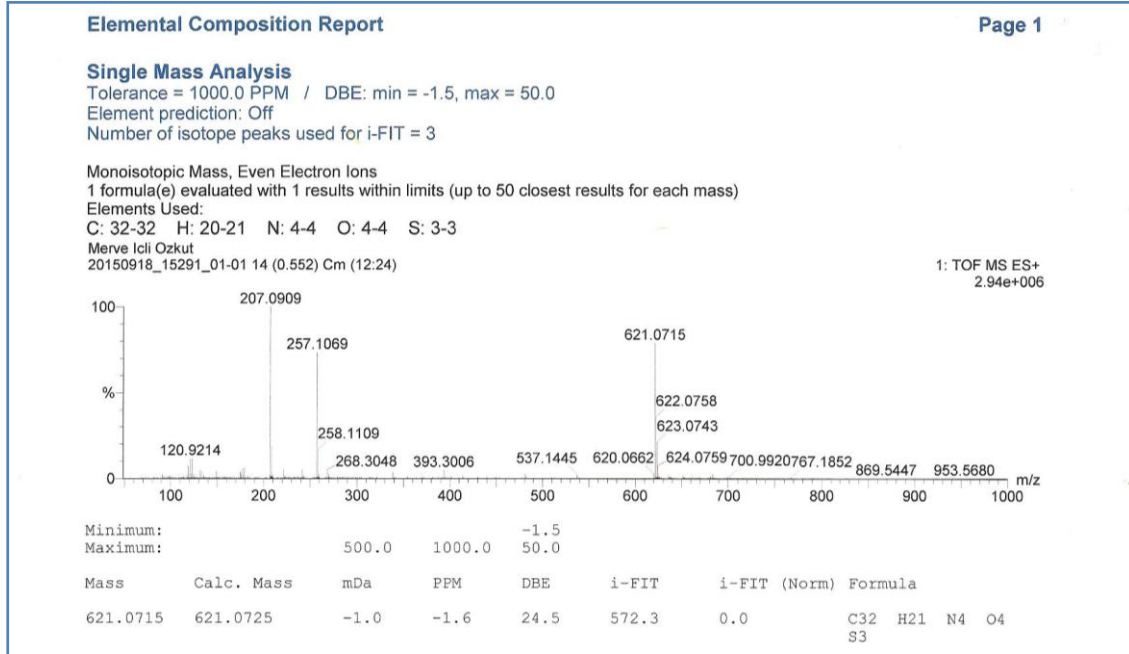


Ek 7. P3-C polimerinin d-CHCl₃ içerisinde ¹H NMR spektrumu

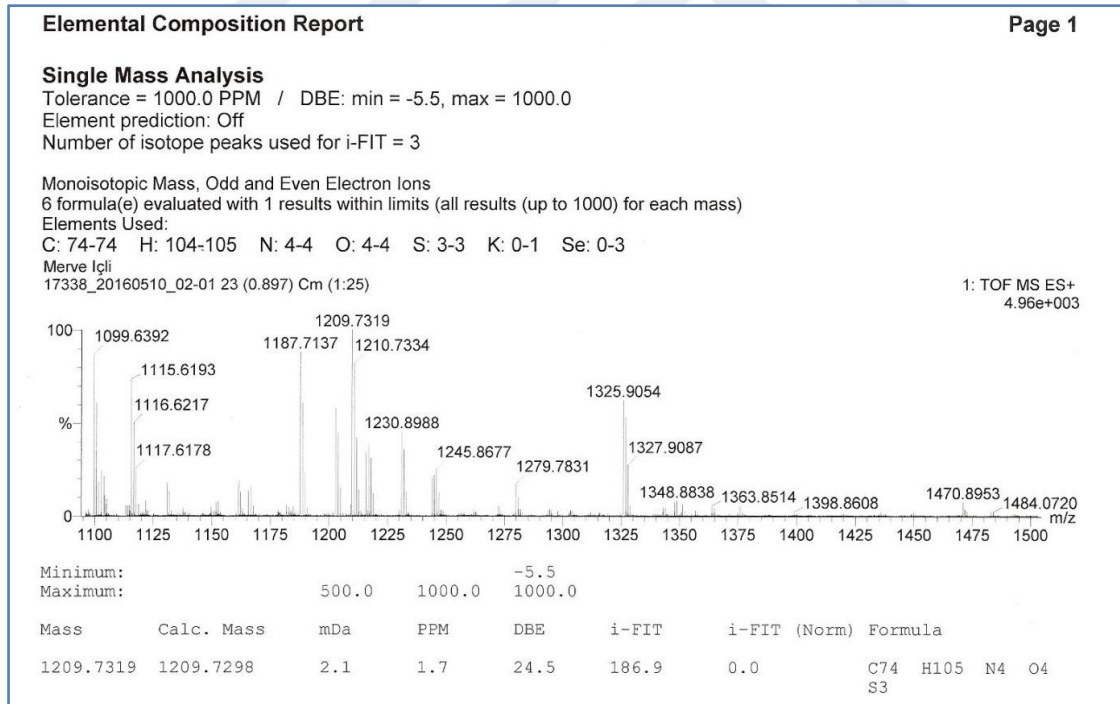
Ek 8. 1 monomerinin HRMS verisi



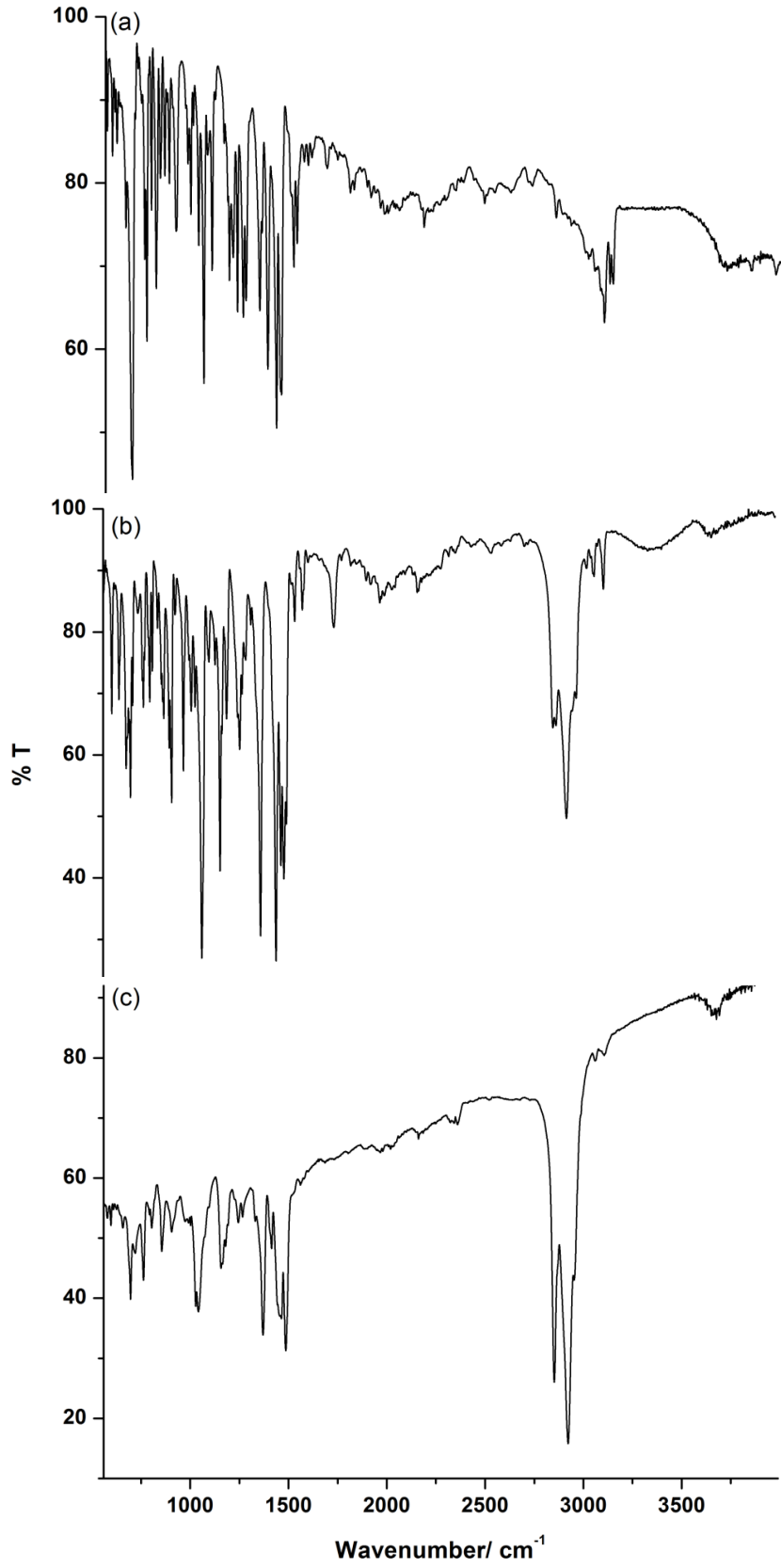
Ek 9. 2 monomerinin HRMS verisi



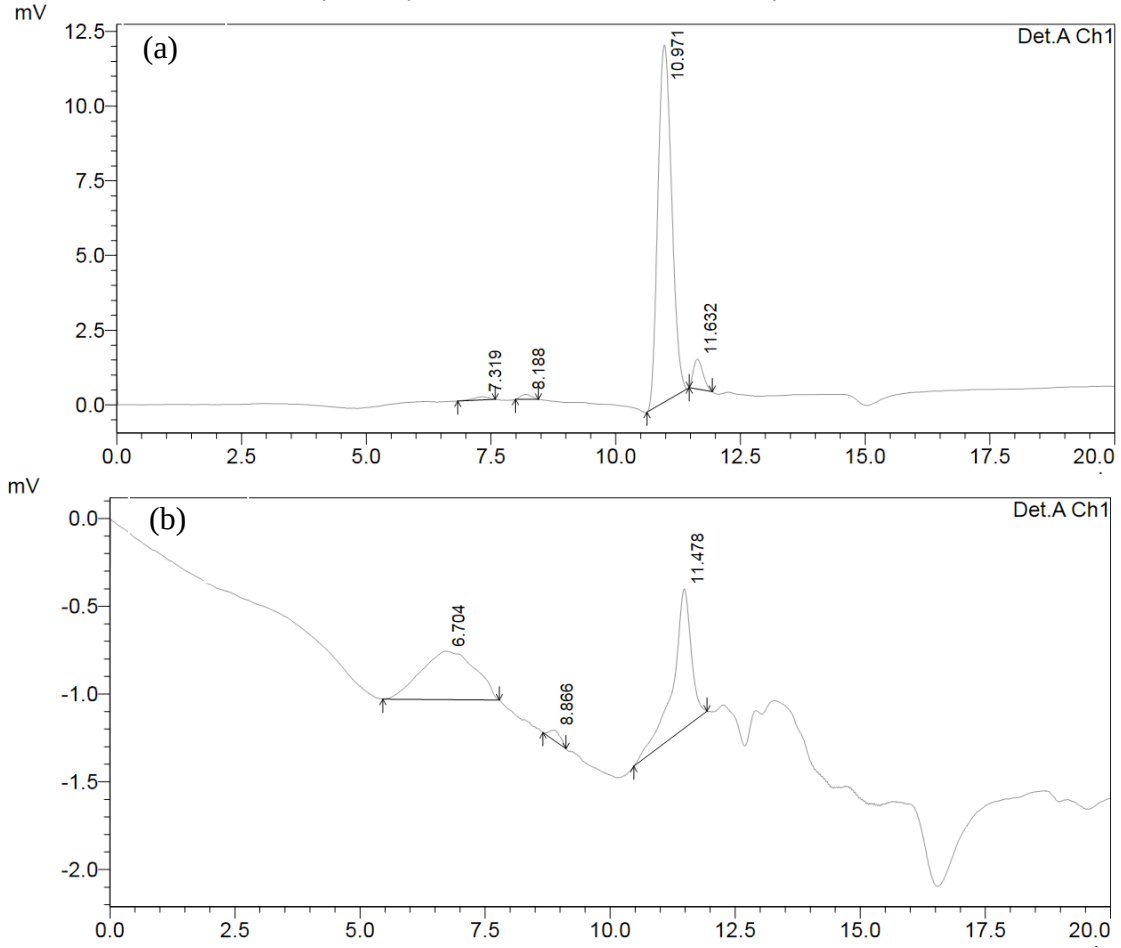
Ek 10. 3 monomerinin HRMS verisi



Ek 11. (a) 1, (b) 2ve (c) 3 monomerlerinin FTIR spektrumları



Ek 12. (a) P3-E ($M_n = 288100$; $M_w = 297200$; $M_z = 306400$; PDI= 1,03) ve (b) P3-C ($M_n = 504700$; $M_w = 654200$; $M_z = 843100$; PDI= 1,30) polimerlerinin GPC sonuçları





9. ÖZGEÇMİŞ (CV)

1991 yılında Sakarya’da doğdu. Bakırlı ilköğretim okulunu (2005), Ferizli Fikret-İsmet Aktekin Anadolu Lisesini (2009), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi’nde Kimya Mühendisliği Bölümünü (2015), daha sonra Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Tezli Yüksek lisansını (2018) tamamlamıştır. Temmuz – Ağustos 2012 yılında TUPRAŞ’ta daha sonra Haziran – Temmuz 2013 yılında İzmir Çiğli’de bulunan İleri Atıksu Arıtma Tesisinde olmak üzere kimya mühendisliği kapsamında işletme stajınlarını tamamlamıştır.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 10/01/2018

Tez Başlığı / Konusu:

Elektron Verici Grupların Büyüklüğünün Ve Elektron Verici Gücünün Bant Aralığı Üzerine Etkisi :
[1,2,5]Tiyadiazol[3,4-g]kinoksalin Elektron Alıcı Tabanlı V-A-V Tipi Polimerler

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 24 sayfalık kısmına ilişkin, 10/01/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7 (yedi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

10/01/2018

Adı Soyadı: Gürcan GÖKÇE
Öğrenci No: 159101075
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Kimya Mühendisliği
Statüsü: Y. Lisans ☒ Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Doç.Dr Merve İÇLİ ÖZKUT
Y.Y.Ü Kimya Mühendisliği
Bölümü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)