



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTRAKİNON İÇEREN PİROL TEMELLİ
YENİ BİR POLİMERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sultan ŞULE DOĞU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sultan Şule DOĞU tarafından hazırlanan “Antrakininon içeren pirol temelli yeni bir polimerin üretimi ve karakterizasyonu” adlı tez çalışması 27.05/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Üye

Doç. Dr. Meral TOPÇU SULAK

Üye

Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

İmza

Handan

Topcu Sulak

Ceyhan

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Asım

Prof. Dr. A.ŞİMŞEK GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 14201031 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Sultan Şule DOĞU

Tarih: 27.05.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ANTRAKİNON İÇEREN PİROL TEMELLİ YENİ BİR POLİMERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sultan Şule DOĞU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2015, 88 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Doç. Dr. Meral TOPÇU SULAK

Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Bu çalışmada; yapısında pirol (Py) ve antrakinonu bir arada bulunduran yeni 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon monomeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu monomerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve ¹H-NMR Spektroskopisi yöntemleriyle; elektrokimyasal davranışı ise dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle incelenmiştir.

Yeni 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon monomeri tetra bütül amonyum hekza flora fosfat (TBAPF) destek elektrolit içeren nitrobenzen ve metilenklorür çözücü ortamında potansiyodinamik yöntemle elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Potansiyel tarama aralığı, potansiyel tarama hızı, döngü sayısı ve monomer derişimi gibi parametrelerin elektrokromik polimer filmin üzerine etkileri incelenmiş ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam elektrot yüzeyi üzerinde homojen ve elektroaktivitesi iyi olan yeni polimer filmler üretilmiştir.

Sentezlenen yeni polimer filmin elektrokimyasal karakterizasyonu; CV ve kronoamperometri (CA) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Polimer filmlerin iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi ile ölçülmüş, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) yöntemi ile polimer filmlerin yüzey yapıları incelenmiştir. UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve FTIR spektroskopisi ile spektroskopik analizler yapılmıştır.

Polimer filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla optoelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin elektrokromik özellikleri iki farklı ortamda(nitrobenzen ve asetonitril) incelenmiştir. Nitrobenzen ortamında, optik zıtlık 750 nm'de %50; asetonitril ortamında, 750 nm'de %20 olarak bulunmuştur. Polimer filmin rengi nitrobenzen ortamında nötr ve indirgenmiş halde koyu turuncu, yükseltgenme sırasında koyu lacivert; asetonitril ortamında nötr ve indirgenmiş halde koyu turuncu, yükseltgenme sırasında yeşil renk almıştır. Metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmin elektrokromik özellikleri metilenklorür ortamında incelenmiştir. Polimer filmin optik zıtlığı 750 nm'de %10 olarak bulunmuştur. Polimer filmin rengi nötr ve indirgenmiş halde koyu kahverengi, yükseltgenme sırasında siyaha yakın renk almıştır. Polimerin iletkenliği $1,83 \times 10^{-3}$ S/cm (nitrobenzen ortamında üretilen) ve $5,18 \times 10^{-3}$ S/cm (metilenklorür ortamında üretilen) olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Antrakınon, Pirol, İletken polimerler, Elektrokimyasal polimerizasyon, Elektrokromizm

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL POLYMER CONTAINING PYRROLE-BASED ANTHRAQUINONE

Sultan Şule DOĞU

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2015, 88 Pages

Jury

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Doç. Dr. Meral TOPÇU SULAK

Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

In this study; a novel 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer containing pyrrole (Py) and anthraquinone was synthesized. The structure of the monomer was characterized by Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) and ¹H-NMR methods; electrochemical behavior of the monomer was investigated by cyclic voltametry (CV) method.

Electropolymerization of novel 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer in nitrobenzene and methylene chloride solvent medium that contains supporting electrolyte tetrabutylammonium phosphate hexa flora (TBAPF) was carried out by potentiodynamic method. The effect of some parameters such as polymer's potential scan range, potential scan rate, number of cycles and concentration of monomer were investigated on the novel polymer films which are homogeneous on the indium tin oxide (ITO) coated glass electrode surface and have good elektroactivity were produced.

The synthesized novel polymer films' electrochemical characterization is used CV and chronoamperometry (CA) methods. The electrical conductivity of the polymer films was measured by Four-Point Conductivity method; the morphologies of the polymer films were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM). Spectroscopic analysis were done by UV-Vis absorption spectroscopy and FTIR spectroscopy.

Some optoelectrochemical studies were done to investigate polymer films' electrochromic properties. The electrochromic properties of the polymer film synthesized in nitrobenzene medium was examined in two different medium(nitrobenzene and acetonitrile). In nitrobenzene medium, optical contrast at 750 nm 50%; in acetonitrile medium was found to be 20% at 750 nm. The color of the polymer film has received dark orange color in neutral and reduced state, dark blue during oxidation in nitrobenzene medium; dark orange color in neutral and reduced state, green during oxidation in acetonitrile medium. Synthesized in methylene chloride medium the electrochromic polymer film properties were examined in methylene chloride medium. Optic contrast of the polymer film was found %10 at 750 nm. The color of the polymer film has received dark brown color in neutral and reduced state, almost black color during oxidation. The conductivity of the polymer $1,83 \times 10^{-3}$ S/cm (produced in nitrobenzene medium) and $5,18 \times 10^{-3}$ S/cm (produced in methylene chloride medium) was measured.

Key Words: Anthraquinone, Pyrrole, Conductive polymers, Electrochemical polymerization, Electrochromism

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince araştırma olanağı sağlayan ve çalışmamın yürütülmesi sırasında her an desteğini gördüğüm, bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a,

Bilgi ve yardımıyla her zaman samimiyetle destek olan Uzman Bircan Haspulat'a,

Çalışmalarım boyunca her zaman desteğini benden eksik etmeyerek moral veren arkadaşım Ahmet Karaman'a,

Tez çalışmalarım sırasında ve tüm hayatım boyunca her an desteklerini ve teşviklerini gördüğüm, hoşgörülerini ve ilgilerini hiç eksik etmeyerek bana inanan anne ve babama en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca 14201031 nolu projemize katkılarından dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Sultan Şule DOĞU
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerler.....	3
2.2. İletken Polimerler	3
2.2.1. İletken polimerlerde iletkenlik.....	4
2.2.1.1. İletken polimerlerde iyonik iletkenlik.....	5
2.2.1.2. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik.....	6
2.3. İletkenlik Mekanizması.....	7
2.3.1. Band teoremi.....	7
2.3.2. Doping işlemi.....	8
2.3.3. Polaron, bipolaron ve soliton oluşumu	9
2.3.4. Hopping süreci.....	10
2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	11
2.4.1. Elektrokimyasal polimerleşme	12
2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	15
2.6. Kromizm	15
2.6.1. Elektrokromizm	16
2.6.1.1. Elektrokromizm uygulama alanları	18
2.6.1.2. Elektrokromik malzeme tipleri	19
2.7. Antrakinon Bileşikleri.....	19
2.7.3. Aminoantrakinonlar	22
2.8. Polipirol	24
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	31
4.2. Kullanılan Cihazlar	32
4.3. Kullanılan Yöntemler	33
4.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	33
4.3.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	33
4.3.3. Dönüşümlü voltametri (CV)	34

4.3.4. İnce tabaka kromatografisi (TLC)	36
4.3.5. Spektroelektrokimya	37
4.3.6. UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi.....	37
4.3.7. Kronoamperometri.....	38
4.3.8. Dört nokta iletkenlik ölçümü (Four Probe).....	39
4.3.9. Kalorimetri.....	40
4.3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	40
5. DENEYSEL KISIM.....	41
5.1. 1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon Monomerinin Sentezi	41
5.2. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	42
5.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar	43
5.4. Renk Ölçümleri.....	44
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR	45
6.1. [1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu	45
6.2. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Polimerinin Üretimi	48
6.2.1. Nitrobenzen ortamında polimerizasyon.....	48
6.2.1.1. Potansiyel tarama aralığının incelenmesi	48
6.2.1.2. Potansiyel tarama hızının incelenmesi.....	53
6.2.1.3. Döngü sayısının incelenmesi	54
6.2.1.4. Monomer derişiminin incelenmesi	55
6.2.1.5. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi.....	56
6.2.2. Metilenklorür ortamında polimerizasyon	60
6.2.2.1. Potansiyel tarama aralığının incelenmesi	60
6.2.2.2. Potansiyel tarama hızının incelenmesi.....	62
6.2.2.3. Döngü sayısının incelenmesi	63
6.2.2.4. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi.....	64
6.3. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Polimerinin Karakterizasyonu	67
6.3.1. Polimer filmlerin FTIR spektrumlarının incelenmesi.....	67
6.3.2. Polimer filmlerin iletkenlik değerlerinin ölçümü	68
6.3.3. Polimer filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	68
6.3.4. Polimer filmlerin yüzey morfolojileri.....	76
7. SONUÇLAR VE YORUMLAR	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak polimer moleküllerini oluştururlar (Saçak, 2012).....	3
Şekil 2.2. Poliasetilenin (düz zincirli polien) kimyasal yapısı (Beşergil, 2003)	4
Şekil 2.3. Bazı iletken polimerler (Beşergil, 2003)	4
Şekil 2.4. Çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz (Ohno ve ark., 2011)	5
Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi (Schmidt ve ark., 2007).....	8
Şekil 2.6. Polipirolün doplama-indükleme ve band teorisi sırasındaki yapısal geçişleri a) Konjuge polimerlerde band teorisi b) Polipirolün yükseltgeyici doping sırasında polaron ve bipolaron formunda yapısal değişimleri (Heeger, 2001)	10
Şekil 2.7. a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması (Cao ve ark., 1989)	11
Şekil 2.8. Elektrokimyasal sentez metodu ile heterosiklik polimerizasyon mekanizması (Schmidt ve ark., 2007).....	13
Şekil 2.9. p-doplanmış konjuge polimerin elektronik band yapısının değişiminin şematik gösterimi (Cirpan ve ark., 2005).....	17
Şekil 2.10. Antrakinon bileşiğinin yapısı (Hunger, 2003).....	20
Şekil 2.11. 1,5-diaminoantrakinonun(1,5-DAAQ) yapısı (Hunger, 2003).....	24
Şekil 2.12. Pirolün genel yapısı (Tüzün, 2005)	24
Şekil 2.13. Pirolün kararlı rezonans sınır formülleri (Tüzün, 2005)	25
Şekil 2.14. Pirolün indirgenme ürünleri a) Pirolin (dihidropirol), b) Pirolidin (tetrahidropirol) (Tüzün, 2005)	25
Şekil 2.15. a) Nötral polipirol yapısı, b) Yükseltgenmiş polipirol yapısı (İkizler, 1996)	26
Şekil 4.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kuartz küvet ve elektrotlar	32
Şekil 4.2. Elektrokimyasal deneylerde 3 elektrotlu yöntemin kullanımı (Bard ve Faulkner, 1980)	35
Şekil 4.3. a)Kronoamperometrik uyarı b)Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)	38
Şekil 4.4. Elektriksel ölçümler için kullanılan 4 nokta prob cihazının çalışma ilkesi (Syed ve Dinesan, 1991)	39
Şekil 5.1. Pirol kısımları içeren monomerin sentez reaksiyonu a) 1,5-diaminoantrakinon, b) DMF c) 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon	41
Şekil 5.2. Geri soğutucuya bağlı yağ banyosu deney düzeneği Şekil 5.3. Mikro damıtma deney düzeneği.....	42
Şekil 6.1. a) 1,5-DAAQ ve b) 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine ait FTIR spektrumu	45
Şekil 6.2. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	47
Şekil 6.3. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait a) 0 V ile +1,5 V, b) 0 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında nitrobenzen ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M	

TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v:100 mV/s)	49
Şekil 6.4. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait c) -0,5 V ile +1,5 V, d) -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralıklarında nitrobenzen ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v:100 mV/s)	50
Şekil 6.5. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait e) -0,5 V ile +1,8 V ve f) -0,7 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında nitrobenzen ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v:100 mV/s)	51
Şekil 6.6. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında nitrobenzen ortamında gerçekleştirilen kaplama polimerizasyonuna ait dönüşümlü voltomogram (v:50 mV/s)	52
Şekil 6.7. Nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı potansiyel tarama hızlarının 0,1 M TBAPF/asetonitril cevap çözeltisinde karşılaştırılması	53
Şekil 6.8. Nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı döngü sayılarının 0,1 M TBAPF/asetonitril cevap çözeltisinde karşılaştırılması	54
Şekil 6.9. Nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı monomer derişimlerinin 0,1 MTBAPF/asetonitril cevap çözeltisinde karşılaştırılması	55
Şekil 6.10. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] kaplı elektrotların 0,1 M TBAPF/nitrobenzen çözeltisinde farklı tarama hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilen voltomogram	56
Şekil 6.11. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait pik akımlarının a) 25 mV/s-200 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, b) potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği	57
Şekil 6.12. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait pik akımlarının a) 200 mV/s-1000 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, b) potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği	58
Şekil 6.13. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] kaplı elektrotların 0,1 M TBAPF/asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilen voltomogram	59
Şekil 6.14. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait pik akımlarının a) 100 mV/s-1000 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, b) potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği	60
Şekil 6.15. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait a) -0,7 V ile +1,5 V, b) -0,7 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında metilenklorür ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v:100 mV/s)	61
Şekil 6.16. Metilenklorür ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı potansiyel tarama hızlarının 0,1 M TBAPF/metilenklorür cevap çözeltisinde karşılaştırılması	62
Şekil 6.17. Metilenklorür ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı döngü sayılarının 0,1 M TBAPF/metilenklorür cevap çözeltisinde karşılaştırılması	63

Şekil 6.18. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] kaplı elektrotların 0,1 M TBAPF/asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilen voltomogram	64
Şekil 6.19. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait pik akımlarının a) 25 mV/s-200 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, b) potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği	65
Şekil 6.20. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait pik akımlarının a) 200 mV/s-1000 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, b) potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği	66
Şekil 6.21. a)1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri ile b) nitrobenzen, c) metilenklorür ortamlarında polimerleştirilen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması	67
Şekil 6.22. Değişik maddelerin iletkenlik değerleri (Saçak, 2012)	68
Şekil 6.23. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine 50 mV/s tarama hızı ile sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO elektroda kaplanan polimer filmin 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında -0,5 V'tan +1,65 V'a kadar artan potansiyel değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu	69
Şekil 6. 24. a) Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin redoks halleri arasında nitrobenzen ortamında % optik zıtlığı, b) nitrobenzen ortamında redoks halleri arasında cevap eğrileri.....	70
Şekil 6.25. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin nitrobenzen ortamında uygulanan farklı potansiyel değerlerinde gözlenen renk değişimi ve Lab değerleri	71
Şekil 6.26. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine 50 mV/s tarama hızı ile sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO elektroda kaplanan polimer filmin 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında -0,5 V'tan +1,5 V'a kadar artan potansiyel değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.	71
Şekil 6. 27. a) Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin redoks halleri arasında asetonitril ortamında % optik zıtlığı, b) asetonitril ortamında redoks halleri arasında cevap eğrileri.....	72
Şekil 6.28. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin asetonitril ortamında uygulanan farklı potansiyel değerlerinde gözlenen renk değişimi ve Lab değerleri.	73
Şekil 6.29. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine 50 mV/s tarama hızı ile sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO elektroda kaplanan polimer filmin 0,1 M TBAPF/metilenklorür ortamında -0,5 V'tan +1,5 V'a kadar artan potansiyel değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu	74
Şekil 6. 30. a) Metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmin redoks halleri arasında metilenklorür ortamında % optik zıtlığı, b) metilenklorür ortamında redoks halleri arasında cevap eğrileri	75
Şekil 6.31. Metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmin metilenklorür ortamında uygulanan farklı potansiyel değerlerinde gözlenen renk değişimi ve Lab değerleri.	75
Şekil 6.32. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimere ait a) 25000 kat b) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	76
Şekil 6.33. Metilenklorür ortamlarında sentezlenen polimere ait a) 25000 kat b) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri (Rajapekse ve ark., 2005).....	9
Çizelge 2.2. İletken polimerlerin sentezlenme yöntemleri olan kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonun karşılaştırılması (Diaz, 1986).....	11
Çizelge 2.3. Çok kullanılan elektrokimyasal çözücülerin özellikleri (Reynolds ve ark., 1987)	14
Çizelge 2.4. Kromizm tipleri ve ilgili çevresel faktörler (Bamfield ve Hutchings, 2010)	16
Çizelge 2.5. Boyar maddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom grupları (Başer ve İnancı, 1990)	20
Çizelge 2.6. Fonksiyonel grupların antrakinonun absorpsiyon bandına etkisi (Venkataraman, 1971).....	21
Çizelge 2.7. Bazı aminoantrakinonların erime noktaları (Milic, 2009).....	22
Çizelge 2.8. Bazı aminoantrakinonların renkleri (Ivashchenko, 2002).....	23
Çizelge 4.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler	31
Çizelge 6.1. Nitrobenzen ve metilenklorür ortamlarında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin ölçülen iletkenlik değerleri	68

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

A	: Elektrotun Yüzey Alanı (cm ²)
δ	: Kimyasal Kayma Değeri (ppm)
σ	: Öz İletkenlik (S/cm)
λ	: Dalga Boyu (nm)
E _g	: Bant Eşik Enerjisi
V	: Vanadyum
Mo	: Molibden
Nb	: Niobyum
Ti	: Titanyum
Ni	: Nikel
Co	: Kobalt
Ir	: İridyum
N ₂ (g)	: Azot gazı
Ar(g)	: Argon gazı

Kısaltmalar

ITO	: İndiyum Kalay Oksit Kaplı Cam
TBAP	: Tetrabütilamonyumperklorat
TBAB	: Tetra-n-bütil-amonyumtetrafloroborat
TBAPF	: Tetrabütilamonyumheksaflorofosfat
CV	: Dönüşümlü Voltametri
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
1,5-DAAQ	: 1,5-diaminoantrakinon
Py	: Piyrol
PPy	: Polipiyrol
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
PT	: Politiyofen
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
DMF	: Dimetoksitetrahidrofur
THF	: Tetrahidrofur
H ₂ SO ₄	: Sülfirik Asit
CDCl ₃	: Kloroform
CaCl ₂	: Kalsiyum Klorür
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital

1. GİRİŞ

İletken polimerler; yarı-iletken ve metallere benzer elektronik ve optik özellikler gösteren yeni malzemelerdir. İletken polimerlerin üretimlerinin kolay olmasının yanında, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal açıdan kararlı olmaları, elektriksel ve fiziksel özelliklerinden dolayı bilim adamlarının iletken polimerlerin araştırılmasına yönelik ilgisi gün geçtikçe artmaktadır (Bagheri ve ark., 2013).

İletken polimerler arasında polipirol temelli olanlar; iyi iletkenlikleri, düşük enerji boşluğu, düşük yükseltgenme potansiyeli ve çok renkli elektrokromizm gibi mükemmel fotoelektrokimyasal özellikleri sayesinde oldukça ilgi görmektedir (Chang ve ark., 2014). Polipirol (PPy) polimerlerinin iyi iletkenlikleri sayesinde şarj olabilen pil (Rahmanifar ve ark., 2005), sensör (Luo ve ark., 2005), diyot (Pan ve ark., 2005), transistör ve mikroelektronik alet (Topart ve Hourquebie, 1999), biyokimya analizi (Ayad ve ark., 2003), elektrokromizm (Coelho ve ark., 2014) gibi çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları sebebiyle yaygın olarak çalışılmaktadır (Borthakur ve ark., 2010).

PPy'nin bilinen iyi özellikleri, pirol türevli iletken polimerlerin üretimine olan ilgiyi arttırarak pirolle modifiye edilen yeni polimerin üretimine zemin oluşturmaktadır (Zhang ve ark., 2010; Li ve ark., 2011). Fonksiyonel grupların ilavesiyle monomer ve polimer özelliklerinde hassas ayarlama yapılabilmesi sayesinde bu polimerlerin fonksiyonel türevlerine olan ilgi giderek artmaya devam etmektedir (Skompska ve ark., 2007). Farklı polimer ana zincirlerinin kullanılması veya polimerlerin spesifik fonksiyonel gruplarla modifikasyonu sağlanarak polimerlerin yapısı ve özellikleri değiştirilebilmektedir (Çamurlu ve ark., 2012). PPy katkılı iletken polimerler; elektriksel uygulamalar, elektromanyetik etkileşimli ekran filmleri, elektroaktif polimer işleticiler ve tüm plastik iletken kompozitler için umut veren malzemeler arasında yer almaktadır (Huang ve ark., 2008).

Elektrokromizm uygulamalarında iletken polimerler, geçiş metal oksitler, viyolojenler, aromatik dikinonlar ve aromatik imidler yaygın olarak çalışılmaktadır (Sui ve Fu, 2009). Kinonlar doğal renklidir ve bu nedenle boyar madde endüstrisinde renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yang ve ark., 2004). Antrakinin boyalar; yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle oldukça ilgi çekicidir. Antrakinin serilerindeki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan polimerler sentezlemek mümkündür. Antrakinin türevleri

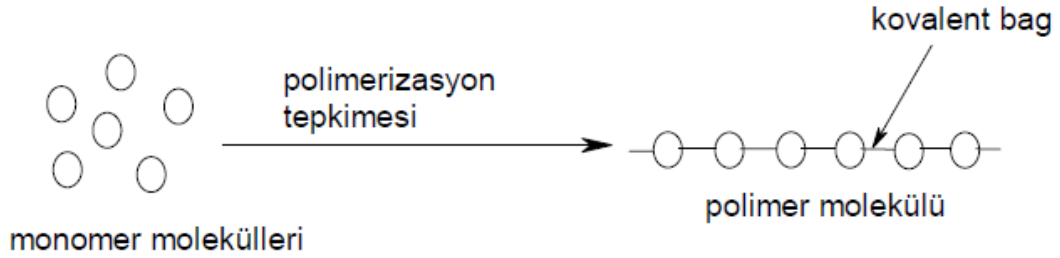
etkili ve ilginç elektrokromik malzemelerdir; fakat poli antrakinin ve antrakinin imidler hakkında yapılan çalışmalar sınırlıdır (Ivaschenko, 2002).

Bu çalışmada, yapısında pirol ve antrakinin kromofor grubunu bir arada bulunduran yeni iletken polimerlerin elektrokimyasal olarak sentezi amaçlanmıştır. Çalışmamızda polimerizasyonu gerçekleştirilen bileşik; ilk kez bu çalışmada sentezlenen pirol türevli antrakinin bileşiği olan 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomeridir. Monomerin elektropolimerizasyonu sürekli potansiyel taraması yapılarak nitrobenzen ve metilenklorür ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yeni Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu elektrokimyasal yöntemler kullanılarak tamamlanmıştır. Kapsamlı ve sistematik bir şekilde spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılarak polimer filmlerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen polimerlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve polimer filmlerin yüzey yapıları görüntülenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiştir. Orta büyüklükte oluşan moleküllere “oligomer” denilirken, çok sayıda “monomer” adı verilen birimin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla meydana gelen makro yapılara “polimer” denilir. Çok büyük molekül kütlelerine sahiptirler (Boyd ve ark., 1996). Şekil 2.1.’de gösterildiği gibi bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce molekülden gelen birim bulunabilir (Saçak, 2012).



Şekil 2.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak polimer moleküllerini oluştururlar (Saçak, 2012)

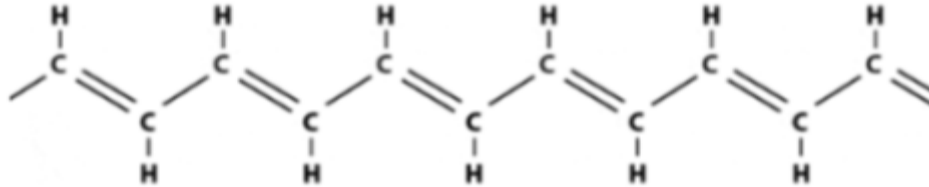
2.2. İletken Polimerler

İletken polimer kavramı; kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenlik sağlayan polimerler için kullanılır (Saçak, 2012). Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer zincirinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayacak aktif merkezlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge (ardışık) çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Elektronların taşınması redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşir (Chandrasekhar, 1999). Polimerlerin iletkenliği, elektronların (yük taşıyıcıların) hızına, sayısına ve polimerin kristalitesine bağlıdır (Farchioni, 2001).

2.2.1. İletken polimerlerde iletkenlik

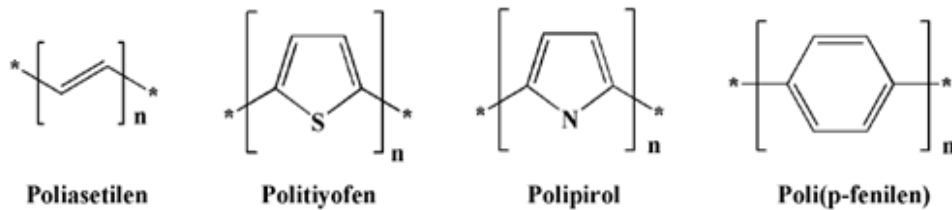
İletkenlik; malzeme içerisinde elektrik geçirebilme gücünün bir ölçüsüdür. Yalıtkan malzemelerin iletkenlik değeri 10^{-8} S/cm, yarı-iletken malzemelerin 10^{-8} ile 10^3 S/cm, iletken malzemelerin ise 10^3 S/cm'den daha fazla iletkenlik değerleri vardır (Pauw, 1958). Direncin tersi iletkenlik olarak bilinir. Birimi Ω^{-1} 'dir. Genellikle cm uzaklık birimi başına Siemens olarak verilir (S/cm) (Pauw, 1958). Poliasetilen (PA), sentezlenen ilk iletken polimerdir (Farchioni, 2001). H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid 1977'de iyot, flor veya klor buharına tutarak yükseltgedikleri poliasetilen (PA) filmlerinin iletkenliklerinin 10^5 S/m olarak ölçmüşlerdir. Gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm'e yakındır (Saçak, 2012). Polimerlerin hep yalıtkan olarak bilinmesi bu buluşla değişmiştir. 2000 yılında H. Shirakawa ve arkadaşlarına polimerler üzerine yaptıkları bu çalışmadan ve sonraki çalışmalarından dolayı Nobel Kimya ödülü verilmiştir.

Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi düz zincirli bir yapıya sahip olan poliasetilenin (PA) kolay işlenememesi ve havayla temas ettiğinde kararsızlık göstermesi yapılan çalışmaları termal kararlılığı yüksek olan halkalı polien yapılar üzerinde yoğunlaştırmıştır (Feast, 1986).



Şekil 2.2. Poliasetilenin (düz zincirli polien) kimyasal yapısı (Beşergil, 2003)

Geride bıraktığımız son yirmi beş yılda; yapılan çalışmalar polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), poli (p-fenilen) ve poli (3,4-etilendioksittiyofen) (PEDOT) (Hong, 1992) gibi Şekil 2.3.'te kimyasal yapıları gösterilen aromatik iletken polimerler üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Tarkuc ve ark., 2007).



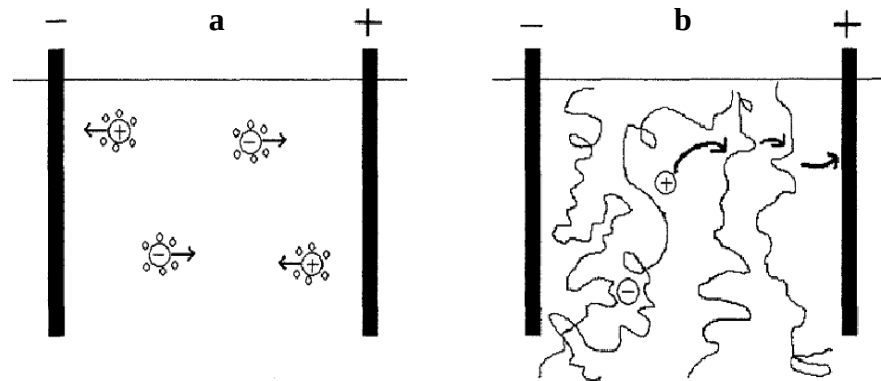
Şekil 2.3. Bazı iletken polimerler (Beşergil, 2003)

Bu polimerlerin en önemli ortak özellikleri tek ve çift bağlarla bağlanmış sp^2 hibrit yapısından oluşan organik zincirlerdir ve metallere benzer olarak yarı-iletkenlik sağlar. p- orbitallerinin çakışmasıyla oluşan elektron bulutlarından çift ve tek bağ serisi konjuge sistemleri oluşturur. Yalnızca iletken polimerlerde bulunan bu yapısal özellik, onlara π konjugasyonu sağlar. Yani yapılarında bulunan delokalize olmuş elektronlar sayesinde iletken polimerler diğer maddelerden ayrılır. Delokalizasyonla polimer zinciri ve komşu zincirler boyunca yük taşınabilir. Molekül orbitallerinde bulunan π ve π^* enerji seviyelerinin fazla olması çift bağlı ve küçük moleküllü bileşiklerden iletken polimerleri ayırır. Molekül orbital diyagramında konjuge polimerlerin enerji seviyeleri bant oluşturur yani birbirinden ayrılmaz. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark konjuge polimerlerde küçük moleküllü bileşiklere (π konjuge) göre daha azdır (Tourillon, 1986).

Genişletilmiş konjugasyon olarak bilinen π konjuge sistemlere katılan heteroatomlar da konjugasyonu sağlar. Polimer iskeleti üzerinde elektronların konjugasyonunu sağlayarak polimerin iletkenliği sağlamış olurlar.

2.2.1.1. İletken polimerlerde iyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Bu özellikten yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen NaCl'nin elektriği iletme mekanizmasına dayanarak bu tür polimerlerdeki iletkenlik iyonik iletkenlik ile açıklanabilmektedir.



Şekil 2.4. Çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz (Ohno ve ark., 2011)

NaCl çözeltisinde Na^+ ve Cl^- iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.4.). Ortamdaki çözücü moleküllerin çözünen iki iyonu solvatize etme yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır. Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunmaktadır. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonik bileşiği ile zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını kolaylaştırır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerinden yük taşıyıcı olarak görev yapmayacaklardır. Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırlar da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip değilseler, böyle bir sistem zayıf iletkenidir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin; katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.4.b.). Burada iyon difüzenmesine olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma; amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Ohno ve ark., 2011).

2.2.1.2. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik

Elektronik iletkenlik; elektronların serbestçe hareket etme özelliğinden kaynaklanır. Buna göre elektronlar belli enerji seviyelerinde hareket ederler. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik

sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenmektedir (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Elektronik iletkenliğin mekanizması kesin aydınlatılmamış olmakla birlikte, açıklamaya yönelik kabul edilen yaklaşımların önde geleni “band teoremidir”.

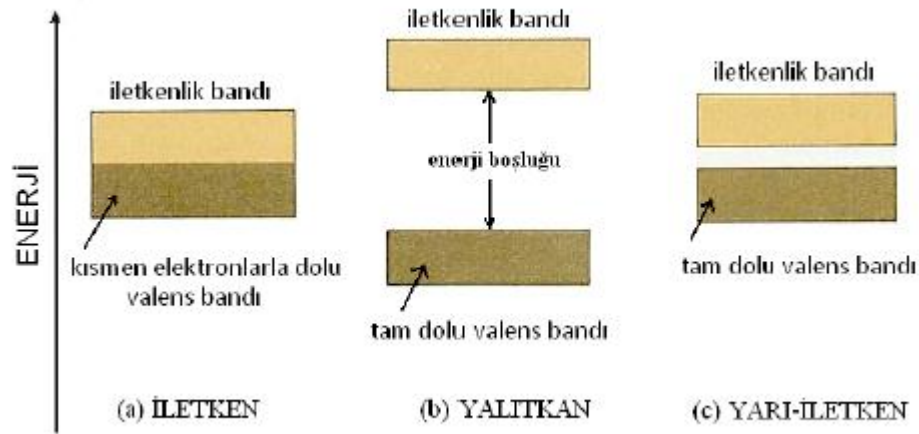
2.3. İletkenlik Mekanizması

2.3.1. Band teoremi

İletken, yalıtkan ve yarı-iletken malzeme ayrımı yapmak için band teoremi yaygın olarak kullanılır (Miessler ve Tarr, 1999). İki atomlu basit bir bileşiğin bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali) (Saçak, 2012).

Karmaşık moleküller arasındaki bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine “bağ bandı (valens bandı)” oluşur. Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri iletkenlik enerji bandını oluşturur (Saçak, 2012). Yani elektronlarla dolu olan en yüksek enerji düzeyi “valens bandı”, sonrasında gelen boş olan diğer yüksek enerji düzeyi bandı “iletkenlik bandı” olarak tanımlanır (Miessler ve Tarr, 1999).

Valens ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farkına “band boşluğu (gap)”, bu iki enerji düzeyi arasında geçişi sağlamak için gereken enerjiye “band eşik enerjisi (E_g)” denilir (Randriamahazaka ve ark., 2005). Yalıtkanlarda band boşluğu oldukça büyük ve enerji bandlarından biri tamamen elektronlarla doludur. Isı veya ışık (Reddinger ve Reynolds, 1999) ile uyarma işlemi yapılsa bile iletkenlik sağlanmaz. Yarı-iletkenlerde bant boşluğu; ısı veya ışık ile uyarıldığında elektronların boş olan iletkenlik bandına geçebileceği büyüklüktedir ve hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Metallerde ise bant boşluğu yoktur. Kısmen dolu valens veya sıfıra yakın band aralığından dolayı elektronlar kolayca hareket ederek iletkenliği sağlarlar (Randriamahazaka ve ark., 2005).



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi (Schmidt ve ark., 2007)

Konjuge iletken polimerlerde ise, iki orbitalin enerji seviyeleri arasındaki fark oldukça azdır. Yani bantlar birbirinin devamı gibidir. Elektronlar enerji seviyelerini değiştirirken enerjiye ihtiyaç duymazlar (Boyd ve ark., 1996).

2.3.2. Doping işlemi

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha düşüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ardarda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilir. Serbest elektron oluşturma yollarından doping işlemiyle; polimerden elektron alarak veya elektron vererek yarı-iletkenlerde iletkenlik sağlanabilir (Saçak, 2012).

Doping işlemi; konjuge çift bağlı nötral polimerlerde kuvvetli yükseltgen (p-doping) veya indirgen (n-doping) kimyasal kullanılarak gerçekleştirilen tersinir bir süreçtir. Karşıt katyon ya da anyon yani dopant oluşumu sırasıyla gerçekleşerek iletken polimer sistemlerini üretirler. Bu tersinir dönüşümün en önemli sonucu ise iletkenlik değerinin geniş bir aralıkta (iletkenlik ve yalıtkanlık için sınır değerler) arasında istenilen düzeye ayarlanabilmesidir (Brydson, 1999).

Doping işleminde iletkenlik iki şekilde gerçekleşir. İlki kuvvetli yükseltgen bir reaktif kullanarak polimerin elektron kabuğundan elektron uzaklaştırma işlemiyle “p-doping” yapılır. Polimerin değerlik elektron kabuğu pozitif olur. Diğeri ise; indirgen bir reaktif kullanarak polimerin boş olan iletken bandına bir elektron verilmesiyle “n-

doping” yapılır. Bunun sonucunda da polimerin değerlik elektron kabuğu negatif olur. Dopantlar polimer atomları ile yer değiştirmez. Sadece elektronların enerji kabuklarından geçişini kolaylaştırırlar (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Doplama işleminde yük taşıyıcıların sayısı arttırıldığından iletkenlik değerleri de 100-1000 S/cm aralığında görülmektedir. İletken polimer içerisindeki dopant oranı %10-20 aralığındadır. Dopantlar; soliton, polaron ve bipolaron gibi farklı yapılar da olabilir.

Doplama işlemi farklı şekillerde olabilir. Bunlar;

- 1) Gaz fazında doping
- 2) Çözelti ortamında doping
- 3) Elektrokimyasal doping
- 4) Radyasyon kaynaklı doping
- 5) İyon değişim dopingi

Çözelti ortamında doping işleminde; dopandın çözüneceği bir çözücü kullanılır. Gaz fazında dopingte; polimerler dopant buharıyla vakum altında etkileşir. Maliyetlerinin düşük olmasından dolayı en çok ilk üç doping türü tercih edilir (Bernasik ve ark., 2005).

2.3.3. Polaron, bipolaron ve soliton oluşumu

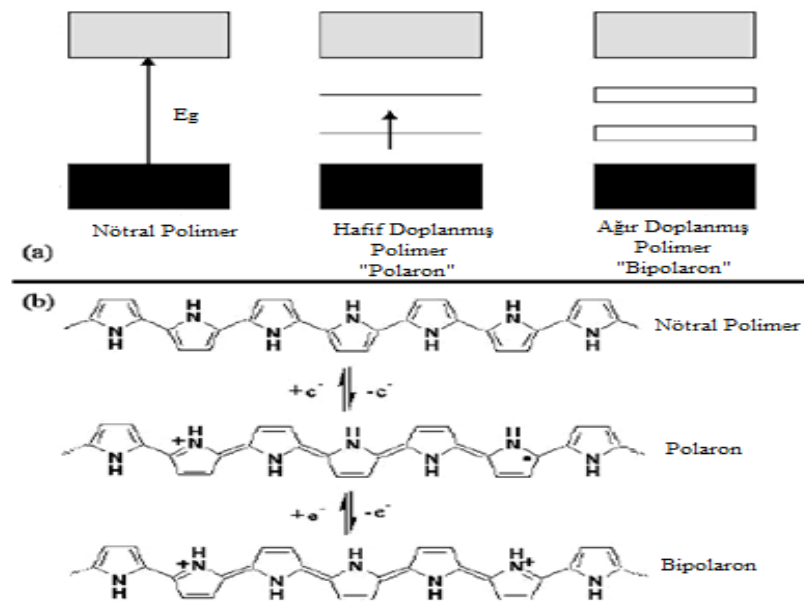
Doping işlemi sırasında; polimer zincirine katılan elektrik yükü polimerin elektrik yapısını değiştirir. Bu değişim ile hol (yük boşlukları) oluşur. Artı yüklü bir boşluğa atlayan bir elektronun yerinde oluşan boşluğa başka bir elektron atlayacaktır ve bu şekilde elektron-hol çiftinin yer değiştirmesi sayesinde elektrik akımı iletilir. Çizelge 2.1.’de de gösterildiği gibi tek değerlikli boşluklara “polaron”, iki değerlikli boşluklara “bipolaron” ve “soliton” denir (Rajapakse ve ark., 2005).

Çizelge 2.1. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri (Rajapakse ve ark., 2005)

Yapı	Spin	Yük
Soliton	nötral 1/2	0
Soliton	yüklü 0	+e veya -e
Polaron	yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	yüklü 0	+2e veya -2e

Doping yüksek oranlarla yapıldığında soliton bölgeleri üst üste binerek enerji bantları oluşturur. Oluşan enerji bantları yük akışını kolaylaştırır.

“Polaron” ya da “radikal katyon”; deforme olmuş yapılar ve engellenmiş yük taşıyıcılar için kullanılır. Polaronlar ilk enerji engelini aşamadıklarında hopping (atlama) yapabilirler. Bunun sonucunda da bipolaron denilen yük çiftleri oluşur. Bipolaron yapılar iki radikal arasında yeni bir π bağı kurularak oluşur. Solitonlara göre daha kararlı bağ oluştururlar. Yüklerin hareketliliği solitonlara göre daha fazladır. Bu sebeple; bipolaronların iletkenliğe solitonlardan daha fazla yardımcıdırlar (Rajapakse ve ark., 2005). Şekil 2.6.’da polipirrolün polaron ve bipolaron formunda oluşan yapısal değişimleri gösterilmiştir.

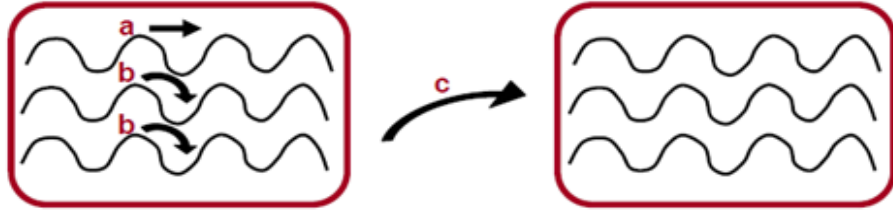


Şekil 2.6. Polipirrolün doplama-indükleme ve band teorisi sırasındaki yapısal geçişleri **a)** Konjuge polimerlerde band teorisi **b)** Polipirrolün yükseltgeyici doping sırasında polaron ve bipolaron formunda yapısal değişimleri (Heeger, 2001)

2.3.4. Hopping süreci

Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hopping mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar. Elektronik yükün hareketliliği polimer zincirinde üç şekilde olmaktadır:

- 1) Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- 2) Kristal bir yapıda zincirden zincire
- 3) Amorf bir bölgede zincirden zincire (Cao ve ark., 1989)



Şekil 2.7. a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması (Cao ve ark., 1989)

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

- 1) Kimyasal polimerleşme
- 2) Elektrokimyasal polimerleşme
- 3) Fotokimyasal polimerleşme
- 4) Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
- 5) Emülsiyon polimerleşmesi
- 6) Katı-hal polimerleşmesi
- 7) Plazma polimerleşmesi
- 8) Piroliz (Kumar ve Sharma, 1998).

İletken polimerlerin sentezlenmesinde kimyasal ve elektrokimyasal yöntem daha çok tercih edilir. Bütün iletken polimerler kimyasal yolla sentezlenebilir fakat elektrokimyasal sentez uygun bir potansiyel varlığında polimerizasyonun başlatıcıları olan reaktif ve radikal iyonları oluşturmak üzere yükseltgenebilen monomerlerin varlığındaki sistemler ile sınırlıdır.

Çizelge 2.2. İletken polimerlerin sentezlenme yöntemleri olan kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonun karşılaştırılması (Diaz, 1986)

Polimerizasyon türü	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal polimerizasyon	- Büyük ölçekli üretim mümkündür. - Oluşan iletken polimerde modifikasyon mümkündür. - İletken polimer zincirini kovalent olarak modifiye etmek için pek çok yol vardır.	- İnce filmler üretilemez. - Sentez biraz daha karmaşıktır.
Elektrokimyasal polimerizasyon	- İnce filmlerin sentezi mümkündür. - Sentez kolaylığı sağlar. - İletken polimer içerisinde moleküllerin hapsedilebilme imkanı vardır. - Sentez ile eş zamanlı doping işlemi sağlanabilir.	- Sentezlenen polimer filmin elektrot üzerinden uzaklaştırma güçlüğü vardır. - Oluşan iletken polimerde modifikasyon güçlüğü oluşur.

Çizelge 2.2.'de kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunun avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması verilmiştir. İletken polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal metotlarla sentezlenmesi arasındaki en önemli fark, elektrokimyasal teknik ile 20 nm gibi çok ince filmler üretilebilirken, kimyasal polimerizasyon ile genellikle toz halinde ya da kalın filmler elde edilebilmesidir (Diaz, 1986).

2.4.1. Elektrokimyasal polimerleşme

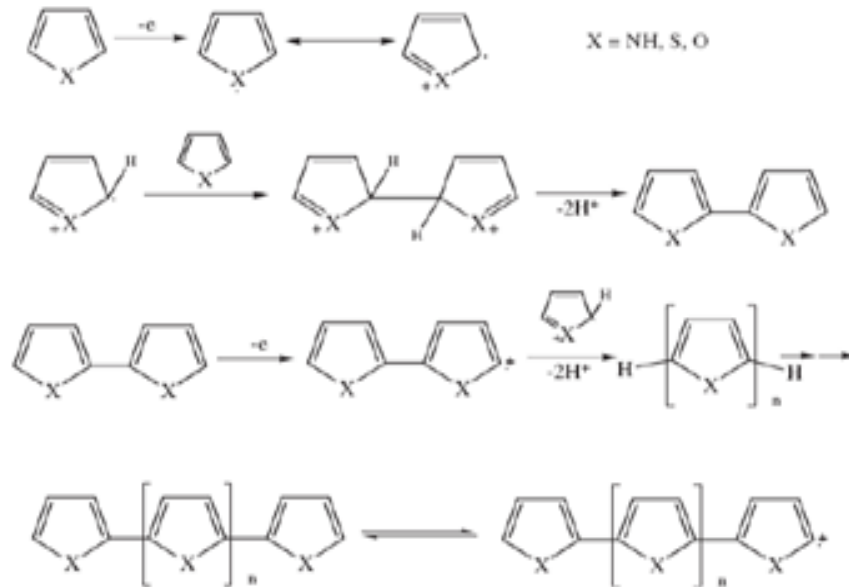
Elektrokimyasal polimerizasyon; iletken polimerlerin elde edilmesi için alternatif bir yoldur. İletken polimerleri elektrokimyasal yolla elde etme işlemi 1968'lerden öncesine; "pirol siyahı"nın pirol (Py) ve sülfirik asit (H_2SO_4) içeren sulu çözeltiye daldırılmış platin elektrot üzerinde tortu halinde elde edilmesine dayanır. Günümüzde elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi yapılırken, monomer uygun bir çözücü, dopant ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle; çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir.

Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşmesi gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit veya elektrotların reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır (Borole ve ark., 2005). İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesinin birçok avantajı vardır:

- Basitlik
- Seçicilik
- Tekrarlanabilirlik
- Film kalınlığının, verilen şarjla kontrolünün kolaylığı
- Graft ve blok kopolimerlerin kolay oluşabilmesi
- Homojen polimer üretiminin mümkün olması
- Reaksiyonların oda sıcaklığında yapılması

- Polimerin, doplanmış iletken form içerisinde doğrudan oluşması
- Elektrot yüzeyinde filmlerin doğrudan oluşması (Roncali, 1992; Chan ve ark., 1998).

Şekil 2.8.'de gösterilen mekanizmada X sembolü ile gösterilen atom NH, S ve O atomlarını temsil etmektedir. Bu süreç çalışma elektrotu üzerinde bulunan monomerin bir katyon radikali vermek üzere yükseltgenmesi ve radikal katyon oluşturması ile başlar. Daha sonra bu radikal katyonun bir çifti, dimer oluşturmak üzere dihidro dimer dikatyonunu oluştururlar. Dihidro dimer katyonu da iki protonunu kaybederek dimerleri oluşturur. Dimer iki protonunu kaybettikten sonra yeniden aromatikleşen yapılardır. Bu aşamanın yürütücü kuvveti; yeniden aromatikleşme denilebilir. Dimer ve oluşan oligomerlere potansiyel uygulandığında monomerlerden daha kolay yükseltgenerek onun radikal formunu oluştururlar (Schmidt ve ark., 2007). Elektropolimerizasyon; oligomerler çözelti içinde çözünmez olana kadar ve elektrot yüzeyinde çökelti oluşturana kadar, ardışık elektrokimyasal (E) ve kimyasal (C) adımlarla ilerler bu sisteme "ECE" sistemi denir (Roncali, 1992).



Şekil 2.8. Elektrokimyasal sentez metodu ile heterosiklik polimerizasyon mekanizması (Schmidt ve ark., 2007)

Elektropolimerizasyon sürecinde sıcaklık, çözücü sistemi, elektrolit, elektrot sistemi, elektrot üzerinde polimerin birikme süresi ve potansiyel uygunluğu gibi bir dizi

önemli değişken dikkate alınmalıdır. Bütün bu parametreler polimer filmin kullanılacağı uygulama türü için önemli olan filmin biçimi (kalınlık ve topografi), mekanik özellikleri ve iletkenliği üzerinde etkili olmaktadır (Schmidt ve ark., 2007).

Çözücü seçimi iletkenliğe, elektroaktif türlerin ve elektrolitin çözünürlüğüne ve ürünlerle reaktivitelerine bağlıdır. Aynı zamanda çözücülerin deneyde istenmeyen etkilerini azaltmak (elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu gibi) önemli görevleri de vardır. Elektrokimyasal proseslerde çözücünün öneminden dolayı çözücünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal deneylere bağlı bazı çözücü özellikleri Çizelge 2.3.'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Çok kullanılan elektrokimyasal çözücülerin özellikleri (Reynolds ve ark., 1987)

Çözücü	En, °C	Kn, °C	Relatif dielektrik sabiti
H ₂ O	0	100	78,3
Dimetil Sülfoksit	18,5	189	46,95
Dimetil Formamid	-60,4	153	36,71
Asetonitril	-43,8	81	35,94
Nitrobenzen	5,8	210	34,78
Metanol	-97,7	64,5	32,66
Etanol	-114,5	78,3	24,55
Aseton	-97,4	56,1	20,56

Erime ve kaynama noktaları birçok çözücü için çalışılabilecek sıcaklık aralıklarını belirlemekte kullanılabilmektedir. Dielektrik sabiti ise çözücü polaritesi ve çözünürlüğün bir ifadesidir.

Deneyler oda sıcaklığında ve çözücünün hücreden buharlaşmasını önlemek amacıyla elektrokimyasal hücrede kullanılacak olan çözücünün içerisinde N₂ veya Ar gazı geçirilerek gerçekleştirilir. Bu işlem buhar basıncı düşük olan çözücüler için geçerlidir (Reynolds ve ark., 1987).

Çalışma elektrotunun yapıldığı malzeme monomer ile veya çözücüyle birlikte reaksiyona girmemelidir. Bu şartlara göre anot platin, altın, titanyum (Graztl ve ark., 1990) ve indiyum kalay oksit (ITO) ve kalay dioksit (SnO₂) (Djouhra ve Quahab, 2014) gibi yarı iletken şeffaf malzemelerden yapılabilir. Katot ise bakır, paslanmaz çelik alüminyum, platin veya altın gibi metallerden uygun olan biri olabilir.

Monomer derişimi, radikal katyonlarının yarışmalı reaksiyonlarını veya çevredeki nükleofiller ile polimerin oksidasyonunu engellemek için genellikle 0,1 M

veya daha fazladır. Fakat bu parametreler daha çok monomerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Çok kolay oksidasyona uğrayan monomerlerde yarışmalı yarı reaksiyonlar az olduğundan, mM seviyesindeki derişimlerde daha etkin bir polimerizasyon yapılabilir (Graztl ve ark., 1990).

2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler; elektroaktiflik bakımından polimerlere göre daha fazla uygulama alanı bulmaktadır. İnandırması güç olsa da metallerin iletkenliğine yakın bir iletkenlik değerine sahip olmaları ve redoks halinde polimerin fiziksel özelliklerinde değışimler oluşturmaları iletken polimerlerin uygulama alanını daha çok artırmaktadır.

İletken polimerler günümüzde bilimsel çalışmalarda, şarj olablen pil yapımında (Rahmanifar ve ark., 2004), sensör yapımında, diyot (Pan ve ark., 2005), transistör ve mikroelettronik aletlerde, bataryalarda, yakıt hücrelerinde, antistatik filmler ve fiberlerde, iletken mürekkeplerde, iletken kumaşlarda, elektromanyetik perdelerde, transparan iletkenlerde, elektrokromik ekranlarda ve biyokimyasal analizlerde (Ayad ve ark., 2003) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin düşük maliyetli olması, esneklik ve kolay işlenebilmesi gibi avantajları çok yakında duvar üstünde aydınlanma için hazırlanmış elektrolüminesans plastikler (elektrik enerjisi ile ışık veren plastikler) olarak görebiliriz. İletken polimerler; çok düşük akımlar üretmeleri ve uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Kızılötesi dalgalar ya da radyo frekansı, gönderilen tüm radyasyonu emdikleri için radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında da kullanılmaktadır (Brydson, 1999).

2.6. Kromizm

Kromizm; sonek olarak rengin tersinir değışimi anlamına gelir. Kromizm uyarıcının bazı formlarının sebep olduğu bir metotla maddenin rengine tersinir bir değışiklik gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromiktir (Laurent ve Durr, 2001). Literatürde birçok kromizm türü vardır bunlar Çizelge 2.4.'te gösterilmektedir

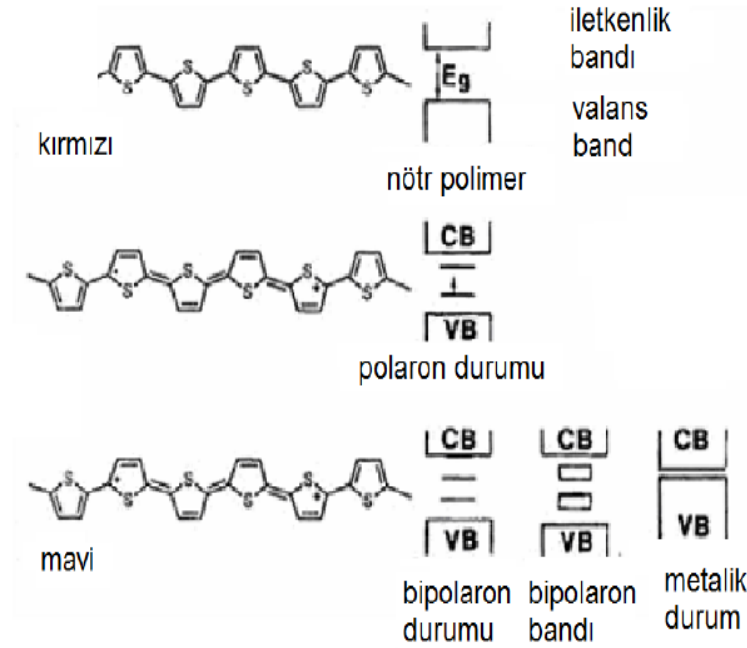
Çizelge 2.4. Kromizm tipleri ve ilgili çevresel faktörler (Bamfield ve Hutchings, 2010)

Kromizm Tipleri	Çevresel Etkileşim Faktörü
Elektrokromizm	Elektrik Akımı
Fotokromizm	Işık
Termokromizm	Isı
Solvatokromizm	Çözücü Polarizasyonu
İyonokromizm	İyonlar
Piezokromizm	Basınç
Halokromizm	pH
Tribokromizm	Parçalanma (Fracture)

2.6.1. Elektrokromizm

Elektrokromizm; dışarıdan uygulanan bir elektrik potansiyeli yardımıyla bileşiklerin renklerinde, tersinir olarak meydana gelen değişiklik olarak tanımlanır. Aslında elektrokromizm kaynağı; redoks halleri arasında değişen farklı görünür bölge elektronik absorpsiyon bantlarının üretimidir. Renk değişimi iki renk arasında ya da transparan hal ile renkli hal arasında olabilir. Bazı durumlarda malzemeler; elektrokimyasal olarak ikiden fazla redoks hali alabilir ve birkaç renk gösterebilir. Bu malzemelere; multi-elektrokromik malzeme denilir (Thompson ve ark., 2000; Rowley ve Mortimer, 2002).

Elektrokromizm en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki farktan ortaya çıkar fakat bu fark görünür bölgede olmalıdır. Bu malzemelerin optiksel özellikleri doplama veya ters katkılama ile kontrol edilebilir. Doplama ile yasak bant aralığının içine yeni enerji seviyeleri sokularak yeni elektronik durumlar ortaya çıkarılır. Bu π - π^* geçişlerinde azalmaya sebep olurken daha düşük enerji geçişlerinin oluşması renk değişimine sebebiyet verir. Doping seviyesindeki artış ile bipolaron bantlarda bipolaron seviyeleri üst üste biner, bipolaron bantlar valans ve iletkenlik bantları gibi görülebilir. p-doplanmış konjuge polimerin bant yapısındaki ve renkteki değişim Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. p-doplanmış konjuge polimerin elektronik band yapısının değişiminin şematik gösterimi (Cirpan ve ark., 2005)

$\pi-\pi^*$ geçişi doplanmış polimerde görülen temel elektronik geçiştir. Doplanmış durumda renk polimerin yasak band aralığı ile belirlenir. Polimerin doplanmış ve doplanmamış durumlarındaki renk zıtlığı doplanmış polimerin enerji aralığının büyüklüğüne bağlıdır (Cirpan ve ark., 2005).

Elektrokromik malzemelerin karakteristik özellikleri olarak optik zıtlık, elektrokromik hafıza, renklenme kabiliyeti, anahtarlama hızı ve kararlılık sayılabilir.

Optik zıtlık; bir polimerin indirgenme ve yükseltgenme halleri arasındaki yüzde geçirgenliğin farkıdır. Yüzde geçirgenlik (% T), optik zıtlığın en yüksek olduğu dalga boyunda hesaplanır.

Elektrokromik hafıza; akım uygulanmaksızın malzemenin kendi rengini sürdürebilme yeteneğidir.

Uzun periyotlu kararlılık; malzemenin elektrokromik özelliklerini geniş anahtarlama döngülerinde kaybetmemesidir.

Cevap süresi, iletken polimerlerin indirgenme ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır; kısaca uygulandığında polimerin bir renk halinden diğerine geçmesi için gereken süredir. Her bir uygulama için istenilen cevap aralığı süresi farklıdır. Buna örnek olarak TV ve benzeri görüntüleme cihazları için cevap aralığı milisaniyeler ile sınırlı iken bir

ofisin camlarının ısı kontrollü polimer film ile kaplanmasıda kullanılan filmin cevap süresi birkaç dakikaya kadar uzayabilir (Argun ve ark., 2004).

2.6.1.1. Elektrokromizm uygulama alanları

Elektrokromik malzemelerin ve cihazların ilk örnekleri Deb ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Bu keşiften sonra çoğu bilim adamı elektrokromik malzemelerin farklı çeşitlerini araştırmıştır. Çoğu potansiyel uygulaması elektrokromizme olan ilgiyi artırmıştır. Aynalar, pencereler, ekranlar ve bilgisayar veri depolaması elektrokromizm uygulamalarının en çok bilinenleridir.

Elektrokromik cihazlar, uygulanan potansiyele bağlı olarak geçirgenliğinin değişebilir olması nedeniyle kaynaklarda sık sık “akıllı cam” olarak da adlandırılmaktadır. Bu terim ilk olarak 1985’te Svensson ve Granqvist tarafından kullanılmıştır (Svensson ve Granqvist, 1985). Bir elektrokromik cihaza potansiyel uygulanmayan duruma (yani, cihazın herhangi bir elektrokromik özellik göstermediği, geçirgenliğinin en büyük olduğu duruma) “şeffaf (veya renklenmemiş) durum” denilir. Cihaza potansiyel uygulanıp cihazın renklendiği yani daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu duruma ise “renklenmiş durum” denilir. Elektrokromik camların şeffaf ve renklenmiş durumları arasındaki geçirgenlik farkının bu derece büyük oluşu, bu camların dış cephe kaplama sistemleri, geçirgenliği kontrol edilebilir sistemler veya ekran uygulamaları gibi alanlarda rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir (Witker ve Reynolds, 2005; Wang ve ark., 2005). Geçtiğimiz on yıl içerisinde; çeşitli iklimler için elektrokromik camların enerji tasarrufu sağlayacak potansiyel değerlerinin ölçülmesini içeren çok sayıda simülasyon çalışması yapılmıştır. Simülasyon çalışmalarıyla, en düşük enerji kullanımının verimi kimlik kontrol stratejileri kullanılarak incelenmiştir (Lee ve Tavi, 2007).

Elektrokromik camlar, otomobillerde (ön ve yan camlarda, dikiz aynalarında), ekran uygulamalarında (bilgisayar ve televizyon ekranları, hesap makinesi ekranı, reklam panoları, yön levhaları), mimari alanda (binaların dış cepheleri, duvarlar) ve bazı diğer özel uygulamalarda (uçak ve helikopterlerin camlarında, motorsiklet, motorsiklet kasklarında, güneş gözlüklerinde) kullanılmaktadır. Elektrokromik malzemelerin potansiyel kullanımı; akıllı yansıtıcılar ve pencereler, aktif optik filtreler, ışık

gösterimleri ve bilgisayar veri depolamalarını içerir (Witker ve Reynolds, 2005; Wang ve ark., 2005).

2.6.1.2. Elektrokromik malzeme tipleri

Elektrokromik malzemelerin bilinen türleri; geçiş metal oksitler, konjuge polimerler, violojenler, aromatik dikinonlar ve aromatik imidlerdir (Sui ve Fu, 2009). Bunlar ayrıca renklenme mekanizmasına bağlı anodik ve katodik elektrokromik malzemeler olarak sınıflandırılır. Geçiş metal oksitlerden en çok kullanılan malzeme; tungsten (III) oksittir (WO_3). Prussian mavisi, V, Mo, Nb ve Ti oksitler (katodik renklenme) ve Ni, Co ve Ir oksitleri (anodik renklenme) çalışılan diğer inorganik dopantlara örnek verilebilir. Antrakinon ve aromatik imid temelli sistemler ise organik dopantlardandır (Ferreira ve ark., 2006). İletken polimerler de son zamanlarda popülerlik kazanan elektrokromik malzeme sınıfıdır. Hızlı cevap süresi, yüksek optik zıtlık, işlenebilirlik ve başka yapılarla modifiye edilebilirliği sayesinde multi-elektrokromik malzemelere dönüşebilirler (Mortimer, 1999).

2.7. Antrakinon Bileşikleri

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullandıkları substrata karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir. Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalasiyanin, nitro ve sülfür boyaları olarak sekiz sınıfa ayrılırken; uygulama yöntemlerine göre anyonik, katyonik, dispers ve reaktif boyarlar olarak sınıflandırılırlar. Bunların sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır. Antrakinonlar da reaktif boyarmadde grubuna dahildir (Gordon ve Gregory, 1983).

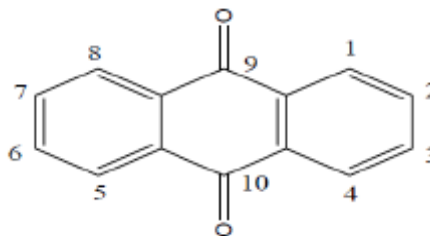
1876'da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisine göre; doymamış karakterdeki gruplara renk verici anlamına gelen "kromofor", diğerine ise renk arttırıcı anlamına gelen "oksokrom", bu grupları taşıyan bileşiklere de "kromojen" denir. Antrakinonda bulunan iki karbonil grubu yapısına kromofor özellik kazandırır. Ticari

öneme sahip antrakinon boyarmadde üretmek için antrakinon yapıya NH_2 ve OH gibi güçlü elektron veren gruplar eklenmektedir (Başer ve İnancı, 1990).

Çizelge 2.5. Boyar maddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom grupları (Başer ve İnancı, 1990)

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-\text{N}=\text{N}-$	Azo	$-\text{NH}_2$	Amino
>C=O	Karbonil	$-\text{NHR}$	Süstitüe amino
>C=O >N=O	Nitro	$-\text{NR}_2$	
>C=C<	Etilen	$-\text{OH}$	Hidroksil
>C=NH	Karbamino	$-\text{SH}$	Tiyoalkol
>C=S	Tiyokarbonil	$-\text{OCH}_3$	Metoksi
$-\text{N=O}$	Nitroazo	$-\text{SO}_3\text{H}$	Sülfonik Asit
		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Fenolik

Kapalı formülü $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ olan, antrasenin en önemli kinon türevidir. Kinonlar ve kinon türevleri; önemli bir sınıf olan redoks aracılı ve elektron transfer söndürücüler içermektedir (Yang ve ark., 2004). Antrakinonlar, moleküldeki süstitüentin türü ve konumu rengi belirlemektedir. Kimyasal yapısı Şekil 2.10.'da gösterilen antrakinon; 9,10-dihidro-9,10-diketoantrasen, 9,10-dihidro-9,10-dioksoantrasen ve 9,10-antrasendion olarak da bilinmektedir.



Şekil 2.10. Antrakinon bileşiğinin yapısı (Hunger, 2003)

1, 4, 5 ve 8 konumları α , 2, 3, 6 ve 7 konumları ise β olarak tanımlanmaktadır. Karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip hafif sarı renklidir. Absorpsiyon bandı λ_{max} :327 nm iken uzak UV'den görünür alana doğru uzar. Çok basit elektron donör

grupların antrakinon bileşiğine bağlanması ile absorpsiyon görünür bölgeye kayar. Elektron donör gruplarının etkisi $\text{OH} < \text{NH}_2 < \text{NR}_2 < \text{NHAr}$ şeklinde değişirken absorpsiyon da uzun dalga boyuna kayar. Antakinon türevlerinin β -yerinde hidroksil ve amino içererek H-bağı oluşturanları, α -yerinde süstitüsyon yapanlardan daha dayanıklıdır; güç süblimleşirler (Venkataraman, 1971).

Çizelge 2.6. Fonksiyonel grupların antrakinonun absorpsiyon bandına etkisi (Venkataraman, 1971)

Substituent	λ_{max} (nm)
1-hidroksi	405
1-amino	465
1-metilamino	508
1-hidroksi, 4-amino	520
1,5-amino	480
1,4,5,8-tetraamino	610
1,4-diamino	620

Antrakinonlar; bitki (aloe vera, sagrada, sena ve rhubarb), böcek (Angelini ve ark., 1997), bakteri, mantar ve likenlerde bulunan önemli bir gruptur. Antrakinonlar doğada bulunmasına rağmen 1835 yılında Laurent tarafından antrasenin nitrik asit ile yükseltgenmesi ile elde edilene kadar farklarına varılamamıştır. Antra kelimesi Yunanca ' da kömür anlamına gelmektedir (Othmer, 1978).

Antrakinonlar, boyarmadde üretimi dışında bazı antioksidanlar ve polimerleşme inhibitörleri için başlangıç maddeleridir. Fotoğraf kimyasal maddelerinde yaygın şekilde kullanılır. Antrakinon türevleri ilaç üretiminde de önemlidir. Kinonlar diğer geleneksel boyar maddeler gibi düşünülerek uzun dalga boyunda yakın görünür bölgede absorpsiyon ve/veya emisyon yaparak optik veri transferi ve depolama, biyoanalitik problemler ve güneş enerjisi dönüşümü gibi teknolojik uygulamalarda kullanılır (Yang ve ark., 2004). Ayrıca kinonlar ve kinon türevleri elektron transferi ve elektrokromizm çalışmalarında yüksek başarı göstermektedir (Wang ve ark., 2010).

Antrakinon soluk sarı renkli, 286 °C' de eriyen ve atmosfer basıncında 379-381 °C' de kaynayan kristal yapıları bir katıdır. Alifatik alkoller ya da bilinen hidrokarbonlar içerisinde çözünürlüğü oldukça azdır. Antrakinon en iyi asetik asitten ya da yüksek kaynama noktasına sahip olan nitrobenzenden ve diklorobenzen veya triklorobenzen kristallendirilir. Antrakinonun metanol içerisinde soğurma absorpsiyon yaptığı dalga boyları 250 nm ($\epsilon = 4,98$), 270 nm ($\epsilon = 4,5$), 325 nm ($\epsilon = 4,02$)' dir.

Antrakinonun çinko ve amonyak ile indirgenmesi sonucu iyi bir verimle ve yüksek saflıkta antrasen elde edilir. Antrakinonların özellikleri sıradan kinon veya gerçek ketonlarla çok az benzerlik gösterir. Ayrıca antrakinonlar ısı ve yükseltgeyici reaktiflere karşı oldukça dayanıklıdırlar (Othmer, 1978).

2.7.3. Aminoantrakinonlar

Aminoantrakinonlar yıllardır yaygın olarak boyaların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Basit aminoantrakinonlar kolorimetrik anyon sensörlerini geliştirmek için de kullanılabilirler. Ayrıca aminoantrakinon türevleri amid, üre gibi zengin elektron kısımları içerirler ve oksalamid grupları başarılı bir şekilde kolorimetrik sensörlerde kullanılmıştır. Son zamanlarda, aminoantrakinon türevlerinden oksalamid organogelator sentezi florür anyonuna karşı renk değişimi veya sol-gel geçişi ile seçici cevap vermesi ile çalışmalarda yer almıştır. Bu sistemler ileri uygulamalar için örnek teşkil edebilirler. Bununla birlikte, aminoantrakinonların kristal yapısına ilgi sadece teknolojiye kaynaklanmamaktadır; katı hal ve kovalent olmaması da kristal yapıya neden olmuştur. Aminoantrakinonlar supramoleküler (büyük molekül) yapımında hidrojen bağı etkileşimlerinden yararlanılmaktadır. Güçlü hidrojen bağı donör, N-H grup ve akseptör C-O grubudur. Buna ek olarak, π - π istiflenmesi ile düz aromatik yüzeyler arasındaki etkileşim supramoleküler yapıda bir araya getirilebilir (Milic, 2009). Çizelge 2.7’de bazı aminoantrakinonlara ait erime noktaları hakkında bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı aminoantrakinonların erime noktaları (Milic, 2009)

Amino grubunun konumu	Erime noktası (°C)
2-Aminoantrakinon	303-306
2,6-Diaminoantrakinon	310-320
1,5-Diaminoantrakinon	319
1,8-Diaminoantrakinon	265
1,4-Diaminoantrakinon	268
1,4,5,8-Tetraaminoantrakinon	332

Antrakinon boyaları yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle çok ilgi çekicidir. Ayrıca bu serideki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan polimerler sentezlemek mümkündür. Şöyle ki sadece

aminoantrakinonlar sarıdan maviye kadar olan tüm aralığı kapsamaktadır (Ivashchenko, 2002). Çizelge 2.8.'de bazı aminoantrakinonların renkleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. Bazı aminoantrakinonların renkleri (Ivashchenko, 2002)

Bileşik	Renk
2-Aminoantrakinon	Sarı
2,6-Diaminoantrakinon	Sarı
1,5-Diaminoantrakinon	Turuncu
1,8-Diaminoantrakinon	Kırmızı
1,4-Diaminoantrakinon	Mor
1,4,5,8-Tetraaminoantrakinon	Mavi-yeşil

Genel olarak çözünürlükleri azdır ve çözünme için nitrobenzen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler veya çeşitli halobenzenler ve bazı heterosiklik aminler gerektirir.

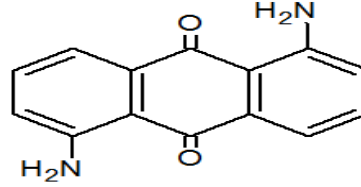
Birincil aminoantrakinonlar genellikle zayıf bazik özellik gösterirler ve bazlıkları alkillenme ile artar. α ve β aminoantrakinonların kuvvetli sülfirik asit ya da fosforik asit içinde çözünen sodyum nitritle reaksiyonları sonucu kararlı diazonyum bileşikleri ortaya çıkabilir.

Ticari olarak aminoantrakinonların elde edilmesinde en çok kullanılan yöntem sülfonik asit gruplarının amino gruplarıyla yer değiştirmesidir. 1,5 ya da 2,6-diaminoantrakinonlarda disülfonik asit grubunun aynı şekilde yer değiştirmesiyle elde edilebilirler. Aminoantrakinonlar antrakinonkarboksilik asitlerin Hoffmann reaksiyonu ile amonyak varlığındaki reaksiyonu sonucunda da elde edilebilirler. Aminoantrakinonlar önemli boyar maddelerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlar ayrıca ışıkla bozulan polistiren reçineler için ışık duyarlaştırıcı olarak da kullanılırlar (Othmer, 1978).

Antrakinonun kendisi tüm asit ve bazlara karşı oldukça dirençlidir. Aminoantrakinon boyalarının asitlere karşı olan duyarlılıkları amino grubunun konum ve türüne bağlıdır. 1-konumunda birincil veya ikincil amino grubu bulunan boyalar asitlere karşı 2- izomerinden daha dayanıklıdır. Çünkü 1-konumunda bulunan amino grubu ile karbonil karbonları arasında hidrojen bağı meydana gelir. Bu da süstitüentin bazikliğini azaltır (Gordon ve Gregory, 1983).

Aminoantrakinon boyar maddeleri sentetik ve doğal tekstil materyallerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Grabchev ve Philipova, 2000). Antrakinon boyalar,

yüksek kimyasal ve elektrokimyasal karalılıklarından ötürü çok ilgi çekici boyalardır. Azo bileşikleri gibi antrakinin boyalar da konuk- konukçu sıvı kristal göstergeler için dikroik boya olarak önerilmektedir (Matsui ve ark., 1997). Antrakininler ve antrakininlerin amino ve hidroksi türevleri ilaç ve boya endüstrisinde çok yaygın kullanım alanına sahiptir (Khan ve Khan, 2002).

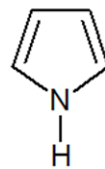


Şekil 2.11. 1,5-diaminoantrakininun(1,5-DAAQ) yapısı (Hunger, 2003)

2.8. Polipirol

1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe “pirol siyahı” adını vermiştir. 1968 yılında Dall’olio sülfirik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolü yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir. 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde % 1’lik sulu asetonitril çözeltisinde pirolü yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 S/cm arasında değişen PPy filmi elde etmişlerdir.

Pirol, Şekil 2.12.’de gösterildiği gibi beş üyeli hetero halkalı aromatik bir bileşiktir. Ortaklanmamış elektron çiftinin halkaya delokalize olması nedeniyle elektrofilik reaksiyonları benzenden çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Pirol, kaynama noktası 131°C olan bir sıvıdır; kendine özgü ve hoş olmayan bir kokusu vardır; havada kararır; suda az, organik çözücülerde çok çözünür. Pirol, derişik asitlerle veya ısıtılınca polimerleşir (Tüzün, 2005).

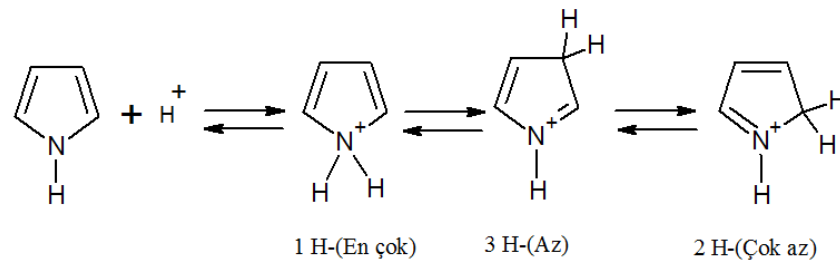


Şekil 2.12. Pirolün genel yapısı (Tüzün, 2005)

PPy, pirolün kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmesiyle elde edilebilir. Fakat elektrokimyasal yöntemle; iletkenlik özellikleri ve iletkenliğin

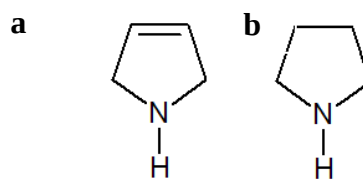
kararlılığı uzun zaman korunur. Elektrokimyasal sentez esnasında oluşan polipirol, elektrot yüzeyinde çözünmeyen bir çökelti verir; diğer polimerlerden farklı olarak çökelmeyle polimerin molekül kütlesi sınırlanmaz. Polipirolün morfolojisi çözücüye, elektrolitin doğasına, elektrolit konsantrasyonuna ve akım yoğunluğuna bağlıdır. Polipirol filmindeki elektronik ve iyonik yük taşıma özellikleri de bunlar tarafından belirlenir. Genelde, uygun bir polipirol filminin yoğunluğu $1,48 \text{ g/cm}^3$ tür. Sentezlenen polipirol, pirolen daha düşük bir potansiyelde yükseltgenmektedir.

Pirolün N-, 2- ve 3- yerlerine proton bağlanabilir; her üçünde de pozitif yük "N" üzerinde bulunur; bunlardan NH_2^+ türü (1H-türü), 2H- ve 3H- türlerinden daha fazladır (Şekil 2.13) (Tüzün, 2005).



Şekil 2.13. Pirolün kararlı rezonans sınır formülleri (Tüzün, 2005)

Pirolün indirgenme ürünleri, pirolin (dihidropirol) ve pirolidin (tetrahidropirol)'dir. (Şekil 2.17.). Bunların her ikisi de halkalı birer sekonder amindir; kararlıdır, polimerleşmezler, pirol reaksiyonlarını vermezler; bazik çözücü olarak veya kimyasal sentezlerde kullanılırlar.

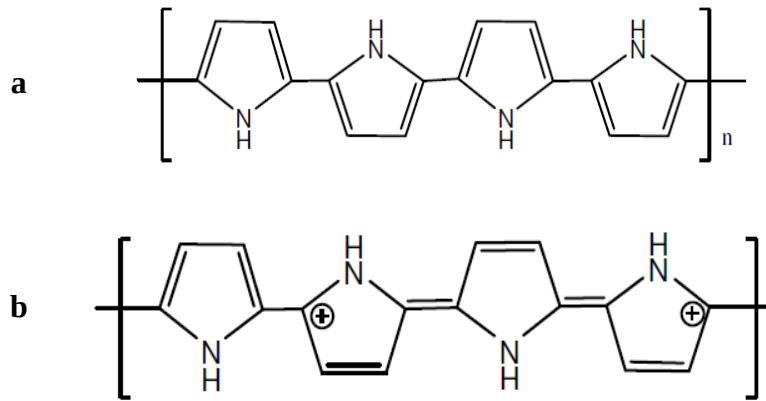


Şekil 2.14. Pirolün indirgenme ürünleri **a)** Pirolin (dihidropirol), **b)** Pirolidin (tetrahidropirol) (Tüzün, 2005)

PPy iyi çevresel kararlılık, kolay sentezlenmesi ve diğer iletken polimerlerden daha yüksek iletkenliğe sahip olması ve zehirleyici etkilerinin az olmasından dolayı ticari uygulamalarda umut vaat eden bir polimerdir. Elektrokimyasal ya da kimyasal polimerizasyonla elde edilen PPy'nin erimez ve eritilemez olduğu bilinir. Bunun nedeni; sadece güçlü molekül içi etkileşimler ya da PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar değildir aynı zamanda çözücü molekülleriyle PPy'nin zayıf etkileşimidir. Bu

yüzden, uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir (Li ve ark., 1996).

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler iki formda bulunabilir. Bunlar kısmen yükseltgenmiş form ve tamamen yükseltgenmiş formdur. Düşük potansiyel uygulamaları kısmen yükseltgenmiş ve iletkenliği düşük, yeniden sentezlenmesi güç polipirol filmlerin oluşmasına neden olur. Yüksek potansiyel uygulamaları ise tamamen yükseltgenmiş ve elektrokimyasal özellikleri farklı filmler elde edilebilir. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerlerin yapısı Şekil 2.15.a'da gösterilmiştir. Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir. Polipirolün yükseltgenmiş hali Şekil 2.15.b'de gösterilmiştir (İkizler, 1996).



Şekil 2.15. a) Nötral polipirol yapısı, b) Yükseltgenmiş polipirol yapısı (İkizler, 1996)

İletken polimerler, elektriksel özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmektedirler. Tüm iletken polimerler içinde, PPy ticari uygulamalarda en çok kullanılandır. Çevresel kararlılığı, kolay sentezlenebilmesi ve yüksek iletkenliğe sahip olması bunun başlıca nedenlerindendir. PPy, biyosensörlerde, gaz sensörlerinde, tellerde, antielektrostatik kaplamalarda, katı elektrolit kondansatörlerde, elektrokromik pencerelerde ve vitrinlerde ambalajlamada, polimer pillerde, elektronik cihazlarda ve fonksiyonel membranlarda potansiyel kullanıma sahiptir (Liu ve ark., 2004). Pirol temelli polimerler ilaç ve biyomolekül salınımında ve metallerde korozyon önleyici polimer karışımlarda da kullanılır (Wang ve ark., 2001).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tarkuc, S. ve çalışma arkadaşları (2007); tiyofen fonksiyonel grubu içeren 1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol(SNBS) monomeri sentezlemiş; bu monomere ait polimeri kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle üretmiştir. Kimyasal yükseltgenme yöntemiyle sentezlenen polimer, nitrometan içerisinde çözünmüş ve ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığı jel permeasyon kromatografisi (GPC) tekniğiyle $M_n=8,0 \times 10^3$ olarak bulunmuştur. SNBS'nin elektrokimyasal yükseltgenme polimerizasyonu, 0,1 M $\text{NaClO}_4/\text{LiClO}_4$ destek elektroliti içeren asetonitril ortamında potansiyodinamik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), FTIR, SEM ve UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi yöntemleri kullanılarak tamamlanmıştır. P(SNBS)'nin elektriksel iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi kullanılarak 2×10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. Spektroelektrokimyasal analizler, polimerin elektronik bant boşluğunun 1,9 eV olduğunu göstermiştir. Polimer; indirgenme tam olarak gerçekleştiğinde açık gri, yükseltgenme tam olarak gerçekleştiğinde ise koyu gri renk almıştır. P(SNBS) % geçirgenliği %12 olarak bulunmuştur.

Ak, M. ve arkadaşları (2006); 4-(1H-pirol-1-yl)fenol ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin reaksiyonuyla yeni bir monomer 2,4,6-tris(4-(1H-pirol-1-yl)fenoksi)-1,3,5-triazin (Tria-Py) sentezlemiştir. Diklorometan/asetonitril çözücü karışımı içerisinde elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. P(Tria-Py) polimeri; CV, FTIR, SEM ve UV görünür bölge spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Spektroelektrokimyasal analizler $\pi-\pi^*$ geçişleri, polaron ve bipolaron bant oluşumlarını açıklayan 346, 508 ve 665 nm'de elektronik geçişler göstermiştir. Ayrıca tamamlayıcı renkli elektrokromik cihazda, sandviç konfigürasyonu içerisinde hazırlanan P(Tria-Py)/poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kullanımı çalışılmıştır. Cihazlar koyu mavi ile kırmızı renkler arasında 2,2 s anahtarlama süresi ile anahtarlanmış ve optik zıtlık %25 bulunmuştur.

Arslan, A. ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada; 1-(4-florofenil)-2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol(FFTP) monomerini sentezleyerek; polimerizasyonu kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirmiştir. Kimyasal polimerizasyon sonucu üretilen P(FFTP) kloroform içerisinde çözünmüş ve ^1H -NMR yöntemiyle karakterize

edilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon; 0,1 M NaClO₄/LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril ortamında potansiyodinamik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), FTIR ve UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi yöntemleri kullanılarak tamamlanmıştır. P(FPTP)'nin elektriksel iletkenliği 0,001 S/cm olarak ölçülmüştür. Polimere uygulanan -0,8 V ile +1,1 V potansiyelleri arasında renk değişimi sarı ile mavi arasında olmuştur. Optik zıtlık %19,4 olarak hesaplanmış; maksimum zıtlığın olduğu noktasal cevap süresi 1,4 s olarak bulunmuştur.

Mortimer ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda (2006); uygun elektrik potansiyeli uygulandıktan sonra elektrik akımı üzerine indirgenme veya yükseltgenme yapıp tersinir renk değişimi gösteren elektrokromik malzemeler yer almıştır. Bu taramalar elektrokromizmin kaplama tipleri ve uygulamaları, elektrokromik malzemelerin sınıfları deneysel yapılan çalışmalarda genel olarak içermektedir. Organik ve polimerik elektrokromik malzemelerin ana sınıfı çalışılmış ve metal koordine kompleksler, viyolojen sistemler ve iletken polimerler gibi temsili örnekler üzerinde tanımlanmıştır. Örnekler elektrokromik dış yüzeylerde organik ve polimerik elektrokromik malzemelerin uygulama alanlarını verir.

Qurari, A. ve arkadaşları (2014); 6-[3'-N-pyrrolpropoxy]-2-hydroxyacetophenone (1), 5-(3'-N-pyrrol propoxy)-2-hydroxyacetophenone (2) ve 4-(3'-N-pyrrolpropoxy)-2-hydroxyacetophenone (3) olmak üzere üç monomer sentezlemiştir. Bu monomerlerin polypirrol filmleri 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında ITO kaplı cam elektrot ve camı karbon (GC) elektrot yüzeyinde elektrobiriktirmeyle sentezlenmiştir. Modifiye elektrotlar olarak bilinen bu filmler, uygun potansiyellerde ardarda uygulanan döngülerle oluşturulmuştur. Elektrolitik birikimle ITO kaplı iletken camı elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filmler optik ve elektronik özellikleri gibi bazı analitik avantajlarından dolayı tercih edilmiştir. Polimerizasyon 10⁻³ M monomer ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril ortamında elektropolimerizasyonla gerçekleştirilmiştir. Üç polimer film de sırasıyla (+0,100 - +1,800) ve (+0,00 - +1,700) potansiyel aralıkları kullanılarak benzer deneysel şartlar altında üretilmiştir. Polimer filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri çalışmaları tamamlandıktan sonra; FTIR spektroskopisi, SEM, X-ray spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu(AFM) yöntemleri kullanılarak tamamlanmıştır. AFM çalışmalarında; ITO elektrot yüzeyinde oluşturulan polipirrol(PPy) filmlerin yüzey görüntüleme çalışmaları yapılmıştır.

Simionescu, C. I. ve çalışma arkadaşları (1999); pirol kısımları içeren bazı Schiff tipi monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu üzerinde Uv görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak çalışma yapmıştır. Benzer veriler pirol polimerizasyonu için de oluşturulmuştur. Polimerizasyon çözeltilerinin spektral değişimleri elektro-yükseltgeyici polimerizasyon sürecinin adımlarını göstermiştir.

Hwang, J. ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada, 2,5-di(2-tienil)-1H-pirol'ün merkez halkasına 3-piridinil ve 1,10-fenantirolin kısımlarının birleşmiş olduğu iki türevi sentetik düzeyde yüksek verimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Elektriksel iletkenliği olan 1-(3-piridinil)-2,5-di (2-tienil)-1H-pirol poli(PTPy) ve 1-(1,10-fenantirolinil)-2,5- di(2-tienil)-1H-pirol poli(PhenTPy) filmleri cam karbon elektrot üzerinde 0,1 M TBAP/diklormetan çözücüsü içerisinde elektropolimerizasyonla sentezlenmiştir. Polimer filmler; döngüsel voltametri, iletkenlik ölçümleri ve spektroeletrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Poli PTPy ve poli PhenTPy filmlerin redoks pikleri sırasıyla 0,96/0,66 V ve 0,89/0,73 V olarak belirlenmiştir. Poli PTPy ve poli PhenTPy maksimum iletkenlikleri 1,4 V'ta 0,65 S/cm ve 0,92 S/cm'dir. Spektroeletrokimyasal analizler poli PTPy film nötr halde 430 nm'de kahverengiye yakın sarı renkte; oksidasyon durumunda (1,4 V) koyu maviye değişmektedir. Benzer olarak poli PhenTPy film nötr durumda 451 nm'de yeşile yakın sarı renkten oksidasyon durumunda (1,4 V) açık maviye değişmektedir. Polimer filmler 1,0 s'de hızlı cevap süresine sahiptirler. Bu filmlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonları yüksek elektroaktif ve güçlü elektrokromik koşullarda malzemelerde de ortaya çıkmıştır.

Allietta ve arkadaşları (1996) bu çalışmada; porfirin ve antrakınon temelli polimerlerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal tasarımları gibi bazı yönlerini çalışmıştır. Elektrot yüzeyinde filmlerin elektro oluşumu, asetonitril gibi organik çözücüler içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Film kaplamaları, pirolün fenil gruplarıyla yer değiştirip porfirin ya da antrakınon molekülleri üzerine katılmasıyla elektrokimyasal oksidatif polimerizasyonla oluşturulmuştur. Polimer filmlerin redoks karakteristikleri, dönüşümlü voltametri ve spektrometri ile çalışılmış ve başlangıç monomerleri bunlarla karşılaştırılmıştır. İletken polimerlerin bileşimi arasında bulunan korelasyonların çalışılması ve çinko porfirin spektroskopik özellikleri tartışılmıştır.

Badawy ve arkadaşları (2006); optimum şartlarda (1-amino-9,10-antrakinon) polimer filmlerinin elektrokimyasal olarak hazırlanması için, PAAQ, sulu çözeltilerinde güvenli ortamlarda çalışma yapmıştır. İletken polimer filmler 1-amino-9,10-antrakinonun sülfirik asit çözeltisi içinde 0,0'dan +1,3 V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle hazırlanmıştır. Polimer filminin özellikleri ve oluşum prosesleri üzerinde döngü sayısı, tarama hızı ve monomer konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. Oluşan polimer filmlerin elektrokimyasal cevapları sulu ve susuz ortamlarda incelenmiştir. Polimer filmler, asidik sulu ortamda kararlı bulunmuştur. Asetonitril, dimetil sülfoksit ve dioksin gibi susuz çözeltilerde polimer filmlerin kaydadeğer indirgenmesi gözlenmiştir. En iyi cevabı veren PAAQ filmleri, +0,3 ile +0,9 V aralığında bulunmuştur. Polimer film zincirleri içindeki kinon yapılarının varlığı; iletken polimerlerin şarj edilebilir bataryalarda, elektrokromik dış yüzey cihazlarda ve biyosensör ve korozyon önleme gibi uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiştir.

İnganäs, O. ve arkadaşları (2001) yaptığı çalışmada; kendiliğinden bağlanarak oluşan elektrokromik polimerlerle birleştirilmiş nanoyapıların geliştirilmesini incelemiştir. Polipirol ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) polimerlerinin optik ve elektrokimyasal özellikleri birleştirilerek politiyofen türevlerinin karışımları hazırlanmıştır. Bu yolla hazırlanan karışımlar, hidrojel içerisinde polimer filmin kendi yapısına ve iletken hidrojel matrisi kullanılan elektropolimerizasyona dayanmıştır. Elektrot olarak kullanıldığında bu malzemelerin çok hızlı elektrokromik cevap gösterdiğini bulmuşlardır.

Moteki, S. ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan çalışmada; antrakinon içeren polipirol ince filmleri, pirol antrakinon yer değiştirmesiyle oksidatif elektropolimerizasyon sayesinde üretmiştir. N-(1-antrakinon)-6-(1-pirol)heksamid birbirini takip eden kullanışlı üç adımlı sentezle yüksek verimle üretilmiştir. Camı karbon üzerinde elektrokimyasal olarak iyi davranış gösteren polimer filmler, bu monomer ile oluşturulur. Pirol ya da tiyofen gruplarının doğrudan antrakinona bağlı türevleri ince filmler oluşturulmuştur.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

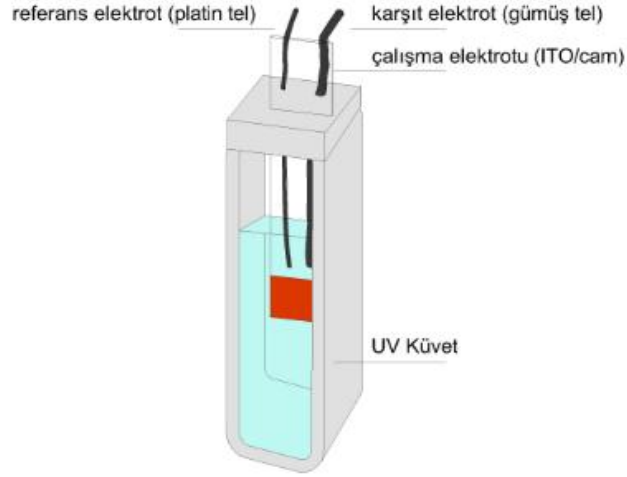
Çizelge 4.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler

Kullanılan Malzemeler/ Saflik Dereceleri	Temin Edildiği Firma/ Kullanım Amacı
1,5-diaminoantrakinon (%97)	Alfa Aesar/ Monomer sentezi
Glacial asetik asit(%100)	Merck/ Monomer sentezi
Dimetoksi tetrahidrofuran (DMF)	Merck/ Monomer sentezi
Sodyum bikarbonat	Merck/ Monomer sentezi
Kalsiyum klorür	Merck/ Monomer sentezi
Tetrahidrofuran (THF)	Merck/ Monomer sentezi
Toluen	Merck/ Monomer sentezi
Metilenklorür	Merck/ Çözücü
Nitrobenzen	Merck/ Çözücü
Asetonitril	Merck/ Çözücü
Etanol	Teknik Kimya/ Elektrot temizliği
Aseton	Merck/ Elektrot temizliği
Tetra bütil amonyum hekza flora fosfat (TBAPF)(%40)	Merck/ Destek elektrolit
Azot gazı	Ar Oksijen/Azot atmosferi oluşturma
Silikajel 60F ₂₅₄ alüminyum sayfa	Merck/Monomer sentez takibi ve saflaştırılması
Kloroform (CDCl ₃)	Merck/NMR analizinde çözücü

Yukarıda belirtilen kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak 7x50x0,5 mm SiO₂ pasifleştirilmiş iki yüzeyi indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ tel ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

Spektroelektrokimyasal çalışmalar kuartz küvet içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kuartz küvet ve elektrotlar

4.2. Kullanılan Cihazlar

Dönüşümlü Voltametri (CV): Ivium Compactstat Potentiostat cihazı kullanılarak monomer ve polimerin elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir.

Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR): Monomer ve polimerlerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 100 model spektrometre kullanılarak alınmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR): Monomerin ^1H -NMR analizi Varian 400 (MHz) marka cihaz kullanılarak S.Ü. İL TEK tarafından yapılmıştır.

UV Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi: Monomer ve polimere ait optik absorpsiyon spektrumları Ocean Optics HR 4000 Spektrometre kullanılarak kaydedilmiştir.

Kolorimetre: Renk ölçümleri için Ocean Optics HR 4000 Spektrometre kullanılmıştır.

Dört Nokta İletkenlik Ölçümü (Four Probe): Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümü Entek (FPP 460) marka dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak tamamlanmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Sentezlenen polimerlerin yüzey yapılarının görüntülenmesi Ziess marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak S.Ü. İL TEK tarafından yapılmıştır.

Ultrasonik Banyo: ITO elektrotların temizlenmesinde Branson 1510 marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı: Monomer sentezinde VWR marka karıştırıcı kullanılmıştır.

Döner Buharlaştırıcı: Monomer sentezinde Heidolph marka döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

Etüv: Termal laboratory marka etüv kullanılmıştır.

4.3. Kullanılan Yöntemler

4.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Infrared spektroskopisi temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşiğin ya da sentetik bir örneğin bilinen bir yapı ile tanınmasında kullanılır.

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Bu titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. Gerilme titreşimleri eğilme titreşimlerinden daha büyüktür. Titreşim enerjisi ancak belirli değerleri alabilir ve uygun frekanstaki foton absorpsiyonunun diğer bir şartı titreşim sırasında molekülde periyodik bir dipol momentin oluşması zorunluluğudur.

IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. --OH , --NH ve --C=O gibi önemli grupların karakteristik gerilme bantları bu bölgede ortaya çıkar. $1300\text{--}909\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir (Herrmann ve ark., 1998). Çekilen spektrumlar, literatürdeki spektrumlarla karşılaştırılarak nitel analiz yapılır. Özellikle parmak izi bölgesi spektrumları literatürdekilerle uyuşmalıdır (Koenig, 1999).

4.3.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Manyetik alanda tutulan ve spini(dönme hareketi) olan bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır. Ya manyetik alan değeri sabit tutulur, radyo dalgası fotonun frekansı değiştirilir. Ya da fotonun

frekansı sabit tutulur, manyetik alanın değeri değiştirilerek rezonans gerçekleştirilir. Absorpsiyon nedeniyle foton şiddetinde oluşan fark çok küçük olduğundan ölçülmesi çok zordur. Üst spin enerji düzeyindeki çekirdek temel düzeye dönerken yaydığı enerjinin ölçülmesiyle daha kolay NMR sinyali elde edilir.

Organik maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan, yöntem önce protonlar için uygulanmıştır. Böylece NMR yöntemiyle örnekte hidrojen olup olmadığı, varsa ne kadar bulunduğu ölçülebilir. Protonun etrafını saran elektronların rezonansı, ters yönde manyetik alan oluşturdıklarından daha fazla dış manyetik alan uygulanarak bulunur. Dıştan manyetik alan uygulandığında çekirdeği saran elektron bulutunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşur. Elektronların bu etkisine “perdeleme etkisi” denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” denir (Balcı, 2004).

4.3.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri potansiyel kontrolüne dayalı elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemde elektroda siklik potansiyel tarama uygulanır ve akımdaki değişim incelenir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar çalışma elektrodunda gerçekleşmektedir. Elektron transferine bağlı olarak çalışma elektrodunda oluşan elektriksel akımı faradaylık akım olarak ifade edilmektedir. Yardımcı elektrotlarda ise çalışma elektrodundaki faradaylık prosesi dengelemek için ters yönde bir elektron transferi potansiyostatik devreden uygulanmaktadır (çalışma elektrodunda indirgenme olurken yardımcı elektrotta da yükseltgenme gerçekleşmektedir).

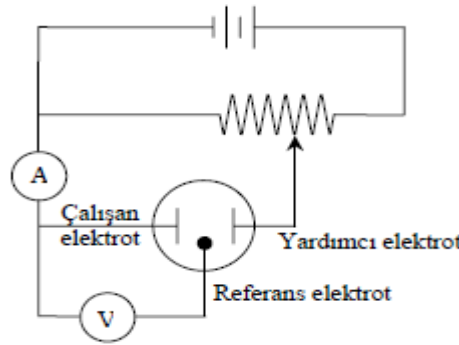
Çalışma elektrodundaki faradaylık akım birimi amper volt olan bir potansiyel çıktısına aktarılmakta ve dijital olarak kaydedilmektedir. Sonuçta potansiyel-akım eğrisi ortaya çıkmaktadır.

Geri doğru tarama sırasında elektrot yükseltgenirken, ileri doğru taramada ise yükseltgenen yapılar indirgenmektedir. Elektrot reaksiyonu ile birlikte yürüyen kimyasal reaksiyonlar CV şeklini kuvvetle etkilemektedir (Aycan, 1994).

Elektrokimyasal deneylerde, genellikle, uygulanan potansiyel zamana göre değişir yani sürekli olarak artar veya azalır. Potansiyelin zamana göre değişim hızına “tarama hızı” denilir, v ile gösterilir, Volt/saniye birimindedir. Dönüşümlü voltametri de her bir çevrimden sonra potansiyelin yönü ters çevrilir. Uygulanan potansiyel sıfırdan

büyükse “ileri yönde tarama”, sıfırdan küçük ise “geri yönde tarama” olarak isimlendirilir. Dönüşümlü voltametri, redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve elektron transfer kinetiğinin anlaşılması için kullanılan güçlü bir yöntemdir (Bard ve Faulkner, 1980).

Dönüşümlü voltametri ölçümünde, deney hücresine bir potansiyel uygulanır ve numunenin uygulanan potansiyele verdiği cevap (yani akım) ölçülür. Bu tür deneylerde, deney hücresine uygulanan potansiyelin çok hassas şekilde kontrol edilebilmesi gereklidir. Ancak, 2 tane elektrot kullanarak potansiyelin hassas bir şekilde kontrol edilmesi mümkün olmamaktadır. Bunun iki önemli nedeni vardır. Birincisi; deney hücresine potansiyel uygulandığında deney hücresindeki çözeltinin direncinden kaynaklanan önemli bir potansiyel düşmesinin olmasıdır. İkincisi ise; üzerinden akım geçen elektrodun potansiyelini sabit tutmanın zorluğudur. Bu yüzden elektrokromik deneylerde 3 elektrot yöntemi kullanılır.



Şekil 4.2. Elektrokimyasal deneylerde 3 elektrotlu yöntemin kullanımı (Bard ve Faulkner, 1980)

Çalışma elektrotu, ölçümü yapılacak olan malzemedir. Çalışma elektrotuna, zamana göre değişen bir potansiyel uygulanır. Dolayısı ile deney sırasında yükseltgenme veya indirgenme gibi tüm reaksiyonlar bu elektrotun yüzeyinde meydana gelir. Bu elektrotun daha kolay polarize olmasını sağlamak için boyutları küçük tutulmaya çalışılır. Referans elektrotun üzerindeki potansiyel, deney boyunca sabit kalır. Yardımcı elektrot ise, uygulanan potansiyeli güç kaynağından çözeltiye aktarır. Genelde bir platin çubuktur. Ölçüm için bir doğru akım güç kaynağı kullanılır ve ölçüm sırasında çalışan elektrot ile yardımcı (karşıt) elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanır. Çalışan elektrot ile referans elektrot arasındaki akım kaydedilir. Elde edilen eğriye “voltametri eğrisi” denilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon, üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrotlar; çalışma elektrotu (WE), referans elektrot (RE) ve karşıt elektrot (CE)'tur. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasından büyük akım geçer ve elektrokimyasal reaksiyon çalışma elektrotunda gerçekleşir. Potansiyostat referans elektrot (RE) göre çalışma elektrotunun potansiyeli (WE) arzu edilen bir değere ayarlanır ve potansiyostat tarafından sabit alınırken akım sürekli değişkendir. Referans elektrot ve çalışma elektrotları arasındaki voltaj polimerizasyon potansiyeli olarak adlandırılır. İstenmeyen türlerin oluşumu potansiyel sabit tutularak önlenir ve bu yüzden başlatma seçicidir yani monomer kendiliğinden polimerleşir.

4.3.4. İnce tabaka kromatografisi (TLC)

Tipik ince tabaka ayırmaları, iyice öğütülmüş partiküllerden meydana gelen ince ve yapışık bir tabaka ile kaplanmış düzgün bir cam veya plastikten yapılmış plakalarda gerçekleştirilir. Klasik ve yüksek performanslı plakalar 200-250 µm sabit faz kaplamasına sahiptir.

Numune ölçümü; %0,01-%0,1'lik çözeltisi halinde plakanın bir kenarından 1-2 cm mesafede bir nokta halinde uygulanır. En iyi ayırma verimi için nokta minimum çapa sahip olmalıdır. Numunenin el ile uygulanmasında kılcal bir borudan ucu plakaya değdirilerek veya hipodermik şırınga ile yapılır. Plaka yürütme işlemi, numunenin sabit fazda, hareketli bir faz yardımıyla taşınması işlemidir.

Plaka üzerine numune damlatılan nokta kurşun kalemle işaretlenir. Numunenin çözücü buharlaştıktan sonra plaka, geliştirme çözücüsünün buharı ile doymuş kapalı bir kap içerisine yerleştirilir. Numune lekesinin doğrudan yürütücü sıvıya değmesinden kaçınılmalıdır. Yürütme sıvısı, küçük partiküller arasında kapiler etkileşme olayı ile yukarı doğru tırmanır. Geliştirme çözücüsü numunenin uygulandığı noktadan geçerken numuneyi çözer ve numuneyi plakanın üst kısmına doğru taşır. Bu sırada numune, hareket eden çözücü ve sabit faz arasında kendiliğinden dağılmaya uğrar. Yürütücü çözücü, plaka uzunluğunun yarısına veya 2/3'ünü geçtikten sonra plaka kap içersinden çıkartılır ve kurutulur. Yürütme işleminden sonra plaka ultraviyole ışığında incelenir. Numune bileşenleri floresans özelliğindeki maddelerin özelliğini bastırır. Öyle ki bütün plaka floresans ışıması yapar. Sadece numune bileşenlerinin bulunduğu yerler yapmaz (Gündüz, 1999).

4.3.5. Spektroelektrokimya

Optik ve elektrokimyasal metotların birleştirilmesi olan spektroelektrokimya; inorganik, organik ve biyolojik redoks sistemlerinin büyük çoğunluğunu araştırmak için 1980'lerin başlarından beri kullanılmaktadır. Başarılı olarak optiksel görüntülemenin moleküler spesifikliği ile elektrokimyasal bozunmaların kombinasyonu akım cevabından elde edilebilen sınırlı yapısal bilgiyi sunar. Bu, reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında ve kinetik, termodinamik parametrelerinin tanımlanmasında oldukça kullanışlıdır.

Yüzeyinden ve içerisinde olduğu çözeltiden ışığın geçmesine imkan tanıyan optikçe geçirgen elektrotlar geçiş spektroelektrokimyasal deneylerin gerçekleşmesi için anahtar niteliğindedir. Optikçe transparan elektrotların bir çeşidi olan kalay oksit katkılı indiyum oksit (ITO) kaplı cam çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektroaktif türleri içeren çözelti kuvarz hücrede referans ve karşıt elektrotlarla birlikte temas halindedir. Optikçe geçirgen elektrot ışın direkt olarak transparan elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi 4 mL'dir. Film inceliği genellikle elektriksel iletkenlik ve optiksel geçiş arasındaki uyum ile seçilir (Wong, 2006).

4.3.6. UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak bilinmeyen maddeler tanımlanabilir ve bilinen maddelerin konsantrasyonları tayin edilebilir.

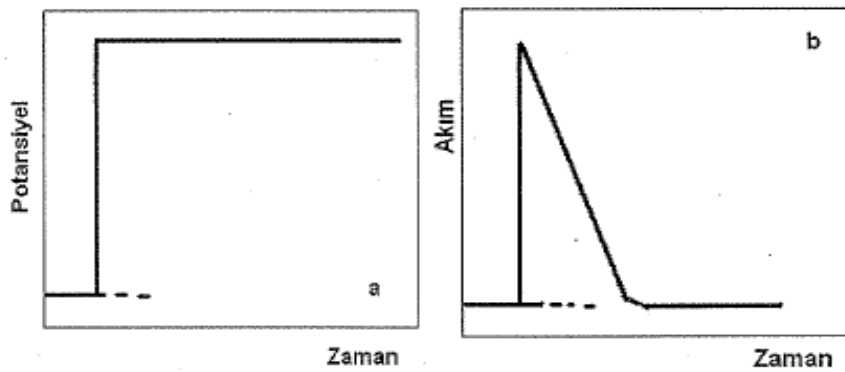
UV(morötesi) spektrumları 100 ile 400 nm aralığını kapsar. UV ışınımının soğurulması, elektronik geçişlere neden olur. Bu geçişlerde elektronlar kararlı halden (düşük enerjili orbitallerden) uyarılmış hale (yüksek enerjili orbitallere) atarlar. Bu geçişler 40-300 kcal/mol enerji ister. Soğurulan enerji daha sonra ısı, ışın ya da kimyasal tepkimeler yoluyla geri verilir.

Soğurulan ışının dalga boyu, elektronik geçişlerin kolaylığına bağlıdır. Elektron geçişi için çok enerji gerektiren moleküller daha kısa dalga boylarını soğurur. Daha az enerji gerektiren moleküller, daha uzun dalga boylarını soğurur. Bir UV spektrumu, geniş bir dalga boyu aralığında uzanan geniş absorpsiyon bantlarını içerir. Bu genişlemenin nedeni bir molekülün temel ve uyarılmış hal enerji düzeylerinin dönme ve

titreşim alt düzeylerine ayrılmış olmasıdır. Elektronik geçişler temel halin herhangi bir alt düzeyinden uyarılmış halin herhangi bir alt düzeyine olabilir. Bu farklı geçişlerin enerjilerinin biraz farklı olması, soğurulan dalga boylarının da biraz farklı olmasına ve spektrumda gözlenen bandın genişlemesine yol açar (Fessenden, 1990).

4.3.7. Kronoamperometri

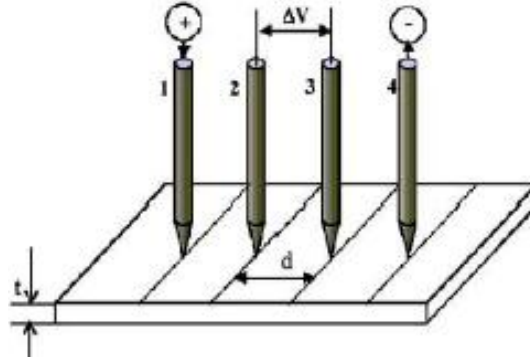
Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektrotta sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrotun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözeltide çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına incelenen sistemin voltomogramında plato bölgesinde sabit potansiyel değeri uygulanırsa, sabit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem “kronoamperometri” adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektrotuna uygulanan etki, sabit bir potansiyel basamağı uyarmasıdır. Başlangıçta çalışma elektrotunun potansiyeli pozitifdir, $t=0$ anında çalışma elektrotunun potansiyeli elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Bard ve Faulkner, 1980).



Şekil 4.3. a)Kronoamperometrik uyarı b)Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)

4.3.8. Dört nokta iletkenlik ölçümü (Four Probe)

Elektriksel ölçümlerin temeli, malzemenin öz direncini ölçmeye dayanmaktadır. Öz direnç ölçümü, “4 nokta prob” cihazı ile yapılmaktadır. 4 nokta prob, çok ince ve aralarındaki uzaklık aynı olan dört tane tungsten iğneden oluşmaktadır. İğneler arası mesafe, genellikle 1 mm kadardır. Her bir iğnenin arka tarafına yay konularak iğnenin ölçülen malzemeye en az zararı vermesi amaçlanmıştır. Bu dört iğne, mekanik olarak indirilip kaldırılabilen bir kolun ucuna takılmıştır. Yüksek impedanslı bir akım kaynağı ile dört adet iğnenin dış taraftaki iki tanesine akım uygulanır. Bir voltametre ile iç taraftaki iki iğnenin arasındaki potansiyel ölçülür. Dört nokta probun çalışma ilkesi Şekil 4.4.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Elektriksel ölçümler için kullanılan 4 nokta prob cihazının çalışma ilkesi (Syed ve Dinesan, 1991)

İki elektrot ile pellet/film üzerine belirli potansiyelde akım uygulanırken, diğer iki elektrotla da akım şiddeti ölçülür ve direnç değerinden iletkenlik birimine geçilir. Polimer film örneği üzerine yerleştirilen dört adet platin elektrottan ikisine uygulanan farklı akım değerlerine karşılık gelen potansiyel farkları diğer elektrotlarda okunur. Film halindeki polimer film kalınlıkları mikrometre yardımıyla ölçülür. İletkenlik değerini hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılır (Syed ve Dinesan, 1991).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi R t} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

σ = Öz iletkenlik (S/cm)

t = Polimer filmin kalınlığı (cm)

R = Örneğin direnci

4.3.9. Kalorimetri

Amerika Optik Derneği Renkmetri Komitesinin yaptığı tanıma göre renk; mekânsal veya geçici ışık özelliklerini içerir. Işık, gözün retinasının uyarılmasından kaynaklanan ve görsel algılamalar aracılığıyla bir gözlemcinin farkına vardığı ışıksal enerjidir. Yüzey renkleri, renk uzay adı verilen matematiksel modellerde tanımlanır. Renk uzayları, bütün renkleri temsil edecek şekilde oluşturulur. Renk uzayları 3D olarak tasarlanır. Çünkü, renkmetri biliminin temelini oluşturan Grassmann'ın birinci kanununa göre bir rengi belirlemek için birbirinden bağımsız üç değişkene gerek vardır. Renklerin renk uzayındaki yerleri bu değişkenlere göre belirlenir. Her renk uzayının kendine özgü, biçimde renk oluşturması için bazı standartları vardır. Renk uzayları oluşturulurken bir başka renk uzayına doğrusal ya da doğrusal olmayan yöntemlerle dönüşüm yapılabilirdir.

CIE (Commission Internationale de L'Eclairage: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) tarafından geliştirilen ve bütün renkler için renk ölçümü sağlayan yani renkmetride kullanılan uzaylardır. CIE Lab renk uzayında; bir rengin uyarımı değiştiğinde gözlemci bir süre sonra renkte bir farklılık algılar. CIE renk uzayının en belirgin özelliği renk uzayının algılama yönünden düzgün değişim göstermesidir. Şekil 4.5.'te gösterilen CIE lab renk uzayının bileşen değerleri L:parlaklık, a,b: tonlama, doygunluktur. L bir rengin açıklığını, a ve b ise rengi oluşturmaktadır. Bu değerler CIE XYZ renk uzayına bağımlı olarak hesaplanır. Bu hesaplama için gerekli ilişki beyazın CIE XYZ uzayındaki değerleriyle sağlanır. Dolayısıyla bu değerlerin hesaplanması için yani X, Y ve Z değerlerinden L, a ve b değerlerinin hesaplanması için standart aydınlatıcının ve standart gözlemcinin hangisi olacağına karar verilmelidir (Schanda, 2007).

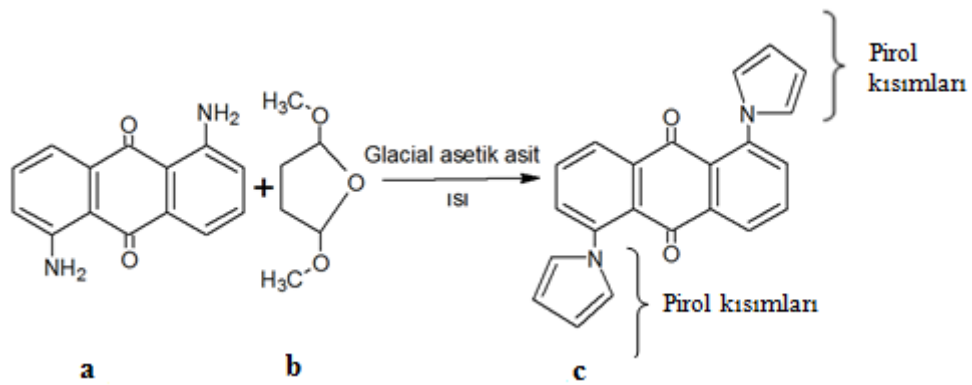
4.3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda, bulanık bir örneğin yüzeyi ince bir elektron demeti ile taranır, örnek önceden bir ışık iletici film ile kaplanmıştır. Demet örneğe çarptığı zaman geri saçılan elektronlar veya X-ışını fotonlarının toplanmasıyla oluşan bir sinyal, mikroskop demetiyle senkronize bir tarama yapar. Bu sinyal örneğe göre geniş mesafelerde küçük olduğundan, görüntülerin derinliği büyüktür ve üç-boyutlu bir görüntü verirler (Beşergil, 2003).

5. DENEYSEL KISIM

5.1. 1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon Monomerinin Sentezi

100 mL'lik iki boyunlu cam bir balon içerisine 2,4 g 1,5-diaminoantrakinon ve üzerine 50 mL glacial asetik asit ilave edilmiştir. Bu karışımın içerisine manyetik karıştırıcı eklenerek geri soğutucuya bağlı yağ banyosunda karıştırma ve ısıtma işlemine Şekil 5.2.'de gösterildiği gibi devam edilmiştir. 1'er mL toplamda 4 mL DMF bir damlalık yardımıyla 15 dk aralıklarla balon içerisindeki karışıma eklenmiştir. Çözelti sabit sıcaklık altında geri soğutucuya bağlı yağ banyosunda 24 saat boyunca reflaks edilmiştir.



Şekil 5.1. Piról kısımları içeren monomerin sentez reaksiyonu a) 1,5-diaminoantrakinon, b) DMF c) 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon

Reaksiyonun (Şekil 5.1.) ilerlemesi ince tabaka kromatografisi(TLC) ile takip edilmiştir. TLC'de başlangıç maddesi kaybolana kadar reflaks işlemine devam edilmiştir. Reaksiyon karışımında ürün yürütücü faz olarak etil asetat/toluen karışımı (1:5), durgun faz olarak silikajel 60 F₂₅₄ kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile ayrılmıştır. Reaksiyon sonunda yeni bir ürünün varlığı, ultraviyole ışık altında TLC ile belirlenmiştir.

Ürün içerisindeki asetik asidin uzaklaştırılması için Şekil 5.3.'te gösterildiği gibi mikro damıtma düzeneği kurulmuştur. Kalan çökeltiye sıcakken köpürme bitene kadar NaHCO₃ ilave edilmiştir. 100 mL'ye yakın etil asetat ekleyip ayırma hunisi içinde ekstraksiyon uygulanmış ve dipteki berrak çözelti atılmıştır. Ayırma hunisinde üstte kalan organik fazı ayırıp içerisine bir miktar CaCl₂ ilave edilip ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. CaCl₂, süzgeç kağıdıyla süzölmüştür. Ayırma hunisini tıkayan parçacıkları da cam elyafı yardımıyla süzölmüştür. Elyafın üzerinde kalan parçacıkları

da THF ile yıkayarak süzgeç kağıdıyla tekrar süzölmüştür. CaCl_2 ayırmak için süzölen kağıtlar da THF ile yıkanıp süzölmüştür.



Şekil 5.2. Geri soğutucuya bağı yağ banyosu deney düzeneğı **Şekil 5.3.** Mikro damıtma deney düzeneğı

Oluşan çözeltilerin çözücülerinin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmasıyla siyaha yakın renkte ürün elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (Şekil 6.1.) ve FTIR (Şekil 6.2.) spektrumlarına bakılarak sentezlenen ürünün beklenen ürün olan 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri olduğu görölmüştür.

5.2. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu ve elde edilen polimer filmin elektrokimyasal davranışı dönüşömlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Çözeltildeki oksijen gazını uzaklaştırmak için çözeltiden bir süre azot gazı geçirilerek çalışmaların azot atmosferinde gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Destek elektrolit olarak; tetra-n-bütülamonyum tetrafloro borat (TBAFB) ve tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) gibi destek elektrolitler polimer filmin elektropolimerizasyonu üzerinde iyi sonuç vermemiştir. Destek elektrolit olarak tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF) seçilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon; oda sıcaklığında, 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ve 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamlarında dönüşömlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşömlü voltametri üç elektrotlu hücrede, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ tel, çalışma elektrotu olarak ITO kaplı cam ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimeri; 0,1 M TBAPF destek elektroliti ve 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri bulunan azot atmosferinde CV

yöntemi kullanılarak elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Monomerin polimerizasyonuna ait yükseltgenme ve indirgenme piklerine karşılık gelen potansiyel değerleri bir potansiyostat ve dört girişli CV hücresi içeren sistemde kaydedilmiştir. ITO elektrotun temizliği, aseton ve etanol çözücüleri içeren ultrasonik banyoda yapılmıştır. Elektropolimerizasyon sonrasında reaksiyona girmeyen monomer; polimer film(24 μm) kaplı ITO elektrot yüzeyinden kullanılan çözücü ortamında yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Polimer filmlerin elektrokimyasal cevapları; monomer barındırmayan 0,1 M TBAPF/nitrobenzen, asetonitril ve metilenklorür üç farklı cevap çözeltisi ortamlarında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde incelenmiştir

Elektroaktifliği en iyi olan polimer filmin eldesi için monomerin yükseltgenme ve indirgenme piklerinin gözlendiği potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. Polimerizasyon için seçilen en uygun potansiyel tarama aralığında; potansiyel tarama hızı, monomer derişimi ve döngü sayısı gibi parametrelerin de polimerizasyona etkisi incelenmiştir.

5.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

İletken polimerlerin redoks anahtarlama halleri arasındaki optik özelliklerindeki değişim spektroeletrokimyasal analizlerle incelenmiştir. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimeri; üç elektrotlu sistemde 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ve 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrotlit/çözücü ortamlarında, azot atmosferinde, elektrokimyasal hücre içerisinde potansiyodinamik yöntemle sentezlenmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer, ITO elektrot yüzeyinde kaplanan polimer filmin üzerinden çalışmada kullanılan çözücü ortamında yıkanarak uzaklaştırılmıştır.

Polimer filmlerin, uygulanan potansiyelin değişmesi ile indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerleri arasında oluşan elektronik değişiklikleri spektroeletrokimyasal çalışmalarla incelenmiştir. Spektroeletrokimyasal çalışmalar; monomer barındırmayan 0,1 M TBAPF/nitrobenzen, asetonitril ve metilenklorür destek elektrolit/ üç farklı cevap çözeltisi ortamında, üç elektrotlu sistemde kuartz küvet içerisinde incelenmiştir. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] filminin absorpsiyon spektrumları farklı potansiyel değerleri uygulanarak kaydedilmiştir. Kronoabsorbimetre yöntemi olarak bilinen, kronoamperometri ve optik spektroskopik yöntemleri birleştirilerek polimer filmin % T değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

5.4. Renk Ölçümleri

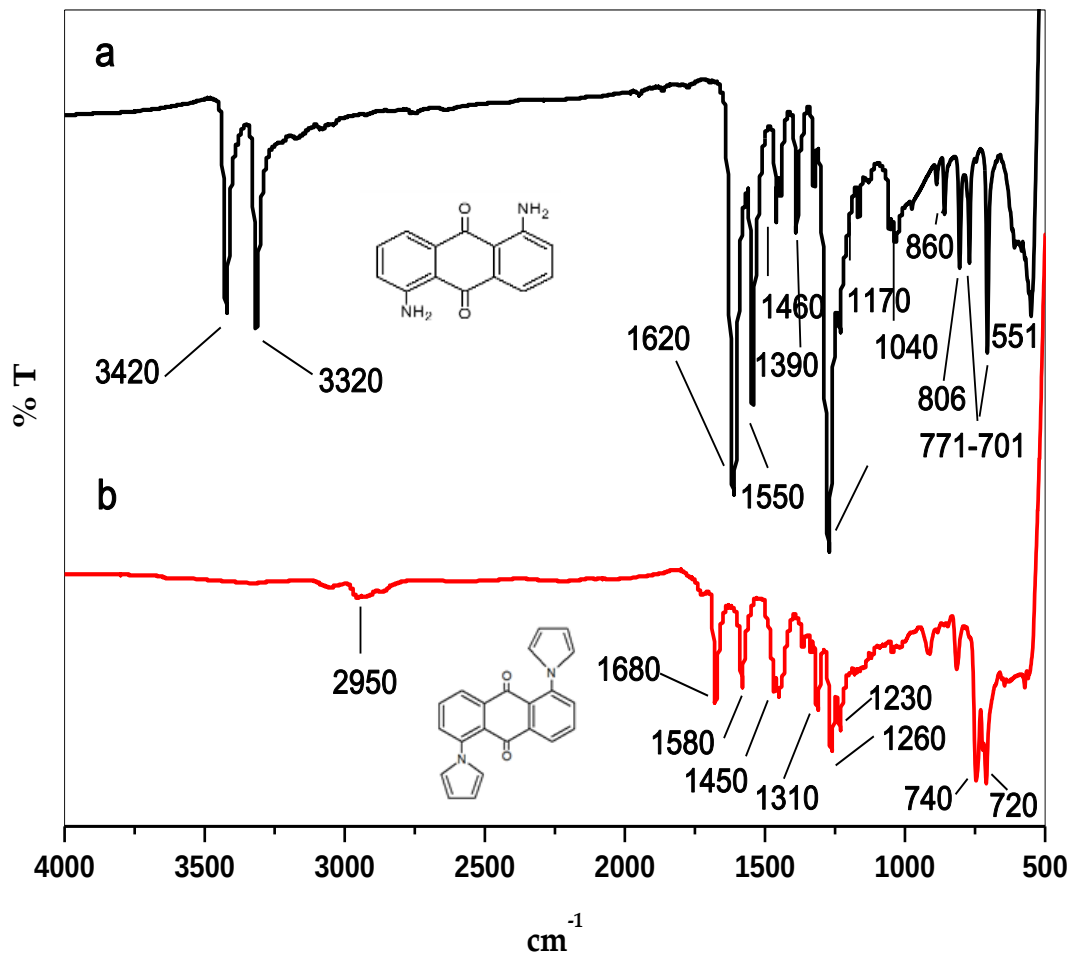
Elektrokromizmin kaynağı redoks halleri arasında değişen farklı görünür bölge elektronik absorpsiyon bantlarının üretiminden kaynaklanmaktadır. Polimer filmin redoks halleri arasındaki renk değişimi; iki renk arasında veya transparan hal ile renkli hal arasında olabilir.

Kolorimetri ölçümleri CIE Lab renk uzayı sistemi kullanılarak yapılmıştır. Polimer filme ait L, a ve b değerleri UV görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. ITO elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filme yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasında seçilen sabit potansiyellerde 20 s süreyle kronoamperometri uygulanmış ve 15. s'de durdurularak L, a ve b değerleri kaydedilmiştir. Redoks halleri arasında uygulanan farklı potansiyellerde renk değişiminin olduğu hem polimer filmlerin fotoğrafları çekilerek hem de düzgün değişen L, a ve b değerleri tablo haline getirilerek sayısal verilerle gösterilmiştir.

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

6.1. [1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

Monomerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve ^1H -NMR spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Sentezlenen 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerinin yapısını açıklayabilmek için, yapısında 1,5-DAAQ bulunan 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine ait absorpsiyon pikleri, analitik saflıktaki 1,5-DAAQ'a ait absorpsiyon pikleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 6.1.'de analitik saflıktaki 1,5-DAAQ ile sentezlenen 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerinin FTIR spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 6.1. a) 1,5-DAAQ ve b) 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine ait FTIR spektrumu

Şekil 6.1.a'da analitik saflıktaki 1,5-diamioantrakinona ait FTIR spektrumunda 3420-3320 cm^{-1} dalga boyundaki simetrik ve asimetrik $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. 1620 cm^{-1} dalga boyunda kinon gruplarının $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerinin absorpsiyon piki, 1460 cm^{-1} dalga boyunda $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ formunun bağlantılarından kaynaklanan orta şiddetli $\text{C}-\text{N}$ piki oluşmuştur. 1390 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pikin monomerin $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimindeki primer amino gruplarına ait olduğu saptanmıştır (Liu ve ark., 2013). 771-551 cm^{-1} aralığındaki dalga boyunda antrakinon yapısındaki düzlem dışındaki $\text{C}-\text{H}$ bağlarının eğilme titreşimlerine ait absorpsiyon pikleri gösterilmiştir. 1660-2000 cm^{-1} aralığındaki dalga boyunda mono-süstitütüston ketona ait aromatik overtone bantları oluşmuştur (Bruice, 2003). 1170 ve 1040 cm^{-1} dalga boyundaki pikler düzlem dışı $\text{C}-\text{N}$ eğilme titreşimleri, 1550 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise kinon halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ çift bağlarının gerilmesi olarak belirlenmiştir (Morales ve ark., 1997; Paula ve ark., 2004).

1,5-DAAQ'a ait Şekil 6.1.a'da gösterilen spektrumda 3420-3320 cm^{-1} dalga boyunda $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerine ait piklerin 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinonun sentezi sırasında kayb olduğu görülmüştür (Liu ve ark., 2013). 2950 cm^{-1} dalga boyunda gösterilen pik 1,5-süstitüte pirol aromatik yapısındaki $=\text{C}-\text{H}$ bağlarının absorpsiyon piki olduğu belirlenmiştir (Wang ve ark., 2012). Analitik saflıktaki 1,5-DAAQ'a ait spektrumda gösterilen $\text{C}=\text{O}$ 'ya ait absorpsiyon piki 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine ait spektrumda 1680 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır (Li ve ark., 2013). Monomere ait spektrumda orta şiddetli pik oluşturan $\text{C}-\text{N}$ bağlarına ait absorpsiyon piki, sentez sonrası pirol yapısında yer aldığından Şekil 6.1.b'de 1450 cm^{-1} dalga boyuna kaymış ve daha kuvvetli pik oluşturmıştır. Monomere ait 740 ve 720 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon piki; $\text{C}-\text{H}$ bağlarına ait eğilme titreşimlerinin kaynaklanmıştır (Bruice, 2003). 1310, 1230 ve 1260 cm^{-1} dalga boyundaki kuvvetli absorpsiyon pikleri ise DMF'ye ait $\text{C}-\text{O}$ bağına ait olduğu belirlenmiştir (Borthakur ve ark., 2010). 1230 ile 740 cm^{-1} dalga boyu arası düzlem dışı $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimlerine karşılık olarak belirlenmiştir. Başlangıç maddesinde görülen benzen ve kinon halkalarında bulunan $\text{C}=\text{C}$ çift bağına ait absorpsiyon piki de monomere ait spektrumda 1580 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır (Morales ve ark., 1997; Paula ve ark., 2004).

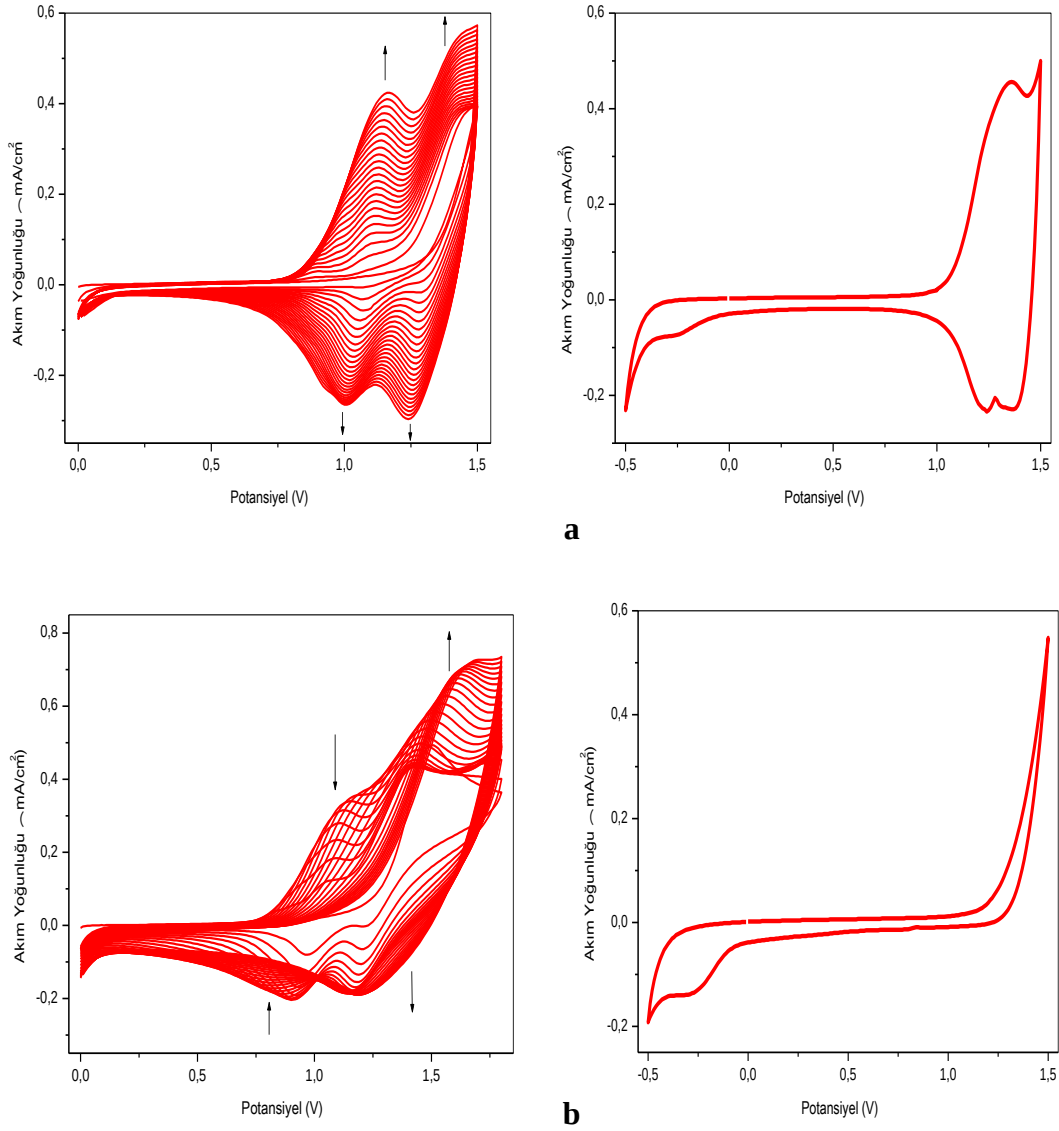
1,5-DAAQ'na ait $^1\text{H}-\text{NMR}$ spektrumu da göz önüne alınarak yapılan analiz sonucunda; $\delta:1,0$ ppm ve $\delta:1,41$ ppm'de gözlenen piklerin Ar-H-piridinlerin, $\delta:1,01$ ppm'de gözlenen triplet pikin ve $\delta:1,09$ 'da gözlenen çoklu pikin Ar-H'e karşılık geldiği belirlenmiştir. 7,27 ppm'e karşılık gelen pik ise çözücü olarak kullanılan CDCl_3 'e ait

6.2. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinin] Polimerinin Üretimi

6.2.1. Nitrobenzen ortamında polimerizasyon

6.2.1.1. Potansiyel tarama aralığının incelenmesi

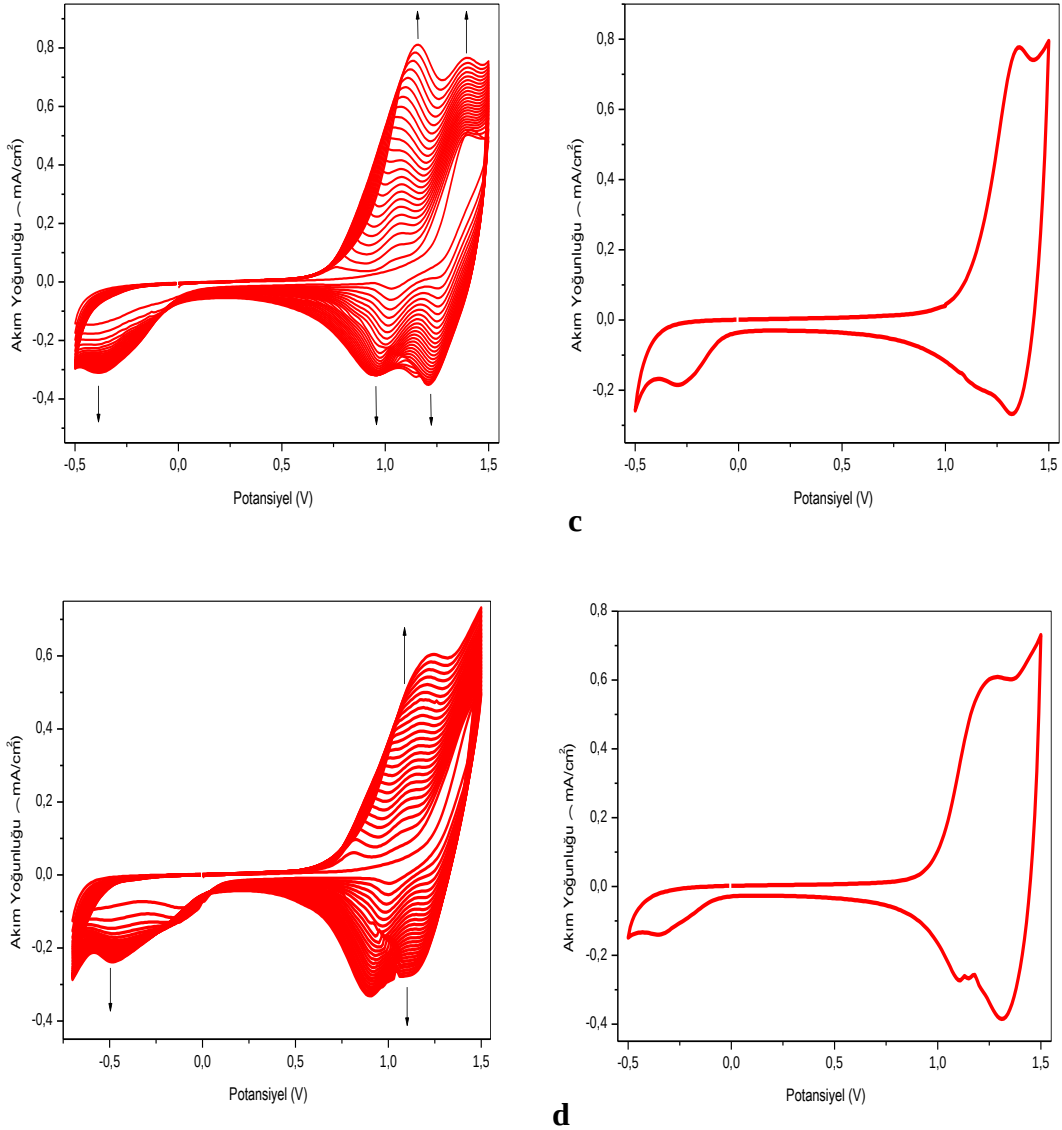
Elektrokimyasal polimerizasyon, 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomeri içeren 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında sürekli potansiyel taraması ile gerçekleştirilmiştir. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomerinin elektropolimerizasyonu için uygun olan potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. -2 V ile +2 V potansiyel tarama aralığında monomerin indirgenme ve yükseltgenme pikleri incelenmiştir. Pozitif potansiyel sınırı 0 V'ta sabit tutularak ilki monomerin yükseltgenme pikinin ötesi +1,5 V ve diğeri ise +1,8 V bitiminden olacak şekilde değiştirilmiştir. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomeri; 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında 0 V ile +1,5 V (Şekil 6.3.a) ve 0 V ile +1,8 V (Şekil 6.3.b) pozitif potansiyel tarama aralığında 100 mV/s tarama hızı ve 25 döngü uygulanarak ITO kaplı cam elektrot yüzeyinde (A:1,5 cm²) polimerleştirilmiştir. Çalışma elektrotu; her çalışma sonrasında nitrobenzen ortamında yıkanarak reaksiyona girmeyen monomer ve elektrolit fazlasından temizlenmiştir. Elektropolimerizasyonla çalışma elektrotu yüzeyinde kaplanan polimerin cevap voltomogramları; 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında kaydedilmiştir. Şekil 6.3.a ve 6.3.b grafikleri incelendiğinde; 0 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında gösterilen oklar yönünde polimer zincirinin büyümesi artmıştır. 0 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralığında yükseltgenme ve indirgenme piklerine ait potansiyel akımlar ilk beş döngüden sonra ok yönünde azalmıştır. 0 V ile +1,5 V pozitif potansiyel tarama aralığında polimer film büyümesinin ve elektroaktifliğin daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 6.3. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait **a)** 0 V ile +1,5 V, **b)** 0 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında nitrobenzen ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v:100 mV/s)

Negatif potansiyel sınırın belirlenmesi için; pozitif potansiyel sınırı +1,5 V ve +1,8 V'ta sabit tutularak indirgenme pikinin ötesi -0,5 V ve diğeri -0,7 V potansiyel değerleri olacak şekilde değiştirilmiştir. Şekil 6.4.c ve 6.4.d grafiği incelendiğinde; +1,5 V pozitif potansiyel sınırı seçilmiş ve -0,5 V ile -0,7 V negatif potansiyel değerlerinde dönüşümlü voltomogramlar incelenmiştir. Şekil 6.4.c'de -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında indirgenme ve yükseltgenme pikleri belirgin olarak gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akımları gösterilen ok yönünde artmıştır. -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında gerçekleştirilen polimerizasyonun büyümesi -0,7 V

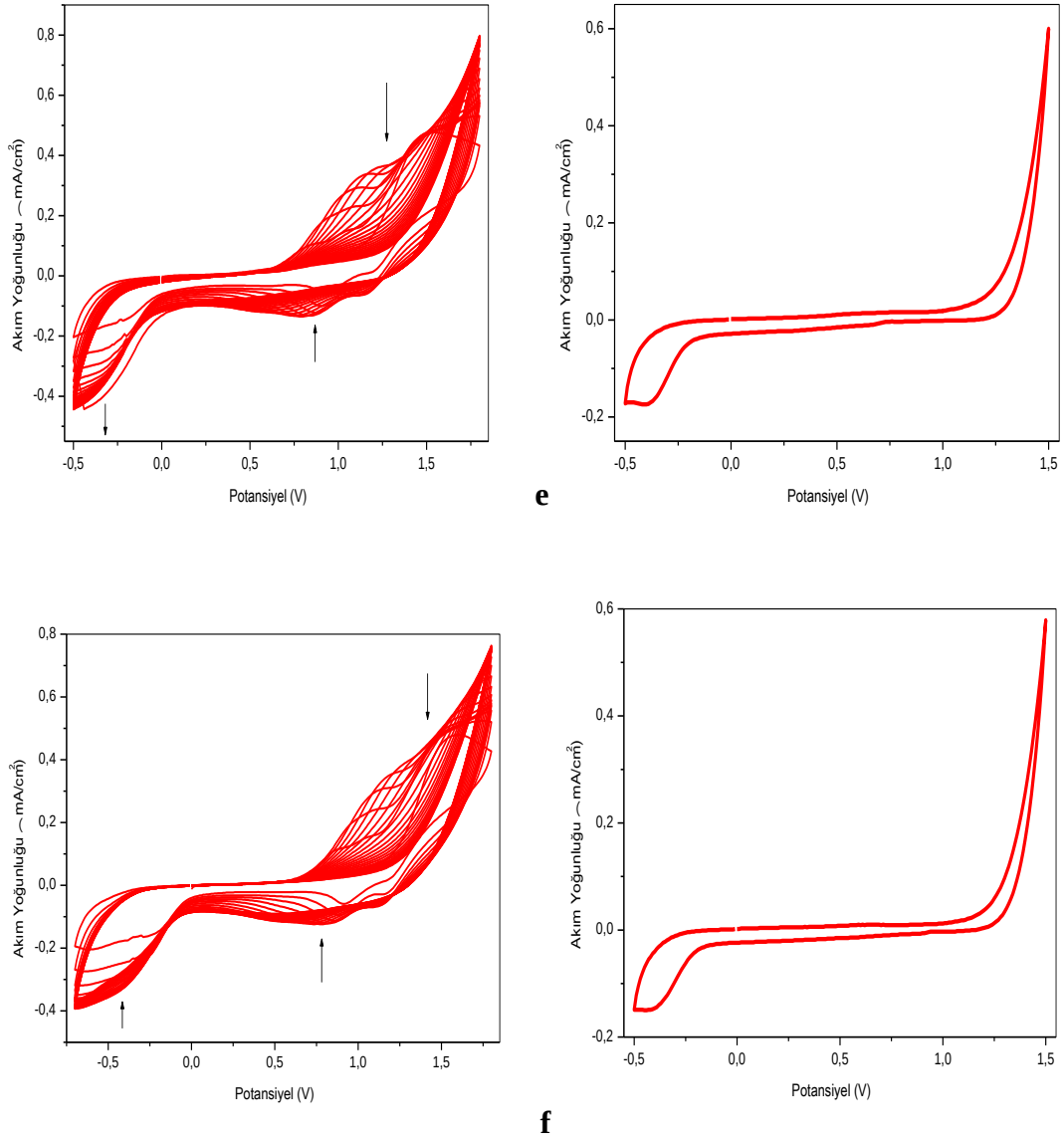
ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında gerçekleştirilen polimerizasyona göre daha iyi olduğu görülmüştür. Fakat Şekil 6.4.c ve 6.4.d'deki cevap voltomogramları karşılaştırıldığında -0,7 V ile +1,5 V aralığında sentezlenen polimer filmin elektroaktifliğinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.4. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] polimerine ait **c)** -0,5 V ile +1,5 V, **d)** -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralıklarında nitrobenzen ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v: 100 mV/s)

Negatif potansiyel sınırın belirlenmesinde ikinci adım olarak; +1,8 V pozitif potansiyel değeri sabit tutulmuş ve negatif potansiyel -0,5 V ile -0,7 V potansiyel değerleri arasında değiştirilmiştir. Şekil 6.5.e ve 6.5.f'deki grafiklerde +1,8 V pozitif potansiyel uygulandığında gösterilen oklar yönünde yükseltgenme ve indirgenme pik

akımları azalmış, sentezlenen filmin elektroaktifliğinin iyi olmadığı cevap voltomogramlarından belirlenmiştir.

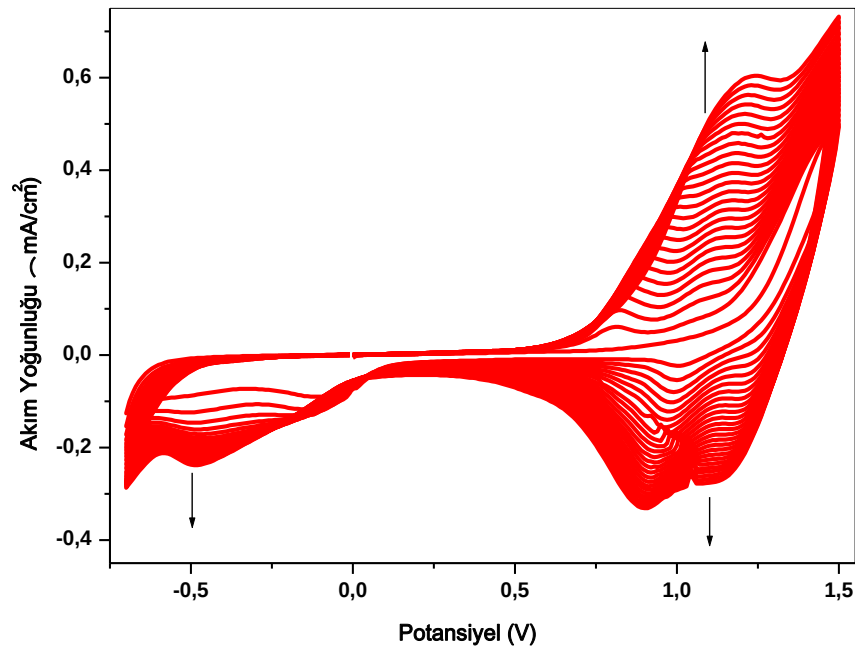


Şekil 6.5. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon] polimerine ait **e)** -0,5 V ile +1,8 V ve **f)** -0,7 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında nitrobenzen ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v: 100 mV/s)

1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon monomerine ait yükseltgenme ve indirgenme potansiyel değerleri yapılan çalışmalar sonucu incelenmiştir. Elektropolimerizasyon; 2 mM monomer ve 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında 100 mV/s potansiyel tarama hızı uygulanarak 25 döngüde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon için seçilen en uygun

potansiyel aralığı olarak negatif potansiyel sınırı -0,7 V, pozitif potansiyel sınırı ise +1,5 V olarak belirlenmiştir.

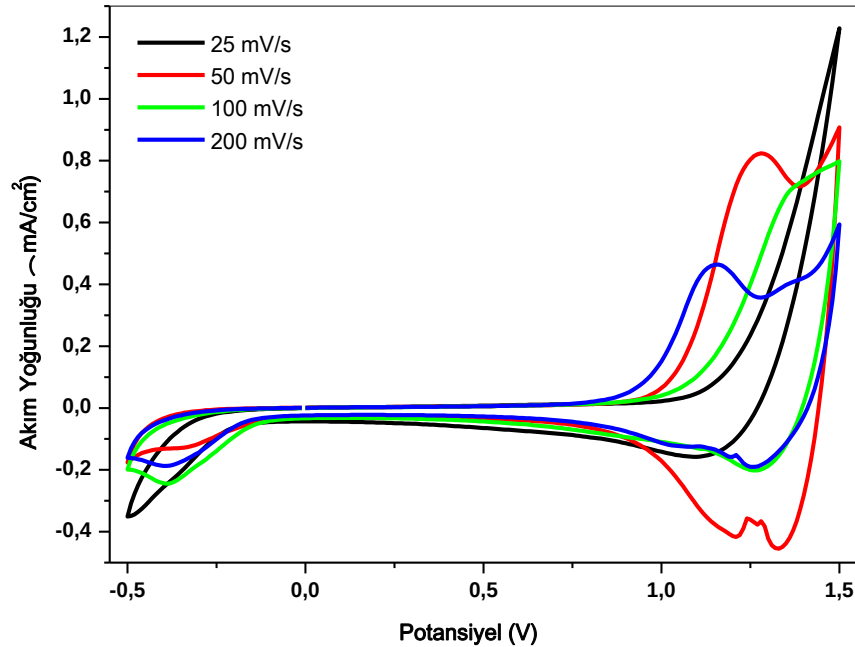
Potansiyel tarama aralığı çalışmaları sonucu belirlenen şartlarda sentezlenmiş olan polimere ait polimerizasyon voltomogramı ve bu polimerizasyona ait monomersiz destek elektrolit/çözücü ortamındaki voltomogram Şekil 6.6.'da gösterilmiştir. Polimerizasyon voltomogramı incelendiğinde monomere ait ilk yükseltgenme piki +1,45 V'ta gözlenmiştir. Monomerin yükseltgenmesinin ardından polimerin yüzeyde oluşmasından dolayı polimere ait indirgenme pikleri +1,0 V'ta ve 0,0 V'ta meydana gelmiştir. Polimerin indirgenmesinin tamamlanmasının ardından +0,8 V'ta polimere ait ilk yükseltgenme piki meydana gelmiştir. İlerleyen döngü sayısı ile birlikte voltomogramda monomere ait yükseltgenme pikinin akım şiddeti azalmıştır. Üçüncü döngüyle birlikte polimere ait ikinci bir yükseltgenme +1,1 V'ta ve ardından polimere ait yeni indirgenme piki ise +1,25 V'ta oluşmuştur. Döngü sayısının artmasıyla birlikte yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetleri artmıştır. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filminin monomersiz ortamdaki voltomogramı incelendiğinde ise polimere ait +1,5 V ve +1,0 V'ta yarı tersinir indirgenme-yükseltgenme piklerinin olduğu görülmüştür.



Şekil 6.6. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında nitrobenzen ortamında gerçekleştirilen kaplama polimerizasyonuna ait dönüşümlü voltomogram (v:50 mV/s)

6.2.1.2. Potansiyel tarama hızının incelenmesi

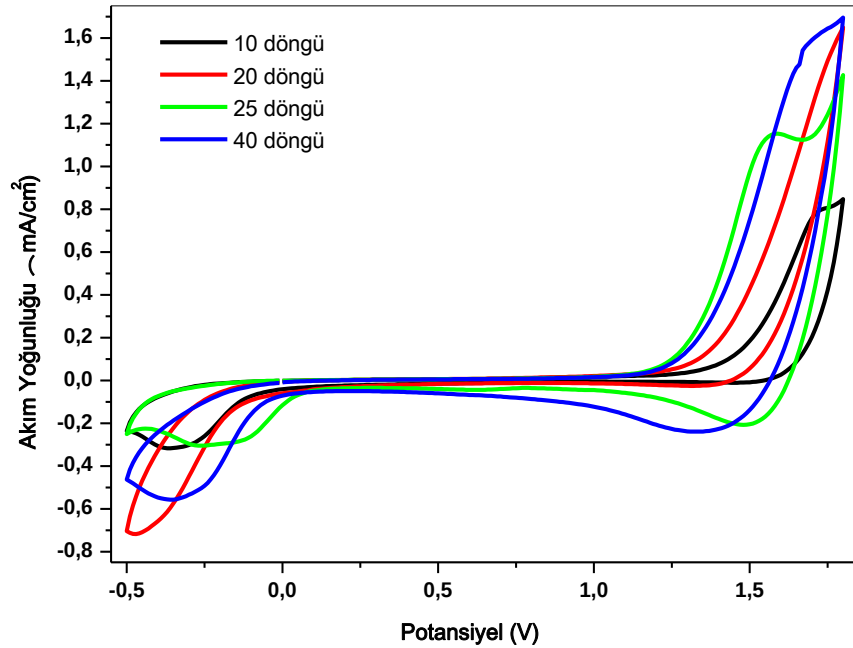
Polimerizasyon için seçilen -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında tarama hızının elektropolimerizasyona etkisi incelenmiştir. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri içeren 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında sürekli potansiyel taraması ile farklı tarama hızlarında elektrokimyasal polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Potansiyel tarama aralığı -0,7 V ile +1,5 V, döngü sayısı ise 40'da sabit tutulmuştur ve 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s potansiyel tarama hızlarında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon polimerinin elektrokimyasal cevap voltomogramlarının karşılaştırıldığı Şekil 6.7.'de gösterildiği grafikte; polimer filmin elektro aktivitesinin en yüksek olduğu potansiyel tarama hızının 50 mV/s olduğuna karar verilmiştir. Potansiyodinamik polimerizasyon sırasında potansiyel tarama hızı düşükken kalın ve kompakt yapıda film oluşmuş, elektroaktiviteye olan direnç artmıştır. Yüksek potansiyel tarama hızında ise polimer film yüzeyde oluşmuş, film miktarı azaldığından polimere ait pik akımları da azalmıştır.



Şekil 6.7. Nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı potansiyel tarama hızlarının 0,1 M TBAPF/asetonitril cevap çözeltisinde karşılaştırılması

6.2.1.3. Döngü sayısının incelenmesi

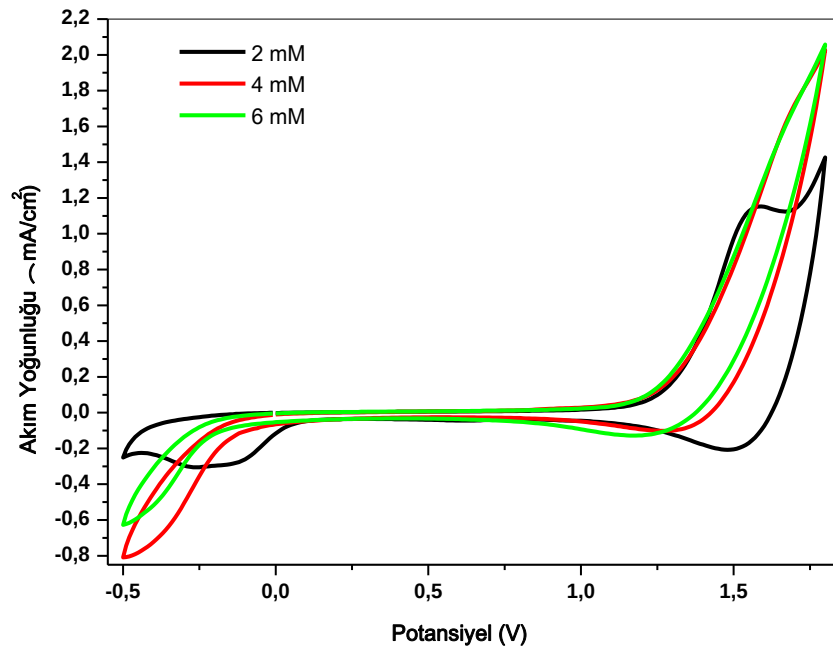
2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri, 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında 50 mV/s tarama hızında -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 10, 20, 25 ve 40 döngü uygulanan polimerizasyonlar gerçekleştirilmiş ve döngü sayısının polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Döngü sayısının artması sonucu film kalınlığının arttığı ve renginin koyulaştığı görülmüştür. Ancak 25. döngüden sonraki artan döngü sayılarında polimerizasyon gerçekleştiğinde, cevap voltomogramında gözlenen pik akımlarının azalma olmuştur. İndirgenme ve yükseltgenme maksimum pik akımının gözlemlendiği 25 döngü elektropolimerizasyon döngü sayısı olarak belirlenmiştir. Şekil 6.8.'de gösterilen grafikte yüksek döngü sayıları çalışıldığında kalın ve kompakt yapıda film oluşmuş ve polimer film miktarı arttığından polimere ait pik akımı da artmıştır. Düşük döngü sayılarında ise ince yapılı polimer film oluşmuş ve polimere ait pik akımı azalmıştır.



Şekil 6.8. Nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı döngü sayılarının 0,1 M TBAPF/asetonitril cevap çözeltisinde karşılaştırılması

6.2.1.4. Monomer derişiminin incelenmesi

Optimum şartlarda elektrokimyasal olarak sentezlenmiş olan polimeri elde etmek amacıyla son olarak monomer derişiminin etkisi incelenmiştir. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri ve 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında 25 döngü ve 50 mV/s tarama hızında -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 2 mM, 4 mM ve 6 mM monomer derişimlerinin polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9.'da yüksek monomer derişiminin çalışılmasıyla ITO elektrot yüzeyinde kalın ve kompakt yapıda oldukça koyu renkli polimer film oluşmuş, polimer filme ait pik akımı artmıştır. Düşük monomer derişiminde çalışıldığında ise ince yapılı polimer film oluşmuş ve polimere ait pik akımı azalmıştır. Polimer filmin büyümesinin ve elektroaktifliğin en iyi olduğu derişim 2 mM olarak belirlenmiştir.

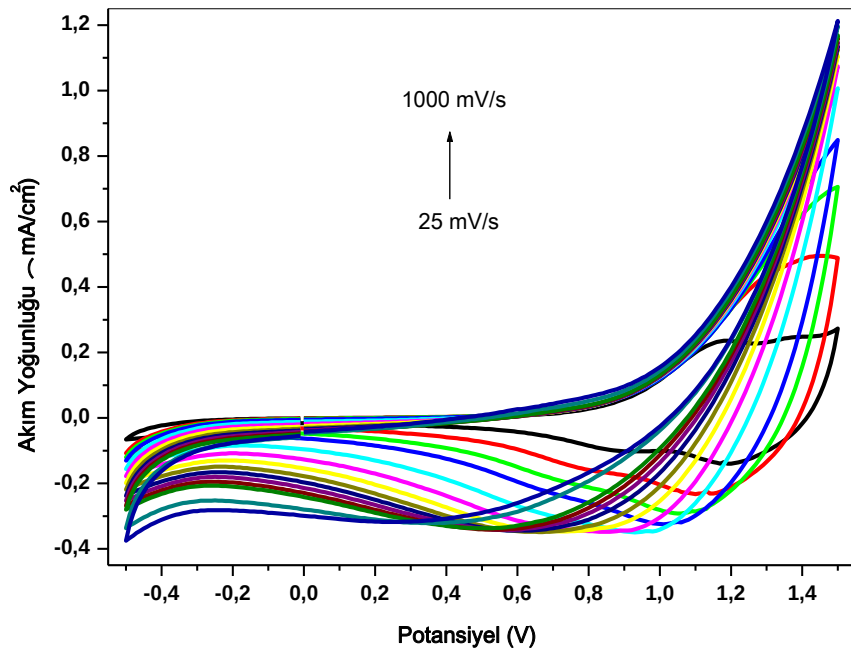


Şekil 6.9. Nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı monomer derişimlerinin 0,1 MTBAPF/asetonitril cevap çözeltisinde karşılaştırılması

Yapılan deneyler sonucunda; elektroaktif bölge -0,7 V ve +1,5 V aralığı, potansiyel tarama hızı 50 mV/s, döngü sayısı 25 ve monomer derişimi 2 mM olarak belirlenmiştir.

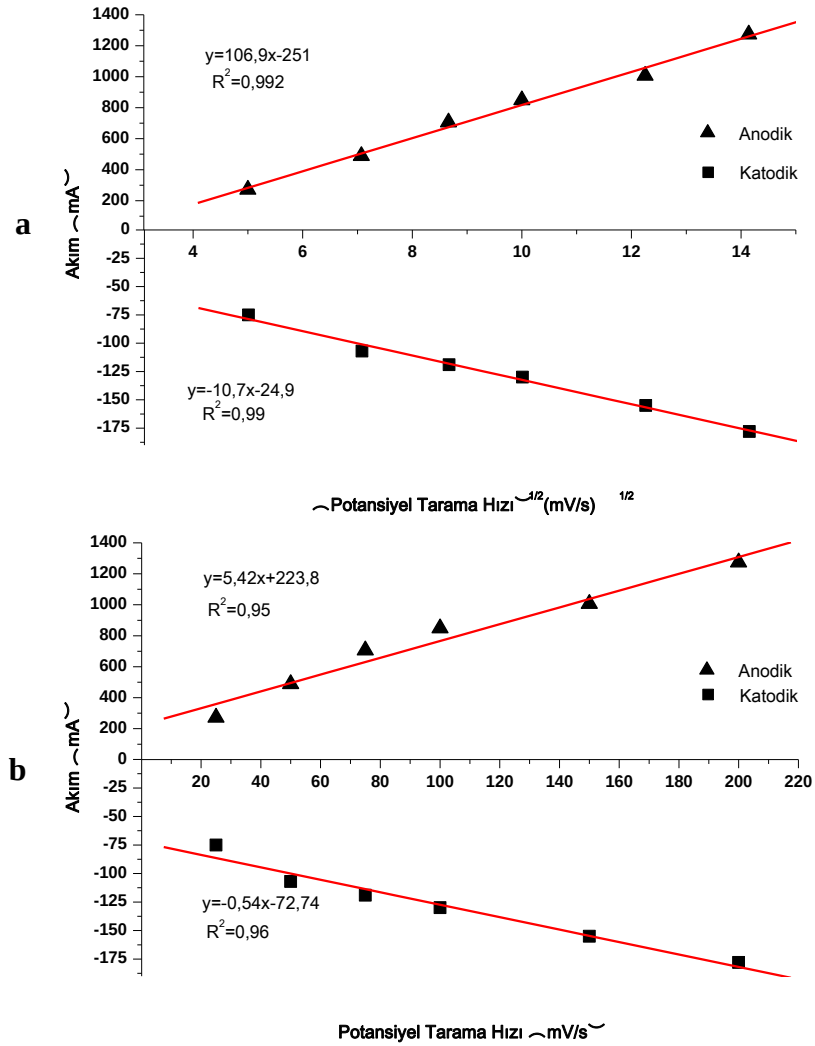
6.2.1.5. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi

Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin elektropolimerizasyonunun difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrot üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiği araştırılmıştır. Polimerin sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisini incelemek için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan potansiyel tarama aralığı +1,5 V ile -0,7 V, döngü sayısı 25'de sabit tutularak nitrobenzen ortamında kaplama yapılmış ve bu kaplamanın nitrobenzen boş çözeltisindeki cevabına değişik potansiyel tarama hızlarında bakılmıştır. Polimerin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü ya da adsorpsiyon kontrollü olarak mı tutunduğunu görmek amacıyla Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine uygulanan potansiyel tarama hızının katodik ve anodik pik akım şiddetleri ile değişimi incelenmiştir. 25-1000 mV/s potansiyel tarama hızı aralığında; anodik pik akımı ve katodik pik akımına potansiyel tarama hızına etkisi araştırılmıştır. Boş cevap çözeltisinde elde edilen voltomogramların 2. döngüleri Şekil 6.10'da karşılaştırılmıştır. Polimere uygulanan potansiyel tarama hızları arttıkça, anodik ve katodik pik akım şiddetleri de artış meydana gelmiştir. Grafiklerde gözlenen veriler ölçülen pik akımlarının polimere ait olduğunu göstermiştir.



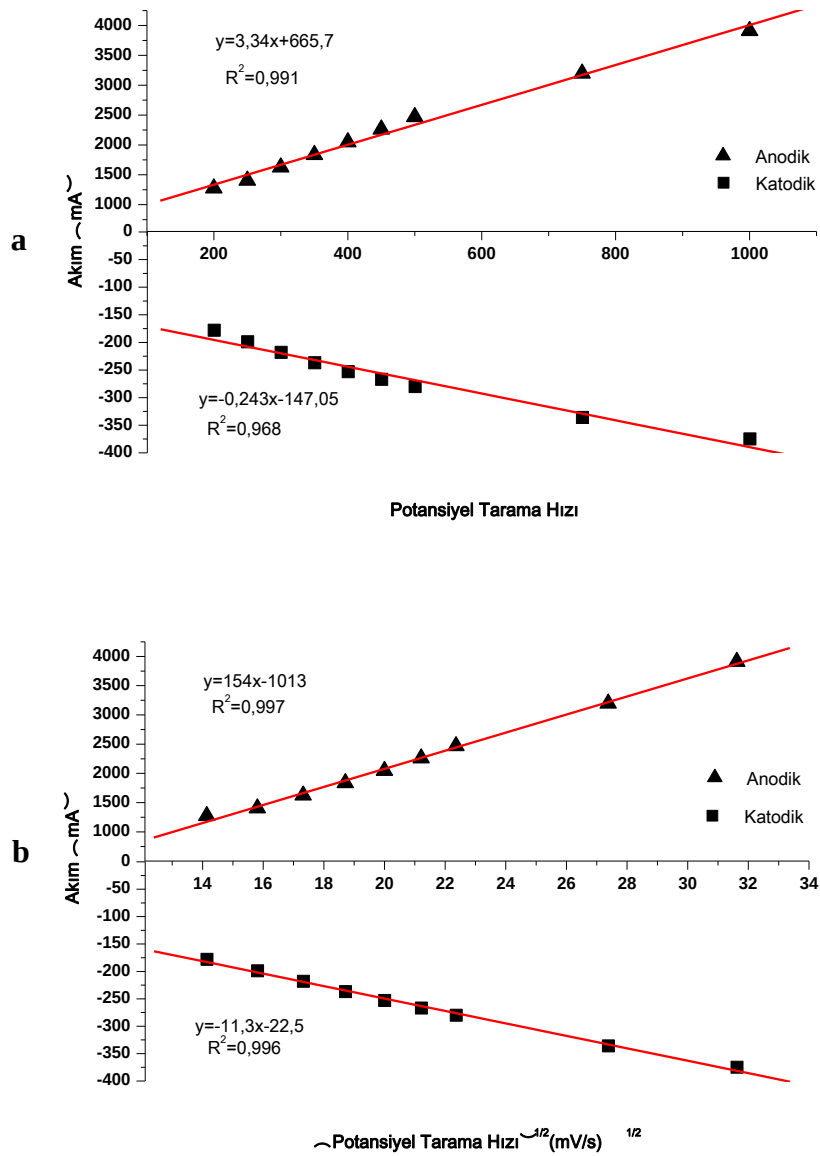
Şekil 6.10. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] kaplı elektrotların 0,1 M TBAPF/nitrobenzen çözeltisinde farklı tarama hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilen voltomogram

Şekil 6.11.'de 25-200 mV/s düşük potansiyel tarama aralıklarında polimere ait pik akımının potansiyel tarama hızı ve potansiyel tarama hızının kareköküyle değişimi incelenmiştir. Düşük potansiyel tarama hızlarında; polimerin yükseltgenmesiyle birlikte negatif yüklü iyonlar polimer içerisine diffüzlenererek polimerin şişmesine sebep olmuştur. İndirgenme sırasında ise polimer içerisindeki iyonlar polimer dışına diffüzlenererek polimerin eski haline dönmesini sağlamıştır. Polimerin elektroaktivitesinin Şekil 6.11.a'da potansiyel tarama hızı ile akım grafiğinin lineer olması, elektropolimerizasyonun düşük potansiyel tarama hızlarında elektrot yüzeyine adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermiştir.



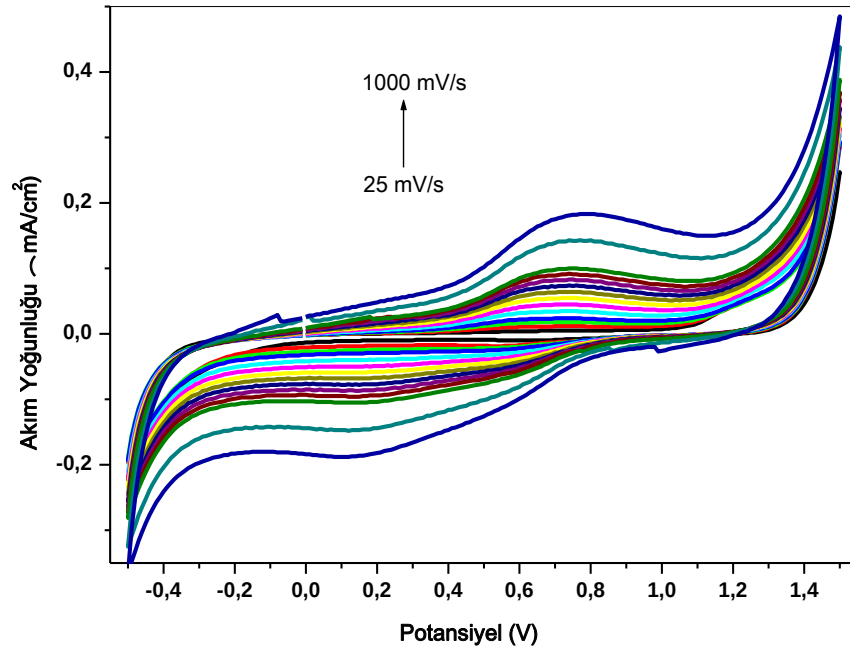
Şekil 6.11. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait pik akımlarının a) 25 mV/s-200 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, b) potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği

Şekil 6.12’de gösterilen grafiklerde ise 200-1000 mV/s yüksek potansiyel tarama hızlarında potansiyel tarama hızının karekökünün polimere ait pik akımına karşı çizildiği grafiğin de lineer olduğu görülmüştür. Çizilen grafikler nitrobenzen ortamında incelenen polimer filmin, yüksek potansiyel tarama hızlarında elektroaktivitesinin diffüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği düşük potansiyel tarama hızında ise elektrot yüzeyine adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği ve polimer filmin ITO elektrot yüzeyine iyi yapıştığını göstermiştir.



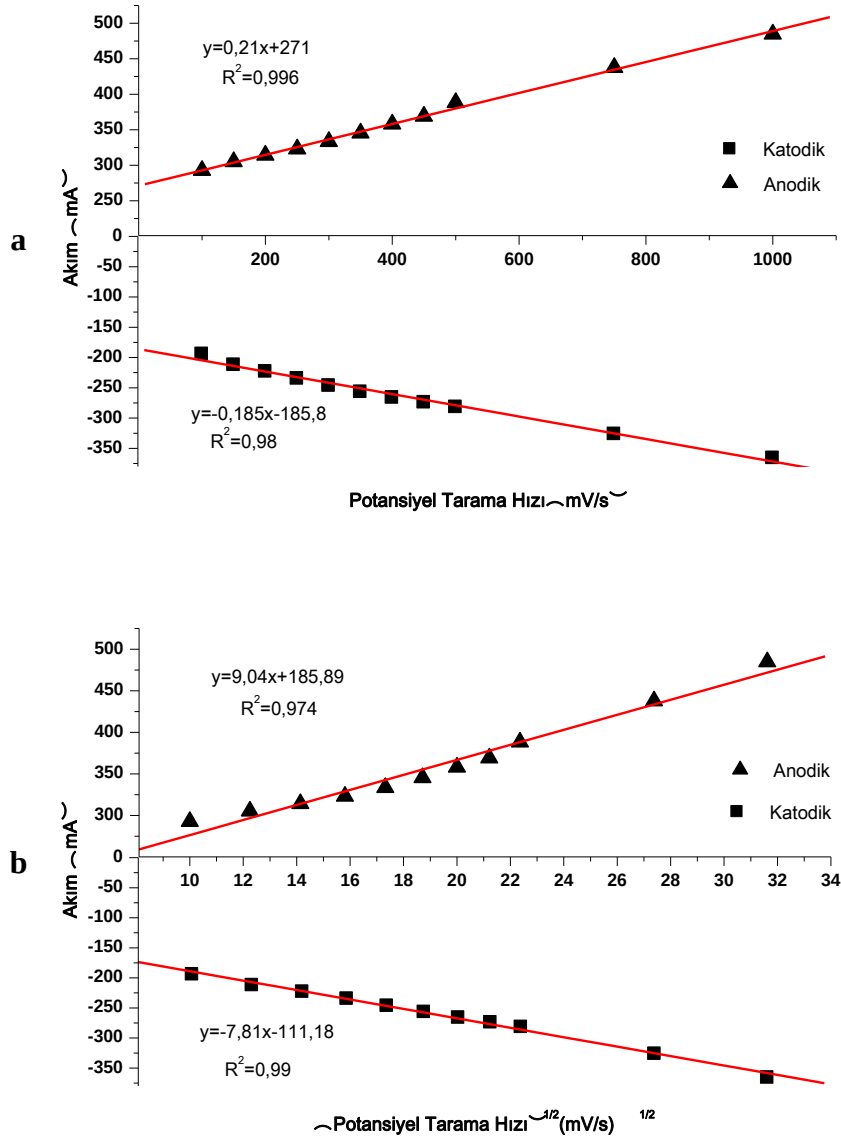
Şekil 6.12. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon] polimer filmine ait pik akımlarının **a)** 200 mV/s-1000 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, **b)** potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği

Aynı çalışma nitrobenzen ortamında üretilen polimer filmin 0,1 M TBAPF/asetonitril boş cevap çözeltisinde yapılan çalışmaları için de yapılmıştır. 100-1000 mV/s potansiyel tarama hızı aralığında; anodik pik akımı ve katodik pik akımına potansiyel tarama hızına etkisi araştırılmıştır. Nitrobenzen ortamında üretilen polimer filmin, 0,1 M TBAPF/asetonitril boş cevap çözeltisinde elde edilen voltomogramların 2. döngüleri Şekil 6.13'de karşılaştırılmıştır. Polimere uygulanan potansiyel tarama hızları arttıkça, anodik ve katodik pik akım şiddetlerinde de artış meydana gelmiştir. Grafiklerde gözlenen veriler ölçülen pik akımlarının polimere ait olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.13. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon] kaplı elektrotların 0,1 M TBAPF/asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilen voltomogram

Şekil 6.14'te asetonitril ortamında polimere uygulanan 100-1000 mV/s yüksek potansiyel tarama hızlarında potansiyel tarama hızına karşı polimere ait pik akımının grafiğinin potansiyel tarama hızına karşı polimere ait pik akım grafiğine göre daha lineer olduğu görülmüştür. Yükseltgenme ve indirgenme sırasında iyonların diffüzyonu sorunsuz olarak gerçekleşmiş, polimerin elektroaktivitesinin elektrot yüzeyine adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.



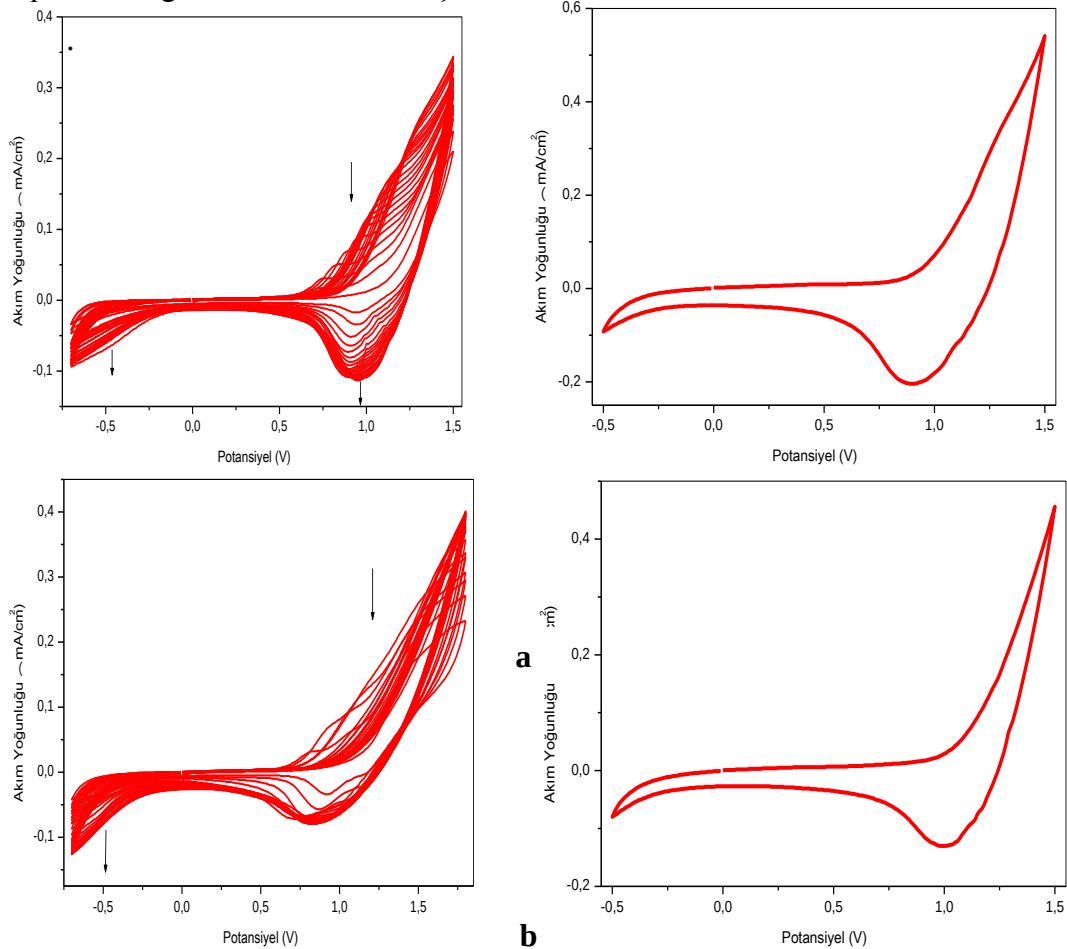
Şekil 6.14. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon] polimer filmine ait pik akımlarının **a)** 100 mV/s-1000 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, **b)** potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği

6.2.2. Metilenklorür ortamında polimerizasyon

6.2.2.1. Potansiyel tarama aralığının incelenmesi

Elektrokimyasal polimerizasyon, 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon monomeri içeren 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamında sürekli potansiyel taraması ile gerçekleştirilmiştir. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon monomerinin elektropolimerizasyonu için uygun olan potansiyel tarama aralığı

araştırılmıştır. -2 V ile +2 V potansiyel tarama aralığında monomerin indirgenme ve yükseltgenme pikleri incelenmiştir. Potansiyel tarama aralığı incelenirken nitrobenzen ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonda polimerin elektrokimyasal davranışı esas alınmıştır. Negatif potansiyel sınırı indirgenme pikinin gözlemlendiği -0,5 V ötesi -0,7 V olarak belirlenmiştir. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri; 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamında -0,7 V ile +1,5 V ve -0,7 V ile +1,8 V pozitif potansiyel tarama aralığında 100 mV/s tarama hızı ve 25 döngü uygulanarak ITO elektrot yüzeyinde ($A:1,5 \text{ cm}^2$) polimerleştirilmiştir. Şekil 6.15.a ve 6.15.b'deki grafikte gösterilen oklar yönünde yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarındaki değişim gösterilmiştir. -0,7 V ve +1,5 V potansiyel tarama aralığında polimerleşme sağlanmış ve ITO elektrot yüzeyinde koyu renkli polimer film elde edilmiştir. Polimerizasyon için seçilen bu potansiyel değerlerinde polimer filmin elektroaktifliğinin daha iyi olduğu cevap voltomogramından belirlenmiştir

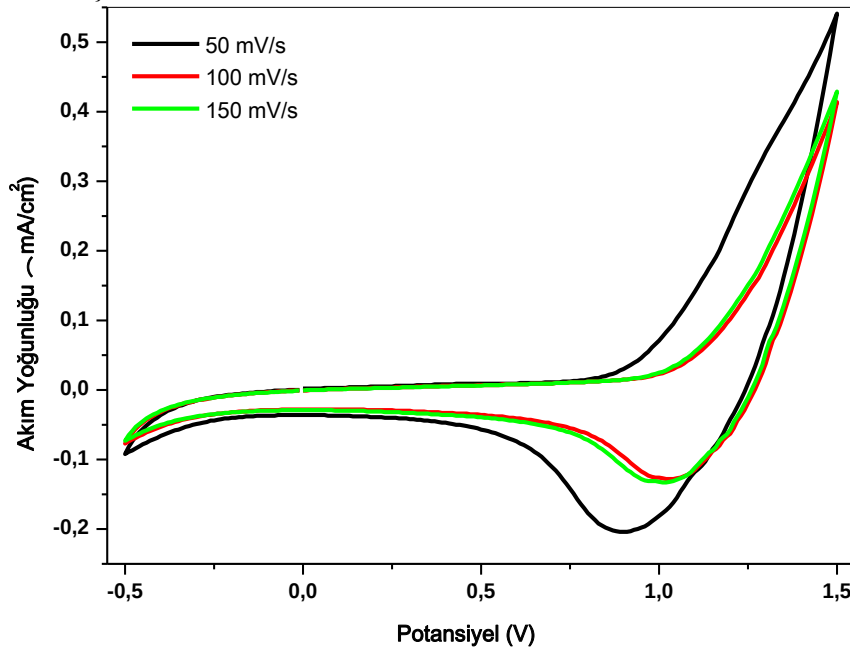


Şekil 6.15. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait **a)** -0,7 V ile +1,5 V, **b)** -0,7 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında metilenklorür ortamında polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltomogramları (v:100 mV/s)

Şekil 6.15.a'da sentezlenen polimere ait voltomogram incelendiğinde monomere ait ilk yükseltgenme piki +1,47 V'ta gözlenmiştir. Monomerin yükseltgenmesinde sonra çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan polimer filmin indirgenme piki +0,9 V'ta oluşmuştur. Polimere ait ilk yükseltgenme piki +0,7 V'ta meydana gelmiştir. Döngü sayısındaki artışla beraber monomerin yükseltgenme piki akım şiddetin azalmış, polimerin indirgenme ve yükseltgen piki akım şiddeti artmıştır.

6.2.2.2. Potansiyel tarama hızının incelenmesi

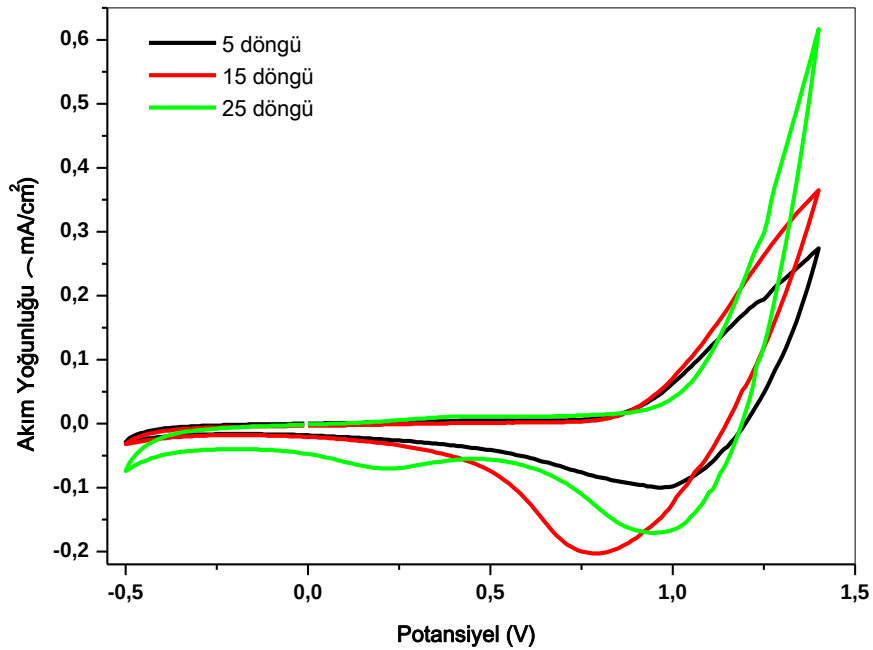
2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri ve 0,1 M TBAPF/metilenklorür ortamında -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında, 50 mV/s, 100 mV/s ve 150 mV/s potansiyel tarama hızlarında 40 döngü uygulanan polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon polimerinin elektrokimyasal cevap voltomogramlarının karşılaştırıldığı Şekil 6.16.'da potansiyodinamik polimerizasyon sırasında potansiyel tarama hızı düşükken kalın ve kompakt yapıda film oluşmuş, elektroaktiviteye olan direnç artmıştır. Yüksek potansiyel tarama hızında ise polimer film yüzeyde oluşmuş, film miktarı azaldığından polimere ait pik akımları da azalmıştır. Polimer filmin elektro aktivitesinin en yüksek olduğu potansiyel tarama hızının 50 mV/s olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.16. Metilenklorür ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı potansiyel tarama hızlarının 0,1 M TBAPF/metilenklorür cevap çözeltisinde karşılaştırılması

6.2.2.3. Döngü sayısının incelenmesi

Polimerizasyon için seçilen -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında döngü sayısının elektropolimerizasyona etkisi incelenmiştir. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri ve 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamında 50 mV/s tarama hızında -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında Şekil 6.17.'de gösterildiği gibi 5, 15 ve 25 döngü uygulanan polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. 2. döngüden sonra cevap voltomogramında gözlenen pik akımlarının azalma olmuştur. İndirgenme ve yükseltgenme maksimum pik akımının gözlemlendiği 15 döngü elektropolimerizasyon için uygun olduğu belirlenmiştir. Döngü sayısının artması sonucu kalın ve kompakt yapıda polimer film oluşmuş, polimere ait pik akımı artmıştır. Düşük döngü sayıları çalışıldığında ise ince yapılı polimer film oluşmuş, polimere ait pik akımı azalmıştır. 15 döngüde film kalınlığı oldukça ince olduğundan 25 döngü elektropolimerizasyon döngü sayısı olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.17. Metilenklorür ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine uygulanan farklı döngü sayılarının 0,1 M TBAPF/metilenklorür cevap çözeltisinde karşılaştırılması

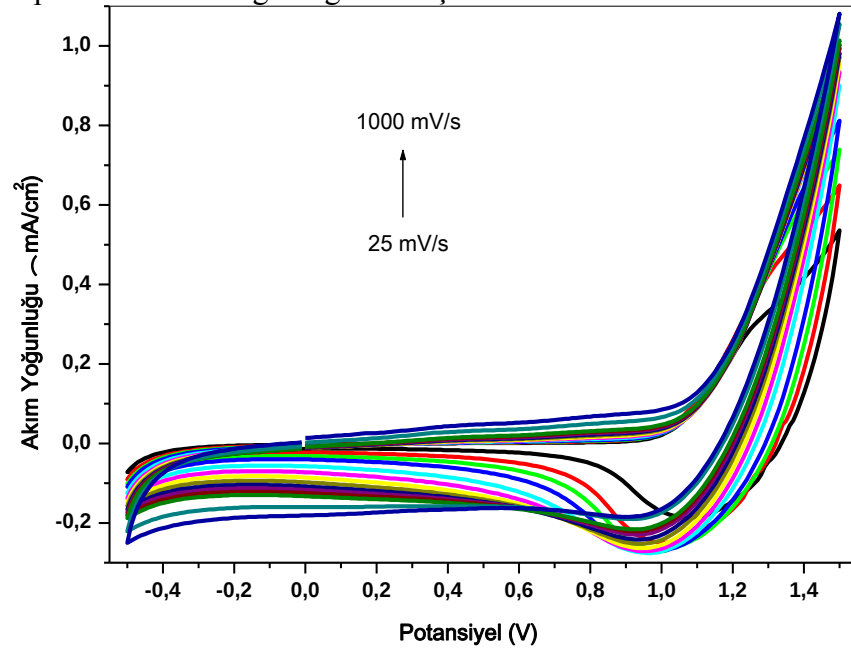
-0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamında 25 döngü ve 50 mV/s tarama hızında 2 mM monomer derişiminin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. ITO elektrot yüzeyinde

siyaha yakın renkte polimer filmi oluşmuş, optokimyasal çalışmaları etkileyeceğinden farklı derişimler çalışılmamıştır.

Yapılan deneyler sonucunda; 2 mM monomer derişiminde gerçekleştirilen polimerizasyonların optimum potansiyel tarama aralığı -0,7 V ile +1,5 V, potansiyel tarama hızı 50 mV/s ve döngü sayısı 25 olarak belirlenmiştir.

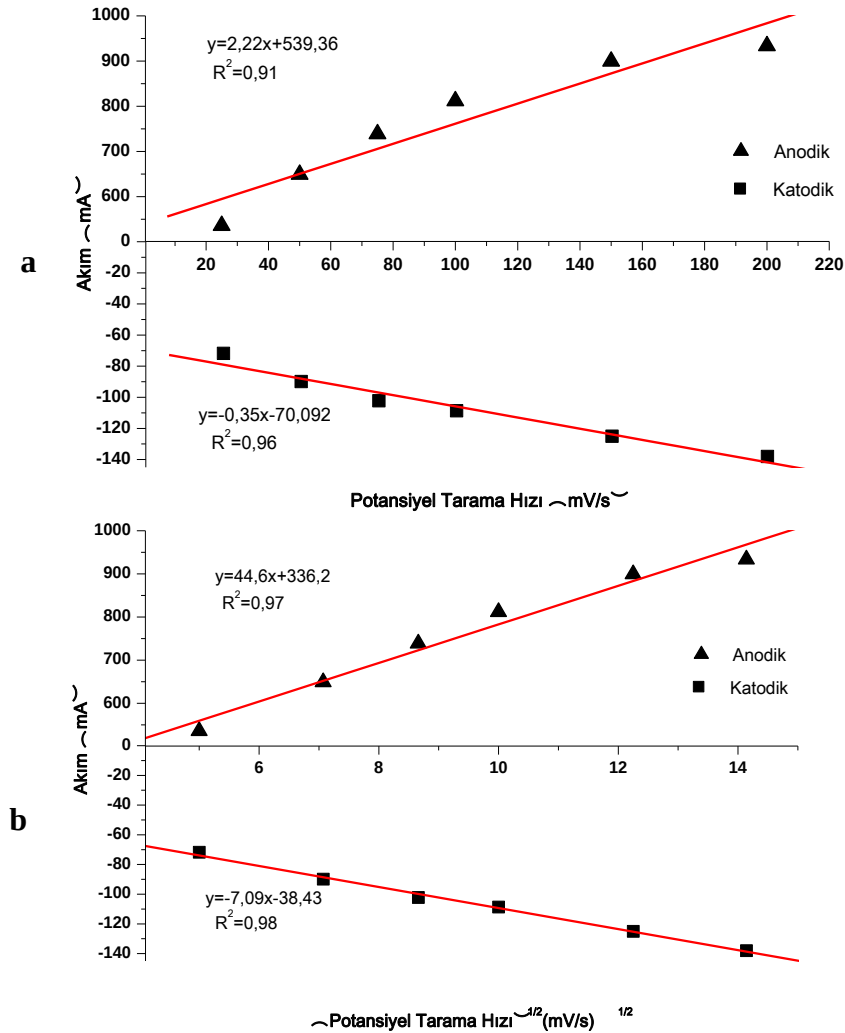
6.2.2.4. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi

Polimerin sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan potansiyel tarama aralığı +1,5 V ile -0,7 V, döngü sayısı 25’de sabit tutularak metilenklorür ortamında kaplama yapılmış ve bu kaplamanın metilenklorür boş çözeltideki cevabına değişik potansiyel tarama hızlarında bakılmıştır. Polimerin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü ya da adsorpsiyon kontrollü olarak mı tutunduğunu görmek amacıyla Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine uygulanan potansiyel tarama hızının katodik ve anodik pik akım şiddetleri ile değişimi incelenmiştir. Boş cevap çözeltisinde elde edilen voltomogramların 2. döngüleri Şekil 6.18’de karşılaştırılmıştır. Polimere uygulanan potansiyel tarama hızları arttıkça, anodik ve katodik pik akım şiddetlerinde de artış meydana gelmiştir. Grafiklerde gözlenen veriler ölçülen pik akımlarının polimere ait olduğunu göstermiştir.



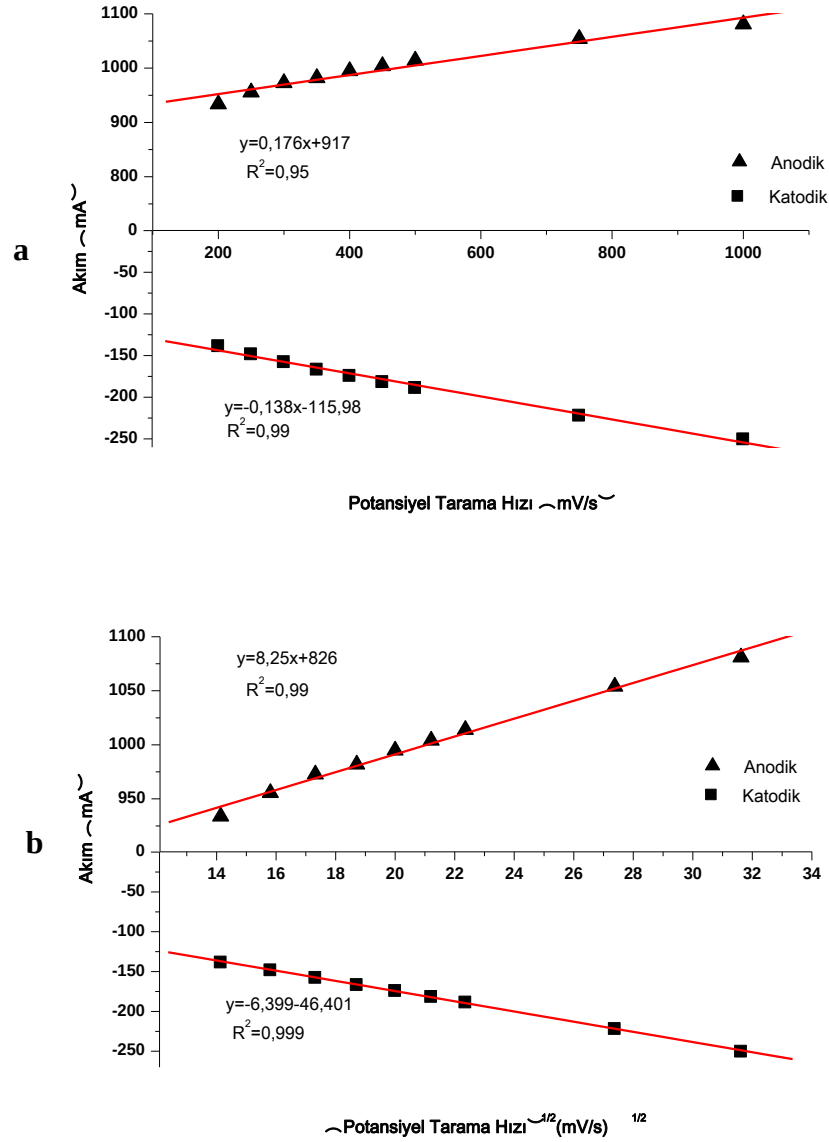
Şekil 6.18. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] kaplı elektrotların 0,1 M TBAPF/asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilen voltomogram

Şekil 6.19'da 25-200 mV/s düşük potansiyel tarama aralıklarında polimere ait pik akımının potansiyel tarama hızı ve potansiyel tarama hızının kareköküyle değişimi incelenmiştir. Düşük potansiyel tarama hızlarında; polimerin yükseltgenmesiyle birlikte negatif yüklü iyonlar polimer içerisine diffüzlenererek polimerin şişmesine sebep olmuştur. İndirgenme sırasında ise polimer içerisindeki iyonlar polimer dışına diffüzlenererek polimerin eski haline dönmesini sağlamıştır. Şekil 6.18.b'de potansiyel tarama hızının kareköküne karşı polimere ait akım grafiğinin lineer olması, polimerin elektroaktivitesinin düşük potansiyel tarama hızlarında diffüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 6.19. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antraknon] polimer filmine ait pik akımlarının **a)** 25 mV/s-200 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, **b)** potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği

Şekil 6.20’de gösterilen grafiklerde ise 200-1000 mV/s yüksek potansiyel tarama hızlarında da potansiyel tarama hızının karekökünün polimere ait pik akımına karşı çizildiği grafiğin lineer olduğu görülmüştür. Metilenklorür ortamında incelenen polimer filmin elektroaktivitesinin düşük ve yüksek potansiyel tarama hızlarında difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

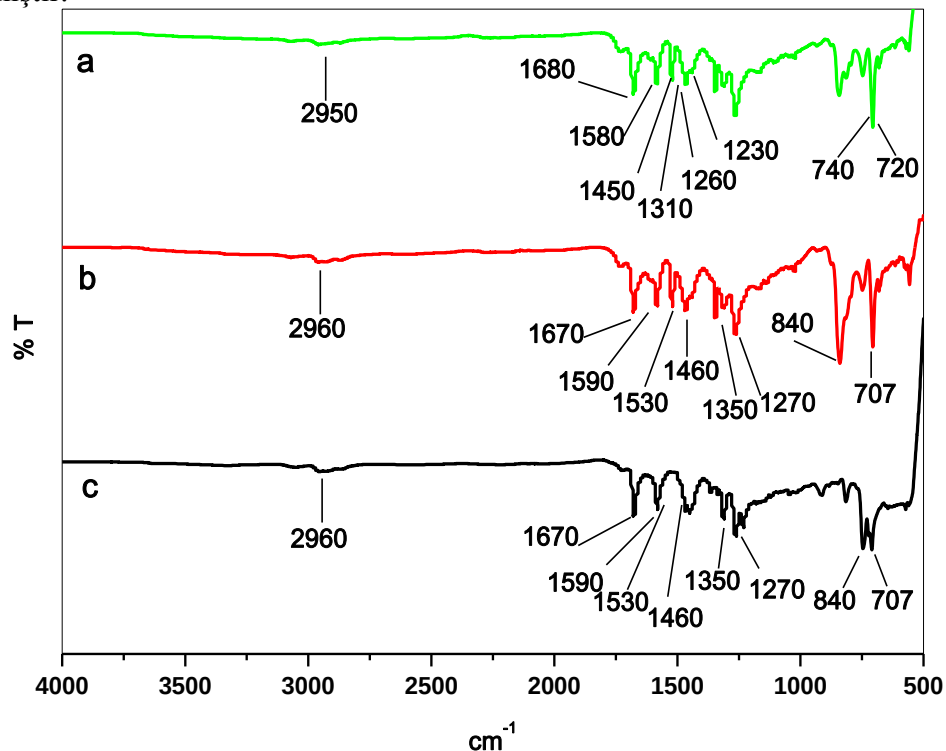


Şekil 6.20. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] polimer filmine ait pik akımlarının **a)** 200 mV/s-1000 mV/s potansiyel tarama hızına karşı, **b)** potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişim grafiği

6.3. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinin] Polimerinin Karakterizasyonu

6.3.1. Polimer filmlerin FTIR spektrumlarının incelenmesi

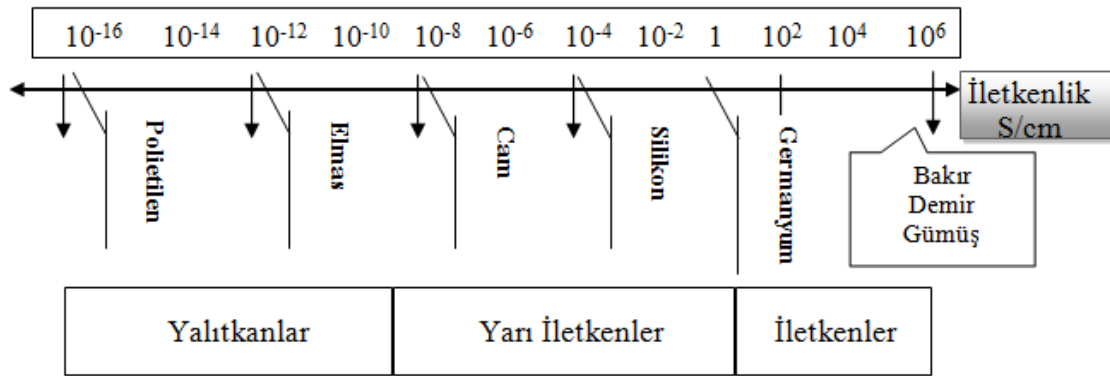
Nitrobenzen ve metilenklorür ortamlarında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] polimerlerinin yapısal karakterizasyonu literatürden yararlanılarak ve monomere ait FTIR spektrumuyla karşılaştırılarak yapılmıştır. Şekil 6.18.'de monomere ait 2950 cm^{-1} dalga boyundaki 1,5-süstitüte pirol aromatik yapısındaki $=\text{C-H}$ piki nitrobenzen ve metilenklorür ortamlarında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] polimerine ait spektrumda 2960 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. Polimerizasyon sonrası 1680 , 1580 ve 1450 cm^{-1} dalga boyundaki piklerin şiddeti azalmış ve sırasıyla nitrobenzen ortamında 1670 , 1590 , 1520 , 1460 cm^{-1} dalga boyuna, metilenklorür ortamında 1670 , 1590 , 1530 , 1460 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. DMF'ye ait pikler; nitrobenzen ortamında 1350 ve 1270 cm^{-1} dalga boyuna metilenklorür ortamında 1360 ve 1270 cm^{-1} dalga boyuna kaymış, C-O pikinin şiddeti azalmış ve pik yayvanlaşmıştır. C-H bağlarına ait pikler 836 ve 708 cm^{-1} dalga boyuna kaymış ve şiddeti artmıştır. Yapıdaki fonksiyonel gruplara ait piklerin farklı dalga boylarına kayması ve piklerin birleşerek yayvanlaşması polimerizasyonun gerçekleştiğini kanıtlanmıştır.



Şekil 6.21. a) 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomeri ile b) nitrobenzen, c) metilenklorür ortamlarında polimerleştirilen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] polimerlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

6.3.2. Polimer filmlerin iletkenlik değerlerinin ölçümü

Polimer filmin iletkenliği, Four Point Probe Measuring System Entek (FPP-460 model) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. ITO elektrotların kalınlıkları mikrometre yardımıyla ölçülerek dört nokta iletkenlik cihazına kaydedilmiştir. İletkenlik değerleri, ITO elektrot üzerinde iki farklı ortamda sentezlenen polimer filmlerin yüzeyinden Pt elektrotlar kullanılarak ölçülmüştür. İletkenlik değerleri polimer filmin üç noktasından alınan ölçümlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filminin iletkenliği literatür ile kıyaslandığında elde edilen polimer filmin iletkenliği yüksek polimer olarak değerlendirilebilir (Tarkuc ve ark., 2006; Arslan ve ark., 2007). Çizelge 6.1.'de iki farklı ortamda sentezlenen polimer filmin iletkenlik değerleri gösterilmiştir.



Şekil 6.22. Değişik maddelerin iletkenlik değerleri (Saçak, 2012)

Çizelge 6.1. Nitrobenzen ve metilenklorür ortamlarında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin ölçülen iletkenlik değerleri

Polimerizasyon Ortamı	İletkenlik Değeri (S/cm)
Nitrobenzen	$1,83 \times 10^{-3}$
Metilenklorür	$5,18 \times 10^{-3}$

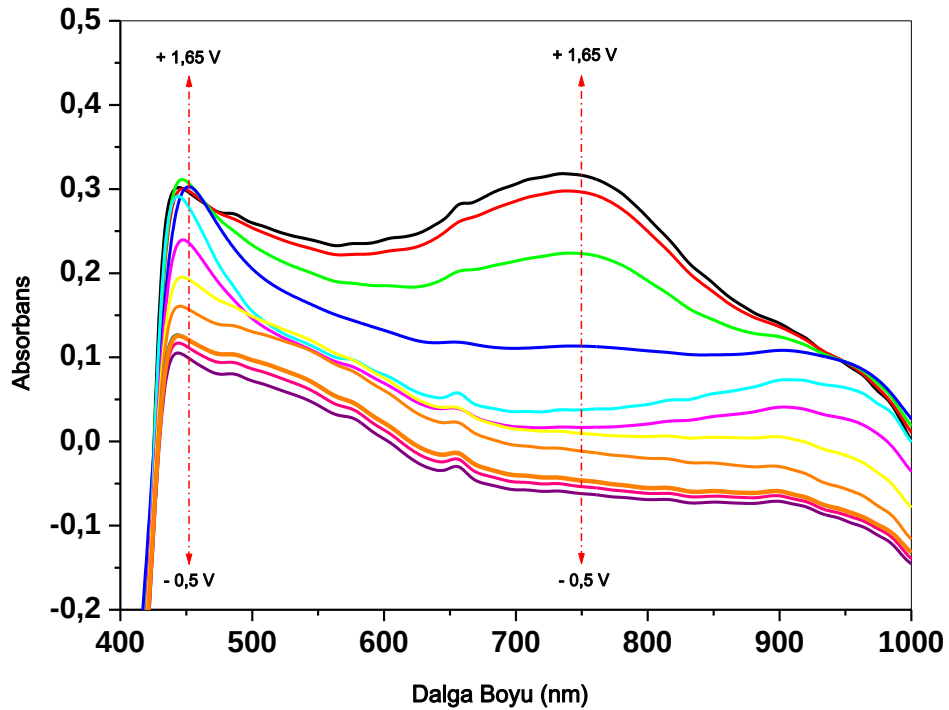
6.3.3. Polimer filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin redoks anahtarlama halleri arasında optik özelliklerinde meydana gelen değişimi incelemek amacıyla spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Polimer film; -0,7 V ve +1,5 V

potansiyel aralığında 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında ITO elektrot yüzeyinde potansiyodinamik yöntemle elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir.

Spektroelektrokimyasal çalışmaların ilki, monomer barındırmayan 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında kuartz küvet içerisinde gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile polimer filmin redoks halleri arasında belirlenen sabit potansiyel değerlerinde elektroliz yapılmıştır. -0,5 V'tan başlayarak +1,65 V'a kadar artan potansiyel değerleri uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 6.23.'de gösterildiği gibi kaydedilmiştir.

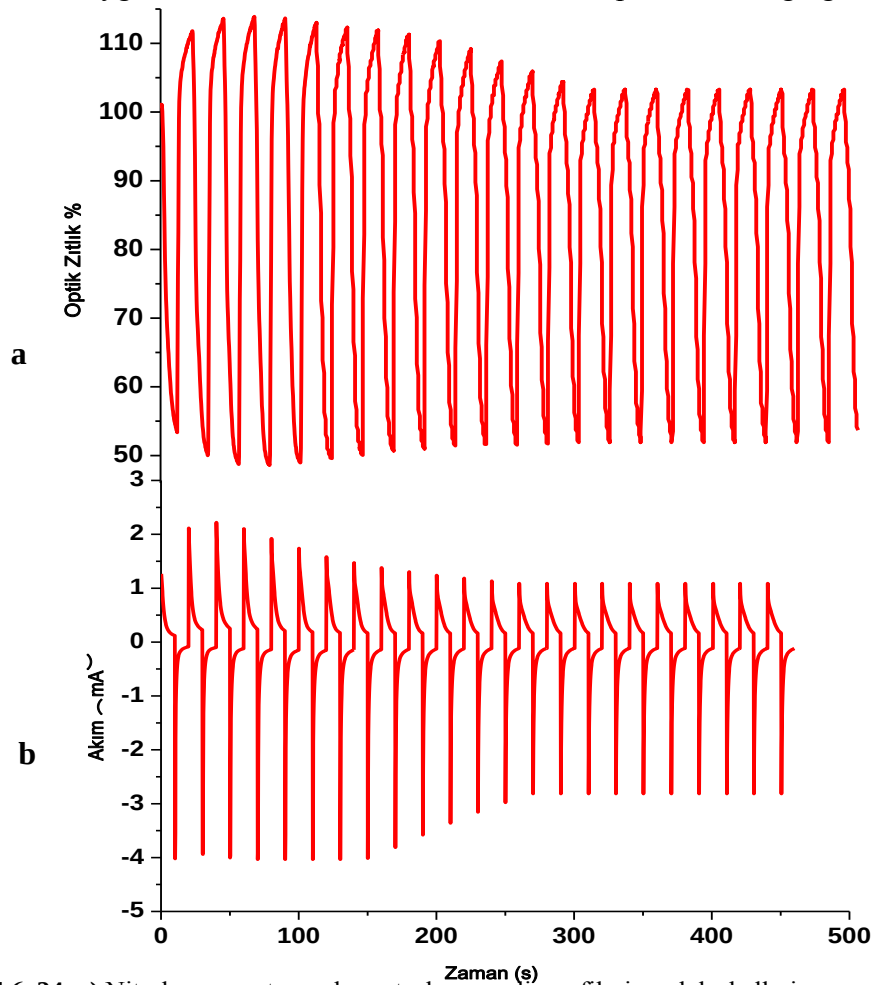
UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde; elektrota farklı potansiyel değerleri uygulandığında, polimerin 430 ve 750 nm maksimum dalga boyuna sahip absorpsiyon bantlarının şiddetlerinde düzenli ve tersinir artış olduğu görülmüştür. Ayrıca +1,5 V ve daha yüksek potansiyel değerleri uygulandığında ise π - π^* geçişlerinden kaynaklanan 600-900 nm aralığında yayvan bir absorpsiyon bandı meydana gelmiştir. Polimer filmin rengi negatif potansiyel değerlerinde ve nötr haldeyken koyu turuncu; +1,0 V ile +1,4 V aralığında yeşil, uygulanan potansiyel değeri arttırıldığında ise lacivert renk almıştır. Elde edilen bu elektrokromik filmin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerlerinde üç farklı renge sahip olduğu görülmüştür.



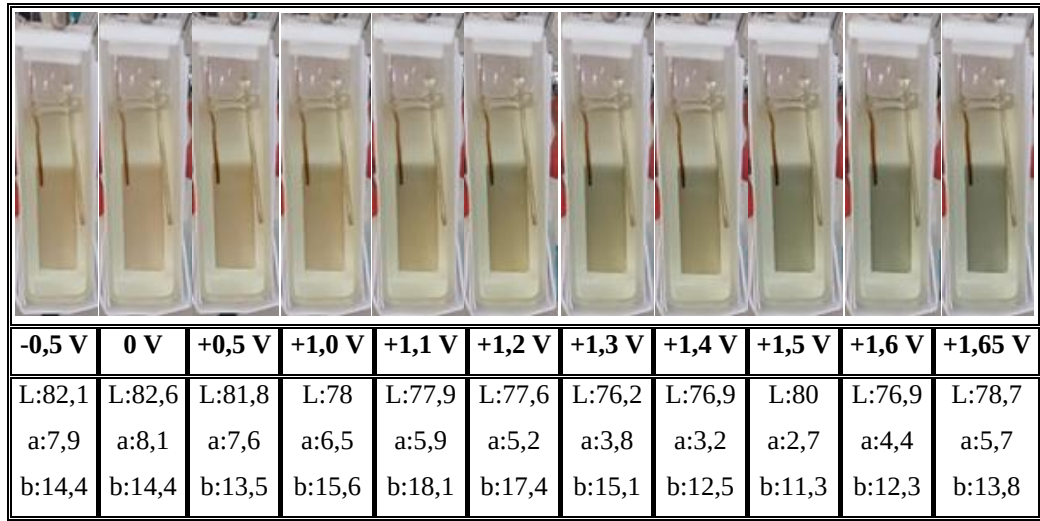
Şekil 6.23. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine 50 mV/s tarama hızı ile sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO elektroda kaplanan polimer filmin 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında -0,5 V'tan +1,65 V'a kadar artan potansiyel değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Belirlenen maksimum dalga boyunda; redoks halleri arasında anahtarlanan polimer filmin renk değişimi ve optik zıtlığı kronoamperometri ile UV görünür bölge spektrofotometri yöntemi eş zamanlı kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.23.'de maksimum dalga boyu olarak belirlenen 750 nm'de -0,5 V ve +1,65 V sabit potansiyel değerleri arasında 10 s boyunca uygulanan pulslar 40 kez tekrarlanarak tam dalga potansiyelinin oluşması sağlanmış ve zamanla değişen akım değerleri kaydedilmiştir. Şekil 6.24.a'da potansiyelin zamanla değişmesiyle elde edilen % optik zıtlık grafiği gösterilmiştir. Bu çalışmada ilk kez sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin elektrokromik uygulamalarda kullanılmasını sağlayacak önemli parametrelerden biri olan optik zıtlık değeri yaklaşık % 50 olarak bulunmuştur. Şekil 6.25.'de redoks halleri arasında anahtarlanan polimer filmin renk değişimini gösteren fotoğraflar ve renk değişimlerinin L,a,b değerleri verilmiştir.

Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimeri dar bir potansiyel aralığında üç farklı renge sahip olması ve yüksek optik zıtlık değerine sahip olmasında dolayı elektrokromik uygulamalarda kullanılabilecek üstün bir polimer olduğu görülmüştür.

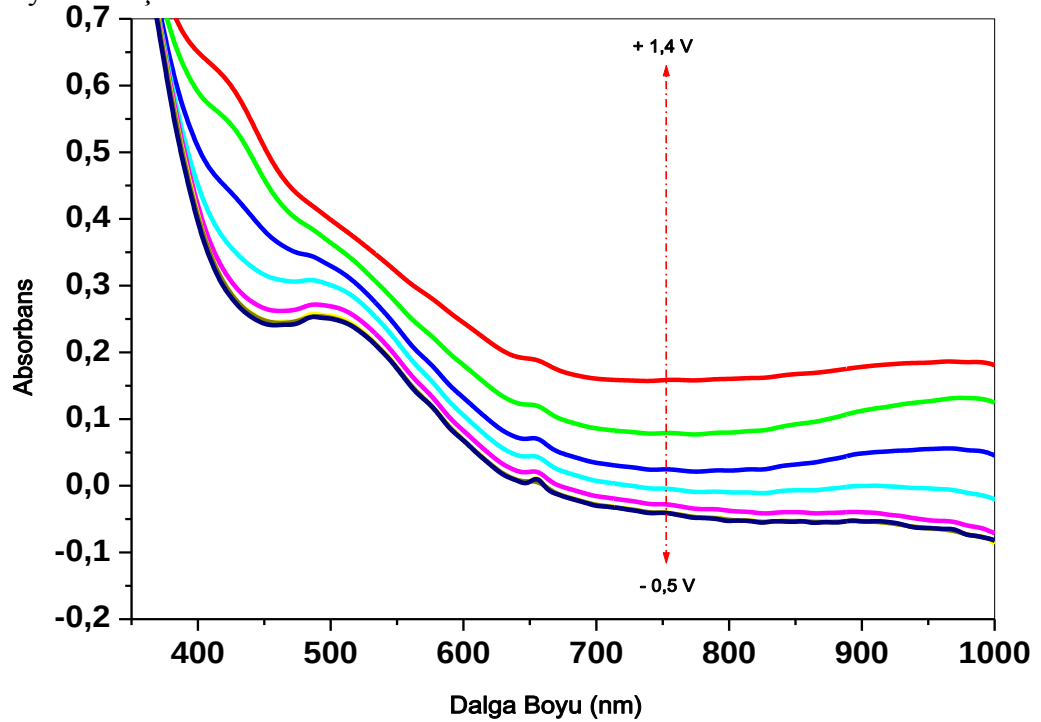


Şekil 6. 24. a) Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin redoks halleri arasında nitrobenzen ortamında % optik zıtlığı, b) nitrobenzen ortamında redoks halleri arasında cevap eğrileri



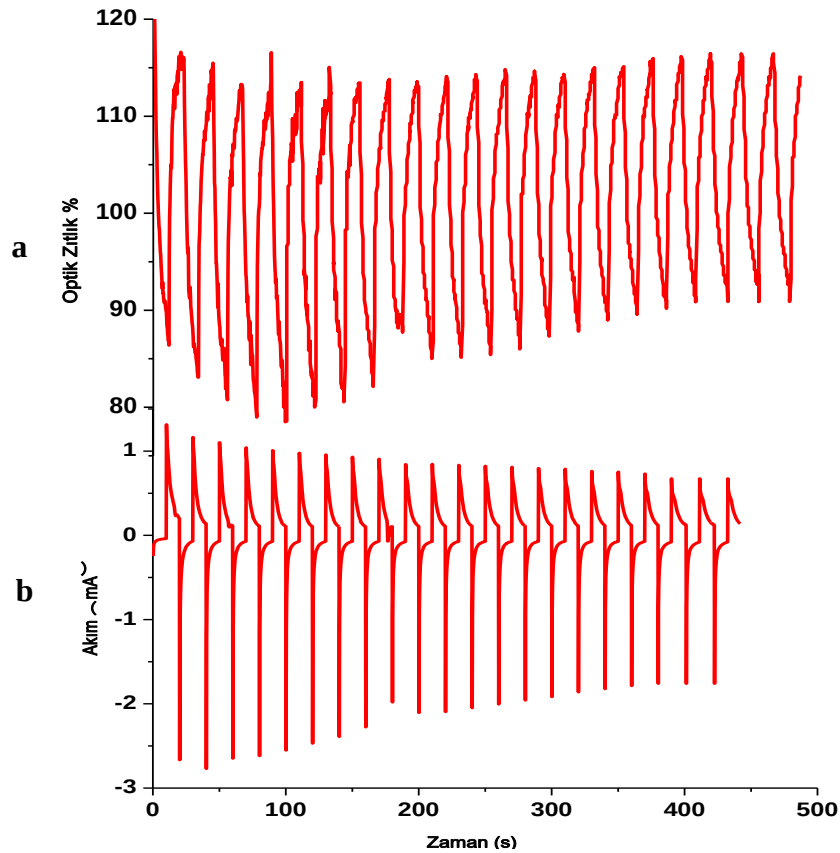
Şekil 6.25. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin nitrobenzen ortamında uygulanan farklı potansiyel değerlerinde gözlenen renk değişimi ve Lab değerleri

Nitrobenzen ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonun diğer spektroeletrokimyasal çalışması, monomer barındırmayan 0,1 M TBAPF/asetonitril destek elektrolit/çözücü ortamında kuartz küvet içerisinde incelenmiştir. Polimer filme, -0,5 V'tan başlayarak +1,4 V'a kadar artan potansiyel değerlerinde elektroliz uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 6.26.'de gösterildiği gibi kaydedilmiştir.



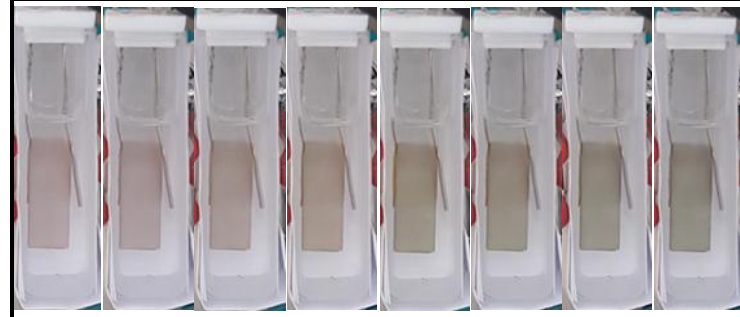
Şekil 6.26. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine 50 mV/s tarama hızı ile sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO elektroda kaplanan polimer filmin 0,1 M TBAPF/asetonitril ortamında -0,5 V'tan +1,5 V'a kadar artan potansiyel değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, elektrotta uygulanan farklı potansiyellerde düzenli ve tersinir absorpsiyon spektrumlarının üretilmesi görülmüştür. Absorbans bantları arasındaki farkın arttığı maksimum dalga boyu 750 nm olarak belirlenmiştir. Polimer filmin rengi negatif potansiyel değerlerinde ve nötr haldeyken koyu turuncu; +1,0 V ile +1,4 V aralığında yeşil renk almıştır. Elde edilen bu elektrokromik filmin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerlerinde iki farklı renge sahip olduğu görülmüştür. Maksimum dalga boyunda; polimer filmin redoks halleri arasındaki renk değişimi ve optik zıtlığı kronoamperometri ile UV görünür bölge spektrofotometri yöntemi eş zamanlı kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.26.'da maksimum dalga boyu olarak belirlenen 750 nm'de -0,5 V ve +1,4 V sabit potansiyel değerleri arasında 10 s boyunca uygulanan pulslar 40 kez tekrarlanarak tam dalga potansiyelinin oluşması sağlanmış ve zamanla değişen akım değerleri kaydedilmiştir. Şekil 6.27.a'da potansiyelin zamanla değişmesiyle elde edilen % optik zıtlık grafiği gösterilmiştir. Bu çalışmada ilk kez sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin optik zıtlık değeri yaklaşık % 20 olarak bulunmuştur.



Şekil 6. 27. a) Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin redoks halleri arasında asetonitril ortamında % optik zıtlığı, b) asetonitril ortamında redoks halleri arasında cevap eğrileri

Şekil 6.28.'de redoks halleri arasında anahtarlanan polimer filmin renk değişimini gösteren fotoğraflar ve renk değişimlerinin L,a,b değerleri verilmiştir.

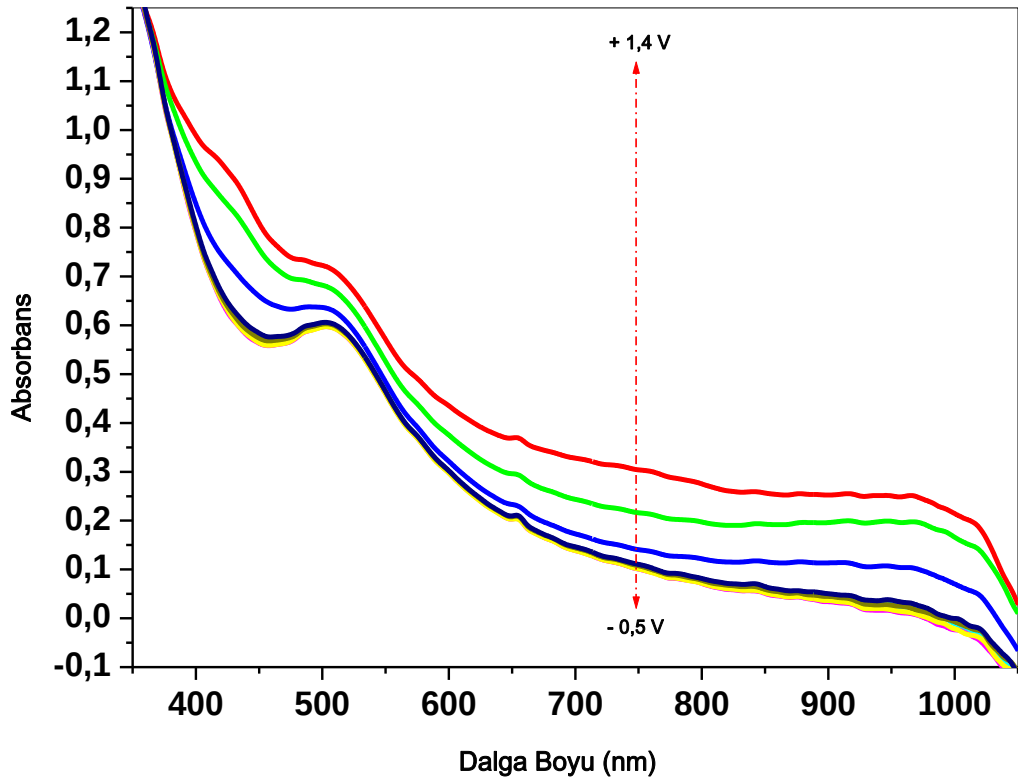


-0,5 V	0 V	+0,5 V	+1,0 V	+1,1 V	+1,2 V	+1,3 V	+1,4 V
L:92,5	L:92,8	L:93	L:93	L:92,5	L:91,8	L:90,8	L:89,5
a:10,6	a:10,4	a:10,6	a:10,6	a:11	a:11,1	a:11,4	a:11,4
b:1,5	b:1,5	b:1,5	b:1,6	b:1,7	b:3	b:3,3	b:3,5

Şekil 6.28. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin asetonitril ortamında uygulanan farklı potansiyel değerlerinde gözlenen renk değişimi ve Lab değerleri.

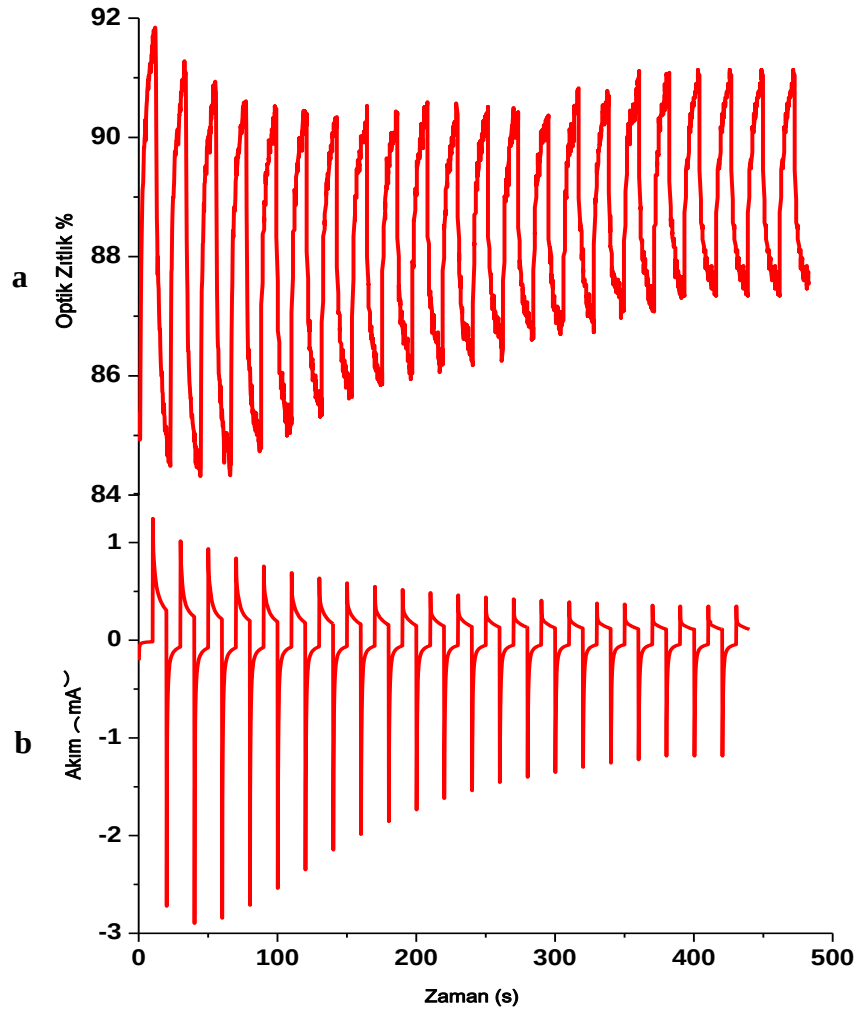
Spektroelektrokimyasal çalışmaların bir diğeri metilenklorür ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon] polimerinin redoks anahtarlama halleri arasında optik özelliklerinde meydana gelen değişimi incelemek amacıyla yapılmıştır. Polimer film; -0,7 V ve +1,5 V potansiyel aralığında 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamında ITO elektrot yüzeyinde potansiyodinamik yöntemle elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir.

Spektroelektrokimyasal çalışmalar, monomer barındırmayan 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamında kuartz küvet içerisinde gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak -0,5 V'tan +1,4 V'a kadar artan potansiyel değerlerinde elektroliz uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 6.29.'daki gibi kaydedilmiştir.

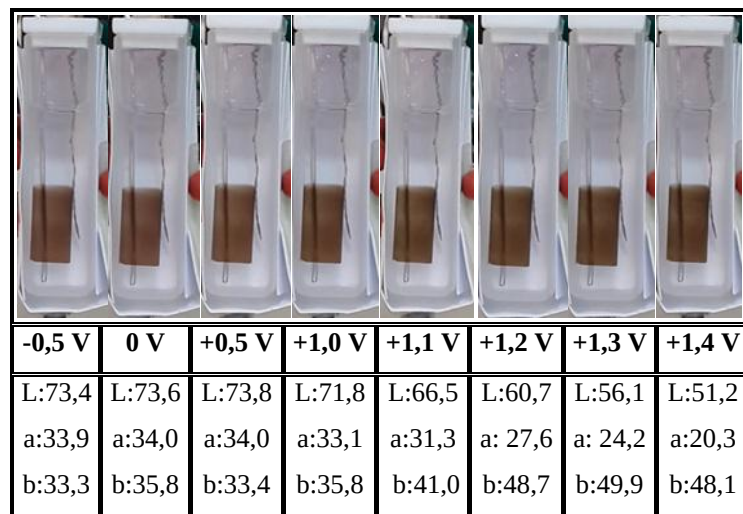


Şekil 6.29. 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerine 50 mV/s tarama hızı ile sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO elektroda kaplanan polimer filmin 0,1 M TBAPF/metilenklorür ortamında -0,5 V'tan +1,5 V'a kadar artan potansiyel değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde; elektrota farklı potansiyel değerleri uygulandıkça, polimerin 750 nm maksimum dalga boyuna sahip absorpsiyon bantlarının şiddetlerinde düzenli ve tersinir artmıştır. Kronoamperometri; -0,5 V ve +1,4 V sabit potansiyel değerleri arasında 10 s puls ile 40 kez tekrarlanarak uygulanmış ve zamanla değişen akım değerleri kaydedilmiştir. $\lambda_{\text{max}}=750$ nm'de polimer filmin optik zıtlığı Şekil 6.30.a'da gösterildiği gibi yaklaşık %10 olarak bulunmuştur. Polimer filmin rengi negatif potansiyel değerlerinde ve nötr haldeyken koyu kahverengi; +1,0 V ile +1,4 V aralığında yükseltgendiğinde ise siyaha yakın renk almıştır. Elde edilen bu elektrokromik filmin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerlerinde iki farklı renge sahip olduğu görülmüş, Şekil 2.31'de L, a, b değerlerinin değişimi verilmiştir.



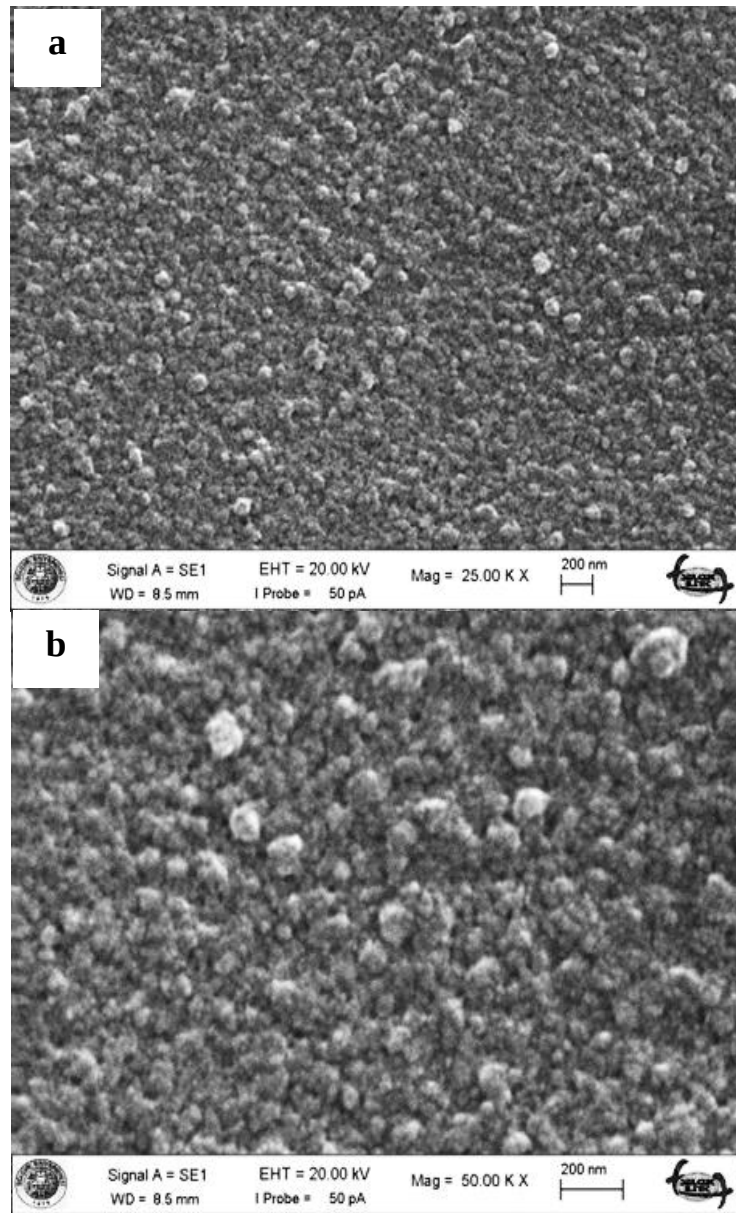
Şekil 6. 30. a) Metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmin redoks halleri arasında metilenklorür ortamında % optik zıtlığı, **b)** metilenklorür ortamında redoks halleri arasında cevap eğrileri



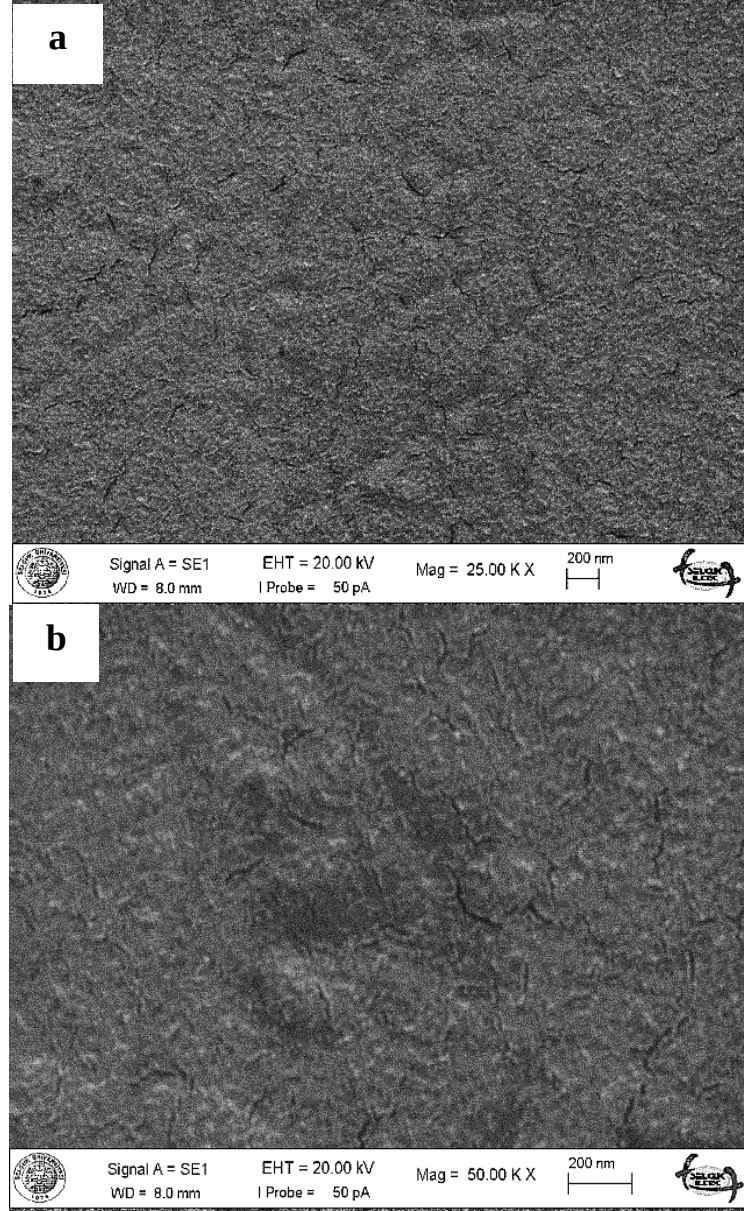
Şekil 6.31. Metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmin metilenklorür ortamında uygulanan farklı potansiyel değerlerinde gözlenen renk değişimi ve Lab değerleri.

6.3.4. Polimer filmlerin yüzey morfolojileri

Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait filmlerin morfolojik yapısı SEM yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Nitrobenzen ve metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmlerin SEM görüntüleri 25000 ve 50000 kat büyütülerek kaydedilmiştir. Şekil 6.28’de nitrobenzen ve Şekil 6.29’da metilenklorür ortamında sentezlenen polimere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde, homojen ve kompakt bir film oluştuğu görülmüştür. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi farklı ortamlarda üretilen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerlerinin morfolojik yapıları farklıdır.



Şekil 6.32. Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimere ait **a)** 25000 kat **b)** 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 6.33. Metilenklorür ortamlarında sentezlenen polimere ait **a)** 25000 kat **b)** 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

7. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada; yapısında pirol barındıran yeni bir monomer olan 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri sentezlenmiştir. İlk kez bu çalışmada sentezlenen monomerin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek, antrakinon grubu ilavesinin polimerin elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Monomerin yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve FTIR analizleriyle karakterize edilerek, sentezlenmesi planlanan 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerinin başarı ile sentezlendiği görülmüştür.

Elektrokimyasal polimerizasyon; 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ve 0,1 M TBAPF/metilenklorür destek elektrolit/çözücü ortamlarında üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İki farklı çözücü ortamı için sürekli potansiyel taraması uygulanarak ITO kaplı cam elektrot yüzeyinde poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmi elde edilmiş ve elektrokimyasal polimerizasyon için optimum koşulları belirleyecek çalışmalar yapılmıştır. Polimer filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu, FTIR spektroskopisi yöntemiyle; spektroeletrokimyasal karakterizasyonuysa UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve CV yöntemleri eş zamanlı kullanılarak incelenmiştir. Üretilen polimer filmleri morfolojik yapıları SEM yöntemiyle incelenmiş, iletkenlik değerleri dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

Nitrobenzen ortamında sentezlenen polimer filmin iletkenliği $1,83 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, metilenklorür ortamında sentezlenen polimer filmin iletkenliği ise $5,18 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen iletkenlik değerleri, literatürdeki elektrokromik polimer filmlerin iletkenlik değerleriyle karşılaştırıldığında yüksek iletkenlik değerlerine sahip bir polimer olarak değerlendirilebileceği görülmüştür. Elektrokromik özellikleri belirleyici önemli parametrelerden biri olan % optik zıtlık değerleri; $\lambda_{\text{max}}=750 \text{ nm}$ 'de nitrobenzen/nitrobenzen, nitrobenzen/asetonitril, metilenklorür/metilenklorür çözücü/monomersiz cevap çözeltisi ortamlarında sırasıyla yaklaşık % 50, % 20 ve % 10 belirlenmiştir. Polimer filmlerin redoks halleri arasında renk değişimlerinin oluşumu ise fotoğrafla görüntülenerek ve L, a ve b değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Elektrokromizm uygulamalarında üç farklı renk değişimine uğrayan nitrobenzen/nitrobenzen çözücü/monomersiz cevap çözeltisi ortamında incelenen

polimer filmin multi-kromik bir elektrokromik polimer olduğu ve elektrokromizm uygulamalarında kullanılabileceği görölmüştür.

Sonuç olarak, sürekli tekrarlanan yüksek döngülerde polimer filmlerin elektrokromik hafızası ve kararlılıkları iyi olduğu görölmüştür. İndirgenme ve yükseltgenme sırasında oluşan optik değışimleri gözlemlemek için 10 s'den az cevap süresine ihtiyaç duyulmuştur. Farklı ortamlarda polimerleştirilen ve incelenen polimer filmlerde en iyi optik zıtlık % 50 olarak nitrobenzen ortamı olarak belirlenmiştir. Antrakınon yapıların karakteristik özelliği sarıdan maviye renk skalasına yakın renkler görölmüştür. Sentezlenen Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakınon] polimeri redoks aktif olarak ve elektrokromizm uygulama alanlarında kullanılabilecek uygun bir polimer olduğu görölmüştür.

KAYNAKLAR

- Ak, M., Ak, M.S., Toppare, L., 2006, Electrochemical Properties of A New Star-Shaped Pyrrole Monomer and Its Electrochromic Applications, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 207, pp. 15:1351-1358.
- Allietta, N., Pansu, R., Bied-Charreton, C., Albin, V., Bedioui, F., Devynck, J., 1996, New Conducting Polymers: Preparation and Spectroscopic Properties Of Zinc-Porphyrin and Anthraquinone-coated Electrodes, *Synthetic Metals*, Vol. 81, pp. 205-210.
- Angelini, L.G., Pistelli, L., Belloni, P., Bertoli, A., Panconesi, S., 1997, *Rubia tictorum* A Source Of Natural Dyes: Agronomic Evaluation, Quantitative Analysis Of Alizarin and Industrial Assays, *Industrial Crops and Products*, Vol. 6, pp. 303-311.
- Argun. A.A., MacDiarmid, A.G., Reynolds, J.R., 2004, Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices, *Chem. Mater.*, Vol.16(23), pp. 4401-4412.
- Arslan, A., Türkarslan, Ö., Tanyeli, C., Akhmedov, İ.M., Toppare, L., 2007, Electrochromic Properties of A Soluble Conducting Polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole), *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 104, pp. 410-416.
- Ayad, M.M., Salahuddin, N., Shenashin, M.A., 2003, The Optimum HCl Concentration for The In Situ Polyaniline Film Formation, *Synthetic Metals*, Vol. 142, pp. 101-106.
- Aycan, Ş., 1994, Polarografik ve Voltametrik Teknikler, *Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 100-176.
- Badawy, W.A., İsmail, K.M., Medany, S.S., 2006, Optimization Of The Electropolymerization Of 1-amino-9,10-anthraquinone Conducting Films From Aqueous Media, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 6353-6360.
- Bagheri, H., Ayazi, Z., Naderi M., 2013, Conductive Polymer-Based Microextraction Methods: A Review, *Anal. Chimica A*, Vol. 767, pp. 1-13.
- Balcı, M., 2004, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, *ODTÜ Yayınları*, Ankara.
- Bamfield, P., Hutchings, M.G., 2010, Chromic Phenomena: Technological Applications Of Colour Chemistry, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, Vol. 2.
- Bard, J.A., Faulkner, R.L., 1980, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, *John Wiley Sons Inc*, Canada, pp. 377-380.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1990, Boyar Madde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, İstanbul, syf. 2115.

- Bernasik, A., Haberko, J., Włodarczyk-Miskiewicz J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., Rysz, J., 2005, Influence Of Humid Atmosphere On Phase Separation in Polyaniline-Polystyrene Thin Films. *Synthetic Metals*, Vol. 53, pp. 516-522.
- Beşergil, B., 2003, Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi Yayınları*, Ankara, syf.25.
- Borole, D.D., Kapadi, U.R., Kumbhar, D.G., Hundiware, D.G., 2005, Influence Of Organic and Inorganic Supporting Electrolytes On The Electrochemical Synthesis Of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer Thin Films, *Materials Letters*, Vol. 56, pp. 685-691.
- Borthakur, L.J., Sharma, S., Dolui, S.K., 2011, Studies on Ag/polypyrrole Composite Deposited On the Surface Of Styrene-methyl Acrylate Copolymer Microparticles and Their Electrical and Electrochemical Properties, *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 22, pp. 949-958.
- Boyd, R.W., Gehr, R.J., Fischer, G.L., Sipe, J.E., 1996, Nonlinear Optical Properties Of Nanocomposites Materials, *Pure Applied Optimsing*, Vol.5, pp. 505-512.
- Bruice, P.Y., 2003, Organic Chemistry, http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_14.html, ziyaret tarihi: 3 Ocak 2015.
- Brydson, J.A., 1999, Plastics Materials Sixth Edition, Butterworth Heinemann, Oxford.
- Cao, Y., Andreatte, A., Heeger, A.J., Smith, P., 1989, Influence Of Chemical Polymerization On The Properties Of Polyaniline, *Polymer*, Vol. 30, pp. 2305-2311.
- Chan, H.S.O., Ng, S.C., 1998, Progress in Polymer Science, *Chemical Reviews*, Vol. 23, pp. 1167
- Chandrasekhar, P. 1999, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications, , *Kluwer Academic Publishers*, London, Vol. 5.2, pp. 115.
- Chang, M., Wang, H.P., Wu, T., Sun I.W., 2014, Optical and Electrochromic Characterizations Of Four 2,5-Dithienylpyrrole-Based Conducting Polymer Films, *Electrochimica Acta*, Vol. 119, pp. 225-235.
- Cirpan, A., Ding, L., Karasz, F., 2005, Efficient Light Emitting Diodes From Polyfluorene Copolymer Blends, *Synth. Met.*, Vol. 150, pp. 195-198.
- Coelho, E.C.S., Nascimento, V.B., Ribeiro, A.S., Navarro, M., 2014, Electrochemical and Optical Properties Of New Electrochromic and Fluorescent Nitrobenzoyl Polypyrrole Derivatives, *Electrochimica Acta*, Vol. 123, pp. 441– 449.
- Çamurlu, P., Gültekin, C., Bicil, Z., 2012, Fast Switching, High Contrast Multichromic Polymers From Alkyl-Derivatized Dithienylpyrrole and 3,4-Ethylenedioxythiophene, *Electrochimica Acta*, Vol. 61, pp. 50-56.

- Diaz, A.F., Bargon, J., 1986, Electrochemical Synthesis Of Conducting Polymers. In: Skotheim TA (ed) Handbook Of Conducting Polymers, Vol. I. *Dekker M.*, New York, pp. 81–115.
- Djoughra, A.Q., Ouahab, A.L., 2014, Poly(pyrrole) Films Efficiently Electrodeposited Using New Monomers Derived From 3-Bromopropyl-N-pyrrol And Dihydroxyacetophenone - Electrocatalytic Reduction Ability Towards Bromocyclopentane, *Colloids and Surfaces A:Phisicochem. Eng. Aspects*, S0927-7757(14) 00086-7.
- Farchioni, R., Grosso, G., 2001, Organic Electronic Materials, *Springer-Verlag*, Berlin-Heidelberg, 3540667210.
- Feast, W.J., 1986, Synthesis Of Conducting Polymers In: Skotheim T.A. Handbook Of Conducting Polymers, *Dekker M.*, New York, Vol. I., pp. 1-43.
- Ferreira, J., Santos, M.J.L., Matos, R., Ferreira, O.p., Rubira, A.F., Girotto, E.M., 2006, Structural And Electrochromic Study Of Polypyyrole Synthesized With Azo and Anthraquinone Dyes, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 591, pp. 27-32.
- Fessenden, R. J., J. S., Marshall, W.L., 1990, *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Gordon, P.F., Gregory, P., 1983, Organic Chemistry In Color, *GDR Press*, Berlin, pp. 22-45,163- 173.
- Grabchev, I., Philipova, T., 2000, Photophysical and Photochemical Properties Of Some Triazine-stilbene Fluorescant Brighteners, *Dyes and Pigments*, Vol. 44(3), pp. 175-180.
- Graztl, M., Duan-Fu, H., Riley, M., Janata, J., 1990, *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, pp. 5973.
- Gündüz, T., 1999, İnrümental Analiz, *Gazi Kitapevi Yayınları*, Ankara, syf.552-560.
- Heeger, A.J., 2001, Semi Conducting and Metallic Polymers:The Fourth Generation Of Polymeric Materials, *Reviews Modern Physics*, Vol. 73,pp. 681.
- Hong, S.Y., Marnick, D.S., 1992, Understanding The Conformational Stability and Electronic Structures Of Modified Polymers Based on Polythiophene, *Macromolecules*, Vol. 25(18), pp. 4652-4657.
- Huang, Y.M., Zhou, F., Deng, Y., Zhai, B., 2008, Effects Of 9,10-Anthraquione-2sulfonic Acid Sodium On The Conductivity Of Polypyrrole, *Solid State Ionics*, Vol. 179, pp. 1305-1309.
- Hunger, K., 2003, Industrial Dyes-Chemistry, Properties and Applications, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, United States of America, Vol. 35-37, pp.178-205.

- Hwang, J., Son, J. I., Shim, Y. B., 2010, Electrochromic and Electrochemical Properties Of 3-Pyridinyland 1,10-Phenanthroline Bearing Poly(2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole) Derivatives, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 94, pp. 1286-1292.
- Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L., 1998, *Methods of Organic Chemistry*, Vol. E 9 d, New York, pp. 717-833.
- Inganäs, O., Johansson, T., Ghosh, S., 2001, Phase Engineering For Enhanced Electrochromism In Conjugated Polymers, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 2031-2034.
- Ivaschenko, A.V., 2002, Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display, *CRC Press*, Boca Raton, pp. 1-11.
- İkizler, A., 1996, Heterohalkalı Bileşikler, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları*, Trabzon, 117-158.
- Khan, M. S., Khan, Z. H., 2002, Electronic Absorption Spectra of Amino Substituted Anthraquinones and Their Interpretation Using The ZINDO/S and AM1 Methods, *Spectrochimica Acta*, Vol. 59, pp. 1409-1426.
- Koenig, J.L., 1999, Spectroscopy Of Polymers, *Elsevier Science Inc*, New York, pp. 96.
- Kumar, D., Sharma, R.C., 1998, Biomolecular Immobilization on Conducting Polymers For Biosensing Applications, *European Polymer Journal*, Vol. 34, pp. 1053.
- Laurent, H.B., Durr, H., 2001, Organic Photochromism, *IUPAC Technical Report*, Vol. 73, pp. 639-665.
- Lee, E.S., Tavit, A., 2007, Energy and Visual Confort Performance Of Electrochromic Windows With Overhangs, *Building and Environment*, Vol. 42, pp. 2439-2449.
- Li, H., Shi, G., Ye, W., Li, C. and Liang, Y., 1996, Polypyrrole-Carbon Fiber Composite Film Prepared By Chemical Oxidative Polymerization Of Pyrrole, *Journal Applied Polymer Science*, Vol. 64(11); pp. 2149-2154.
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2011, Photocatalytic and Microwave Absorbing Properties Of Polypyrrole/Fe-doped TiO₂ Composite By In situ Polymerization Method, *J. Alloys. Compd*, Vol. 509, pp.1953-1957.
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2013, Photocatalytic and Microwave Absorbing Properties Of Polypyrrole/Fe-doped TiO₂ Composite By In Situ Polymerization Method, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 1953-1957.
- Liu, Y.C., Huang, J.M., Tsai, C.E., Chuang, T.C. and Wang, C.C., 2004, Effect Of TiO₂ Nanoparticles On The Electropolymerization Of Polypyrrole, *Chemical Physics Letters*, Vol. 387, pp. 155-159.

- Liu, H., Zhang, G., Zhou, Y., Gao, M., Yang, F., 2013, One-Step Potentiodynamic Synthesis Of Poly(1,5- diaminoanthraquinone)/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid With Improved Electrocatalytic Activity, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 1, pp.13902.
- Luo, K., Guo, X., Shi, N., Sun, C., 2005, Synthesis and Characterization Of Core-Shell Nanocomposites Of Polyaniline and Carbon Black, *Synthetic Metals*, Vol. 151, pp. 293-296.
- Matsui, M., Sumiya, Y., Shibata, K., Muramatsu, H., 1997, Flourine-Containing Negative Dichroic 1,4 Bis(acylamino)anthraquinone Dyes, *Liquid Crystals*, Vol. 23, pp. 821- 832.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 1999, *Inorganic Chemistry 2nd ed.*, New Jersey.
- Milic, D., Dzolic, Z., Cametti, M., Prugovecki, B., Zinic, M., 2009, Supramolecular Architectures of Simple Aminoanthraquinones: Revised Structure Of 1-Aminoanthraquinone, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 920, pp. 178–182.
- Morales, G.M., Llusà, M., Miras, M.C., Barbera, C., 1997, Effects Of High Hydrochloric Acid Concentration On Aniline Chemical Polymerization, *Polymer*, Vol. 38(20), pp. 5247-5250.
- Mortimer, R., 1999, Organic Electrochromic Materials, *Electrochim. Acta*, Vol. 44(18), pp. 2971-2981.
- Mortimer, R.J., Dyer, A.L., Reynolds, J.R., 2006, Electrochromic Organic and Polymeric Materials For Display Applications, *Displays*, Vol. 27, pp. 2-18.
- Moteki, S., Sykes, A.G., 1998, Synthetic and Electrochemical Studies Of Anthraquinone-Substituted Poly(pyrrole) Films, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 447, pp. 91-95.
- Ohno, H., Yashizawa-Fujita, M., Mizumo, T., 2011, Electrochemical Aspects Of Ionic Liquids, Second Edition(ed. H. Ohno), *John Wiley Sons Inc*, New Jersey.
- Othmer, K., 1978, Anthraquinone, Encyclopedia Of Chemical Technology, *John Wiley Sons Inc*, Zurich, Vol. 2, pp. 701-750.
- Pan, W., Yang, S.L., Li, G., Jiang, J.M., 2005, Electrical and Structural Analysis Of Conductive Polyaniline/Polyacrylonitrile Composites, *European Polymer Journal*, Vol. 41, pp. 2127-2133.
- Paula, S., Domingo, H.V., Cesar, B., Maria, C.M., Artur, S.M., 2004, Effect Of Electrolyte On The Chemical Polymerization Of Aniline, *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 1445-1450.
- Pauw, J.L., 1958, A Method Of Measuring Specific Resistivity And Hall Effect Of Discs Of Arbitrary Shape, *Phillips Res Rep*, Vol. 13, pp. 1-9.

- Qurari, A., Aggoun, D., Ouhab, L., 2014, Poly(pyrrole) Films Efficiently Electrodeposited Using New Monomers Derived From 3-bromopropyl-N-pyrrole and ihydroxyacetophenone-Electrocatalytic reduction ability towards bromocyclopentane, *Colloids and Surfaces A*, S0927-7757(14)00086-7.
- Rahmanifar, M.S., Mousavi, M.F., Shamsipur M., Heli, H., 2005, A Study on Open Circuit Voltage Reduction As A Main Drawback Of Zn-Polyaniline Rechargeable Batteries, *Synthetic Metals*, Vol. 155, pp. 480-484.
- Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005, Interpenetrating Organic Conducting Polymer Composites Based On Polyaniline and Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) From Sequential Electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 585, pp.157-166.
- Rajapakse R.M.G., Krishantha, D.M.M., 2005, Mixed-Conducting Polyaniline-Fuller's Earth Nanocomposites Prepared By Stepwise Intercalation, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 2483-2490.
- Reddinger, J.I., Reynolds, J.R., 1999, Advances in Poymer Science, Vol. 45, pp. 59.
- Reynolds, J.R., Poropatic, P.A., Toyooka, R.L., 1987, Electrochemical Copolymerization Of Pyyrole with N-substituted Pyrroles. Effects Of Composition On Electrical Conductivity, *Macromolecules*, Vol. 20, pp. 958-961.
- Roncali, J., 1992, Synthetic Prencipler For Bandgap Control in Linear π -conjugated Systems, *Chemical Reviews*, Vol. 92, pp. 711.
- Rowley, N.M., Mortimer, R.J., 2002, New Electrochromic Materials, *Science Progress*, Vol. 85, pp. 243-262.
- Saçak, M., 2012, Polimer Kimyası, *Gazi Kitapevi Yayınları*, Ankara, syf. 437-447.
- Schanda, J., 2007, Colorimetry: Understanding The CIE System, *John Wiley Sons Inc*, New Jersey, pp. 25-400.
- Schmidt, C.E., Guimard, N.K., Gomez, N., 2007, Conducting Polymers in Biomedical Engineering, *Journal Of Progress in Polymer Science*, Vol. 32, pp. 876–921.
- Simionescu, C.I., Cianga, I., Ivanoiu, M., Airinei, A., Grigoras, M., Radu, I., 1999, Oxidative Polymerization of Some Monomers with Pyrrole Moities –an UV-vis Absorption Spectroscopy Study, *European Polymer Journal*, Vol. 35, pp. 1895-1905.
- Skompska, M., Chmielewski, M.J., Tarajko, A., 2007, Poly(1,8-diaminocarbazole)-A Novel Conducting Polymer For Sensor Applications, *Elektrochemiey Communucations*, Vol. 9, pp. 540-544.
- Sui, B., Fu, X., 2009, Novel Application 1-/2-Phenyl Substituted 9, 10-Anthraquinones In Solid Electrochromic Devices, *Journal Solid State Electrochemistry*, Vol. 13, pp. 1889-1895.

- Svensson, J.S.E.M., Granqvist, C.G., 1985, No Visible Electrochromism in Highquality-beam Evaporated $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films, *Applied Optics*, Vol. 24 (15), pp. 2284-2285.
- Syed A.A., Dinesan, M.K., 1991, Review: Polyaniline-A Novel Polymeric Material, *Talanta*, Vol. 38(8), pp. 815-837.
- Tarkuc, S., Sahmetlioglu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M., Toppare, L., 2007, Electrochromic Properties Of A Soluble Conducting Polymer Of 1-Benzyl-2,5-di(Thiophene-2-yl)-1H-Pyrrole, *Sensors and Actuators*, Vol. 121, pp. 622-628.
- Thompson, B.C., Schottland, P., Zong, K., Reeynolds, J.R., 2000, In Situ Colorimetric Analysis Of Electrochromic Polymers and Devices, *Chem. Mater.*, Vol. 12(6), pp. 1563-1571.
- Topart, P., Hourquebie, P., 1999, Infrared Switching Electroemissive Devices Based On Highly Conducting Polymers, *Thin Solid Films*, Vol. 352, pp. 243-248.
- Tourillon, G., 1986, Polythiophene and Its Derivatives. In: Skotheim TA Handbook Of Conducting Polymers, *Dekker M.*, New York, Vol. I. pp. 293-350.
- Tüzün, C., 2005, Organik Kimya, *Palme Yayınları*, Ankara, 503-505.
- Venkataraman, K., 1971, The Chemistry Of Synthetic Dyes, *Academic Press Inc.*, New York and London, Vol. 4.
- Wang, L., Li, X., Yang, Y., 2001, Preparation, Properties and Applications Of Polypyrrroles, *Rective&Functional Polymers*, Vol. 47, pp. 125-139.
- Wang, G., Fu X., Huang, J., Wu, L., Du, Q., 2010, Synthesis and Spectroelectrochemical Properties Of Two New Dithienylpyrroles Bearing Anthraquinone Units and Their Polymer Films, *Electrochimica Acta*, Vol. 55., pp. 6933-6940.
- Wang, B., Zhao, J., Cui, C., Wang, M., Wang, Z., He, Q., 2012, Electrochemical Synthesis, Characterization and Electrochromic Properties Of A Copolymer Based On 1,4-Bis(2-thienyl)naphthalene and Pyrene, *Optical Materials*, Vol. 34, pp. 1095-1101.
- Wang, S., Todd, E.K., Birau, M., Zhang, J., Wan, X., Wang, Z.Y., 2005, Near-Infrared Electrochromism in Electroactive Pentacenediquinone-Containing Poly(aryl ether)s, *Chem. Mater.*, Vol. 17, pp. 6388-6394.
- Witker, D., Reynolds, J.R., 2005, Soluble Variable Color Carbazole-containing Electrochromic Polymers, *Macromolecules*, Vol. 383, pp. 7636.
- Wong, J., 2006, Analytical Chemistry Third Edition, Wiley, New Jersey.

- Yang, J., Dass, A., Rawashdeh, A.M., Sotiriou-Leventis, C., Panzner, M.J., Tyson, D.S., Kinder, J.D., Leventis, N., 2004, Arylethynyl Substituted 9,10-Anthraquinones: Tunable Stokes Shifts by Substitution and Solvent Polarity, *Chem. Mater.*, Vol. 16, pp. 3457-3468.
- Zhang, C., Li, Q., Li, J., 2010, Synthesis and Characterization Of Polypyrrole/TiO₂ Composite By In Situ Polymerization Method, *Synth. Met.*, Vol. 160, pp.1699-1703.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sultan Şule DOĞU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Karabük 03.05.1990
Telefon : 05302077218
Faks :
e-mail : sultansuledogu@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: 75. Yıl Anadolu Lisesi, Karabük	2008
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Konya	2012
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Konya	2015
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Yeni Bir Elektrokromik Polimer: Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon], 2015, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknik Dergisi (Basım aşamasında)